

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique des matériaux

Par

Ziouche Khira

Sur le thème

*Étude de comportement demi-métallique du composé binaire SrTe Co Dopé par le manganèse (Mn) et le chrome (Cr)*

Soutenu le : 12 /07/2021 devant le jury composé de :

Mr. El keurti Mohamed	Pr	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
Mr. Berber Mohamed	MCA	Centre Universitaire El Bayadh	Encadreur
Mr. Boudali Abdelkader	Pr	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Co-encadreur
Mr. Zemouli Mustapha	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur

Année Universitaire 2020 – 2021





## *Dédicace*

*A ma mère, qui depuis ma naissance, n'a cessé de me bercer avec des bons conseils et sans doute celle qui me réconforte et m'encourage dans les moments les plus difficiles de ma scolarité.*

*A mon père, celui qui ne se lassait jamais pour aménager tous ses efforts pour que je sois quelqu'un de bien dans la vie. Pour lui, l'instruction est le socle fondamental de ses enfants.*

*A mon cher frère, qui, par son soutien moral et encouragement, multipliait mes efforts, pour pouvoir réaliser parfois l'impossible.*

*A mes amis, aussi à tous ceux qui m'ont soutenue par leurs orientations, leurs conseils durant la réalisation de ce travail. Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, et de réussite*



## *Remerciements*

*Nous devons remercier Allah tout puissant de nous avoir donné la force et le courage d'établir ce modeste travail.*

*Que monsieur Berber Mohamed notre encadreur, soit assuré de notre profonde reconnaissance pour avoir accepté de diriger notre travail, pour son aide permanent sur tous les plans, en particulier sa disponibilité malgré ses occupations et de nous avoir fait confiance tout au long de nos travaux.*

*Un grand remerciement va aux membres du jury qui nous feront honneur d'examiner ce modeste travail. Nous tenons à exprimer notre gratitude à tous les enseignants, pour avoir suivi notre travail avec intérêt constant et pour leurs précieux conseils.*

*Nos remerciements vont également à tous nos collègues et à toute personne qui a contribué à la réalisation de ce modeste travail.*



في هذه المخطوطة تمت دراسة الخصائص الهيكلية والالكترونية والمغناطيسية لاشباه الموصلات المغناطيسية .

للتنبؤ بهذه الخصائص المختلفة أجرينا المحاكاة من خلال تطبيق أساليب ab-ination على أساس نظرية الكثافة الوظيفية DFT باستخدام تقريب التدرج المعمم (GGA) كما اقترح بيرديو-بورك-إرنزه لمعالجة مصطلح التبادل والارتباط، الذي تم تنفيذه في تطبيق wien2k وبرنامج Runwien و Gibbs لتحديد الخصائص الالكترونية والمغناطيسية. وهذا يسمح لنا لحساب ثابت الشبكة البلورية ( $a_0$ ) معامل الانضغاط (B) ومشتقته ( $B'$ ) من دراسة الخصائص المرورية، موادنا مستقرة، متباين الخواص وتصنف كمواد صلبة، بنية النطاق الالكتروني وكثافة مستويات الطاقة لكلا الاتجاهين الغزل، أظهرت النتائج أن معظم المواد لدينا تظهر سلوك نصف المعدنية المغناطيسية مع الاستقطاب الالكتروني الذي يصل 100% على مستوى فيرمي .

اذن من هذه النتائج نستخلص ان مركباتنا مرشحين جديدين للاستخدام في مجال السبين الالكتروني في المستقبل.

#### الكلمات المفتاحية :

LAPW - FP - GGA - المغناطيسي - النصف المعدني

#### Rèsume:

Dans ce manuscrit, les propriétés structurelles, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques sont étudiées.

Pour prédire ces différentes propriétés nous avons effectué des simulations en appliquant des méthodes d'ab-ination Basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA .).

Purdue-Burke-Ernze a également proposé de traiter le terme échange et corrélation, qui a été implémenté dans les logiciels wien2k, Runwien et Gibbs pour déterminer les propriétés électroniques et magnétiques. Cela nous permet atteint de calculer la constante du réseau cristallin ( $a_0$ ) et sa dérivée ( $B'$ ) à partir de l'étude des propriétés élastiques. Nos matériaux sont stables, anisotropes et classés comme matériaux solides, structure de bande électronique et densité de niveaux d'énergie pour les deux sens de rotation. Les résultats ont montré que la plupart de nos matériaux présentent un comportement ferromagnétique avec une polarisation électronique qui 100%. Au niveau de Fermé.

donc, à partir de ces résultats, nous concluons que nos composés sont de nouveaux candidats pour une utilisation future dans le domaine du spin électronique.

#### les mots clés :

GGA - FP - LAPW - Magnétique - Semi-métallique

### Summary:

In this manuscript, the structural, electronic and magnetic properties of magnetic semiconductors are studied.

To predict these different properties we performed simulations by applying ab-initio methods Based on density functional theory (DFT) using generalized gradient approximation (GGA ).

Purdue-Burke-Ernze also proposed to treat the term exchange and correlation, which was implemented in wien2k, Runwien and Gibbs software to determine electronic and magnetic properties. This allows us to calculate the crystal lattice constant ( $a_0$ ) and its derivative ( $B'$ ) from the study of elastic properties. Our materials are stable, anisotropic and classified as solid materials, electronic band structure and energy levels density for both spinning directions. The results showed that most of our materials exhibit ferromagnetic behavior with electronic polarization

At the Fermi level. that reaches 100%  
So, from these results, we conclude that our compounds are new candidates for use in the field of electronic spin in the future.

#### **key words :**

GGA - FP - LAPW - Magnetic - Semi-metallic

## Tableau de matière

Dédicace	I
Liste de figure :	VIII
Liste de tableau :	IX
Introduction générale :	1
Références	3
Chapitre I : Semi-conducteurs Magnétiques Dilués	4
I-1/Introduction :	4
I-2/ Les principaux axes de la spintronique :	4
I-3/La magnétorésistance géante et les têtes de lecture pour disques durs:	5
I-4/ La magnétorésistance tunnel et les mémoires magnétiques à accès aléatoire:	6
I-5/L'injection de spin et les composants actifs:	7
I-6/Les semi-conducteurs magnétiques et l'intégration ultime:	8
I-7/Les semiconducteurs binaires:	8
I-7.1 Les semiconducteurs II-VI	9
Structure électronique :	10
I-7.2 Les semiconducteurs III-V :	10
Structure cristalline :	11
Structure électronique :	11
I-8/Les semiconducteurs magnétique dilués :	11
I-8.1.Introduction :	11
I-8.2 Définition:	12
I-8.3 Classification des semiconducteurs magnétique dilués :	12
Les DMS IV (semiconducteurs de base de l'électronique):	13
Les DMS à base des semiconducteurs IV-VI :	13
Les DMS à base des semiconducteurs III-V :	14
DMS à base des semiconducteurs II-VI:	14
La famille de semiconducteurs magnétiques a base des chalcopyrites :	14
Avantage des DMS à base des semiconducteurs III-V et II-V :	15
I-8.4 Semiconducteurs et impuretés magnétiques:	15
Les métaux de transitions:	15
électron 3d :	16
Semiconducteurs à base de chrome :	16
Semiconducteurs à base de fer :	17
Semiconducteurs à base de cobalt :	17





Semiconducteurs à base de vanadium ou de nickel :	17
Semiconducteurs à base de manganèse :	17
I-9/Les interactions magnétiques :	18
I-9.1 Interaction entre porteurs localisés et délocalisés :	19
I-9.2 Interactions entre ions magnétiques :	20
Le super-échange :	20
Le double échange :	20
Le mécanisme RKKY :	22
Référence:	23
Chapitre II : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT	26
II-1 Introduction :	26
II-2 Méthode du Premier principe (ab initio) :	27
II-3-1 Résolution de l'équation de Schrödinger :	27
II-3-2 Approximation de Born-Oppenheimer 1927 :	28
II-4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :	29
II-4-1 Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964) :	29
II-4-2 Approche de Kohn-Sham (1965) :	30
II-4-3 Le potentiel d'échange et corrélation $V_{xc}(r)$ :	31
II-4-3-a Approximation de la Densité Locale (LDA):	31
II-4-3-b L'approximation de la densité de spin locale (LSDA) :	32
II-4-3-c Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :	33
II-4-3-d L'approximation Engel-Vosko (EV-GGA) :	33
II-4-3- Potentiel de Becke Johnson modifié (mBJ) :	34
II-4-4 Résolution des équations de Kohn et Sham :	34
Reference :	36
Chapitre III : Méthode des ondes planes augmentées linéarisées	38
III.1. Introduction :	38
III.2.1. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total (FP-LAPW):	38
III.2.2.1 Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)	39
III.2.2.1.1 Historique de la Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW) :	39
III.2.2.1.2. Principe de la Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW) :	39
III.2.3. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW)	42
III.2.4. Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW :	43
2.5. Développement en orbitales locales	44
III.2.5.1. Méthode LAPW+LO :	44
III.2.5.2. Méthode APW+lo :	45

III.2.7. Code de calcul WIEN2k :	47
III.2.7.1. Initialisation :	47
III.2.7.2. Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant)	47
Référence:	49
Chapitre IV : Résultats et interprétations	52
IV-1.Détails des méthodes de calculs :	52
IV-2 Propriétés structurales des matériaux SrTe et Sr <sub>0.75</sub> Cr <sub>0.125</sub> Mn <sub>0.125</sub> Te :	53
IV-1.2.Structures cristallines :	53
IV-2.2.Paramètres structuraux :	53
IV-3.Propriétés électroniques et demi-métalliques de SrTe et Sr <sub>0.75</sub> Cr <sub>0.125</sub> Mn <sub>0.125</sub> Te:	54
IV-3.1.Structures des bandes :	54
IV.3.2 Densités d'états électroniques (D.O.S) :	56
Conclusion :	58
Référence :	59



## Liste de figure :

<b>FigI.1 :</b> <i>Magnétorésistance géante dans des multicouches de type cobalt (en rouge ou blselon la direction de l'aimantation) / cuivre (en orange)</i> .....	<b>06</b>
<b>Fig I.2:</b> <i>Diode électroluminescente SpinLED (Spin Light Emitting Diode)</i> .....	<b>07</b>
<b>Fig I.3 :</b> <i>Représentation schématique du SpinFET (Spin Field Effect Transistor)</i> .....	<b>08</b>
<b>Fig .I. 4 :</b> <i>Mailles élémentaires des structures zinc blende et wurtzite définies par les 3 vecteurs primitifs a, b, c. A gauche : empilement des couches ABCA dans la direction [1 1 1] correspondant a une structure zinc blende. A droite : empilement des couches ABAB dans la direction de l'axe C3v (axe c) correspondant a une structure wurtzite</i> .....	<b>09</b>
<b>Fig I-5 :</b> <i>structure de bande complète</i> .....	<b>10</b>
<b>Fig6:</b> <i>semi-conducteur hôte CdTe</i> .....	<b>12</b>
<b>Fig7:</b> <i>semi-conducteur magnétique dilué CdMnTe</i> .....	<b>12</b>
<b>Fig1.8 :</b> <i>Différents types de semi-conducteurs d'après H.Ohno, Science 281(1998) 951 a)éléments magnétiques formant un réseau ordonné b) les éléments magnétiques sont répartis aléatoirement sur le réseau hôte. c) semiconducteur non magnétique dépourvu d'éléments magnétiques</i> .....	<b>13</b>
<b>Fig I.9:</b> <i>configuration électronique des états 3d et 4s des métaux de transition</i> .....	<b>16</b>
<b>Fig I.10 :</b> <i>Les différentes interactions d'échanges entre Porteurs de charge</i> .....	<b>19</b>
<b>Figure I.11:</b> <i>mécanisme de double échange de Zenner</i> .....	<b>21</b>
<b>Fig I.12 :</b> <i>Températures de Curie calculées pour des semiconducteurs III-V (gauche), IV et II-VI (droite) contenant 5% de Mn de charge 2+ et une densité de trous de <math>3.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}</math> D'après Dietl et al.</i> ....	<b>22</b>
<b>Figure II.1:</b> <i>Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité</i> .....	<b>35</b>
<b>Figure III.1</b> <i>Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques: les sphères Muffin-Tin <math>\alpha</math> et <math>\beta</math> de rayons Muffin-Tin <math>R_\alpha</math> et <math>R_\beta</math>, respectivement</i> .....	<b>40</b>

<b>Figure III-2</b> <i>La structure du programme WIEN2k</i> .....	<b>49</b>
<b>Figure –IV.1:</b> <i>Variation de l'énergie totale des matériaux SrTe et Sr<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.125</sub> Mn<sub>0.125</sub>Te en fonction du volume</i> .....	<b>53</b>
<b>Figure –IV.2:</b> <i>Les structures des bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de SrTe</i> .....	<b>55</b>
<b>Figure –IV.3 :</b> <i>Les structures des bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de Sr<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.125</sub>Mn<sub>0.125</sub>Te</i> .....	<b>55</b>
<b>Figures IV.4 :</b> <i>Les DOS totales des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de SrTe</i> .....	<b>57</b>
<b>Figures IV.5 :</b> <i>Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de Sr<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.125</sub>Mn<sub>0.125</sub>Te</i> .....	<b>57</b>

**Liste de tableau :**

**Tableau I.1:** *Semi-conducteurs présentant une température de Curie supérieure ou proche de la température ambiante* .....18

**Tableau –IV.1:** Les paramètres structuraux tels que les constantes des réseaux (a), les modules de compressibilités (B) et leurs premières dérivées (B') des composés SrTe et  $\text{Sr}_{0.75}\text{Cr}_{0.125}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ .....54

**Tableau –IV.2:** Les calculs de la bande interdite indirecte ( $E^{I-X}$ ) de SrTe, les gaps demi-métalliques ferromagnétiques ( $G_{\text{HMF}}$ ) et les gaps demi-métalliques ( $G_{\text{HM}}$ ) des spins minoritaires des composés  $\text{Sr}_{0.75}\text{Cr}_{0.125}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ .....56





# Introduction générale

## Introduction générale :

Les semi-conducteurs composés II-VI ont récemment suscité un intérêt considérable de la part tant expérimentale que points de vue théoriques [1].

Cela est dû à leurs applications technologiques potentielles du bleu à la proche ultraviolette région spectrale. Parmi ces composés, les chalcogénures de strontium SrX (X=S, Se et Te), ensemble avec d'autres chalcogénures alcalino-terreux forment un système ionique à coque fermée très important avec une structure cristalline NaCl aux conditions normales. Ce sont des matériaux technologiquement importants, avec des applications dans le domaine de la luminescence dispositifs, dosimétrie de rayonnement, imagerie par luminescence stimulée optiquement à haute résolution rapide et sensible aux infrarouges appareils [2–3]. Sous une pression plus élevée avant la métallisation, ils subissent une transition de phase structurale du premier ordre vers Structure CsCl [4]. Les alliages semi-conducteurs, qui sont des solutions solides de deux ou plusieurs éléments semi-conducteurs, ont applications technologiques importantes, notamment dans la fabrication de dispositifs électroniques et électro-optiques [5]. Une l'un des moyens les plus simples de modifier artificiellement les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs est de former leur alliage. Il est possible de combiner deux composés différents avec des bandes interdites optiques différentes et des rigidités différentes dans afin d'obtenir un nouveau matériau aux propriétés intermédiaires. Concernant l'alliage, à notre connaissance aucun des investigations expérimentales ou théoriques sur l'alliage ternaire SrS<sub>1-x</sub>Sex sont apparues dans la littérature.

Le but de cet article est d'étudier les propriétés structurales et électroniques de composé SrTe en utilisant le plan augmenté linéarisé à plein potentiel méthode des vagues (FP-LAPW). Les origines physiques de l'écartement sont étudiées en suivant l'approche de Zunger et ses collègues [6]. Ce modèle est capable de prendre en compte de manière réaliste les effets dominants des deux variations chimiques et de longueur de liaison.

Ce mémoire à pour but de prédire les propriétés structurale et électronique de SrTe aux différentes concentrations ( $x = 0.75, 0.125, 0.125$ ). En utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [7] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), pour améliorer nos résultats, nous avons utilisé les approximations de Becke-Johnson (mBJ) et l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA - PBE) dans le code WIEN2k [8].

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres :

- ❖ Le premier chapitre est consacré à la présentation bibliographique des différentes familles de semiconducteurs magnétiques dilués et leurs propriétés ainsi que les différents mécanismes physiques à l'origine du magnétisme dans ces matériaux.

## Introduction général

---

- ❖ Le deuxième chapitre comporte un rappel de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory) sur laquelle sont basées les méthodes de calcul de la structure électronique dites « de premier principe » ou « ab-initio ».
- ❖ Le troisième chapitre a pour objet la présentation de la méthode de calcul basée sur la DFT à laquelle nous avons fait appel dans cette thèse, en l'occurrence la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k.

Le quatrième chapitre décrit les détails des calculs et présente les résultats obtenus concernant sur les propriétés structurales et électroniques du composé SrTe et sur les propriétés semi-métalliques ferromagnétiques des composés  $\text{Sr}_{1-x}\text{TM}_x\text{Te}$  où  $\text{TM} = \text{Mn}, \text{Cr}$ , à différentes concentrations  $x = 0.75, 0.125, 0.125$ .



### Références

- [1] Wide Band-gap Semiconductors, Edited by C.G. Van der Walle (North Holland, Amsterdam, 1993); also published as Physica B 185 (1993) 1
- [2] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, G. Shimaoka, Appl. Surf. Sci. 66 (1992) 515
- [3] R. Pandey, S. Sivaraman, J. Phys. Chem. Solids 52 (1991) 211
- [4] H. Luo, R. G. Greene, A. L. Ruoff, Phys. Rev. B 49 (1994) 15341
- [5] C. Jain, J.R. Willis, R. Bulloch. Adv. Phys. 39 (1990) 127
- [6] A. Zunger, S.-H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard, Phys. Rev. Lett. 65
- [7] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).



CHAPITRE I :  
SEMICONDUCTEURS MAGNÉTIQUES DILUÉS

## Chapitre I : Semi-conducteurs Magnétiques Dilués

### I-1/Introduction :

La spintronique est une technologie émergente qui exploite non seulement la charge mais aussi le spin de l'électron pour coder l'information. Le spin qui était totalement négligé dans les applications de la microélectronique classique, donne lieu à des phénomènes physiques nouveaux qui offrent des perspectives intéressantes en matière d'intégrabilité, de vitesse de communication, de consommation et de non volatilité de l'information. C'est en ce sens que la spintronique a suscité un vif intérêt dans la communauté scientifique comme alternative à l'électronique classique qui est aujourd'hui confrontée à des obstacles physiques majeurs dus à une réduction accrue de la taille des composants.

### I-2/ Les principaux axes de la spintronique :

1. Dans un matériau non magnétique, qu'il soit métallique, isolant ou semi-conducteur, le nombre d'électrons de spin up et de spin down est le même. Dans un matériau magnétique, par contre, le nombre d'électrons de spin up et de spin down est différent, puisque c'est justement cette différence qui donne lieu à l'apparition d'un moment magnétique macroscopique non nul. Dans les métaux magnétiques usuels (fer, cobalt, nickel et leurs alliages), les électrons responsables du magnétisme sont les mêmes que les électrons mis en jeu dans le transport électrique. L'asymétrie de spin des porteurs du courant est la première brique de base de la spintronique.
2. Dans un métal, le mouvement des électrons est freiné par la diffusion due aux impuretés du réseau, aux défauts (dislocations, joints de grain, ...) et aux excitations collectives (phonons, magnons) : c'est l'origine de la résistance électrique. En première approximation, lors des collisions et autres diffusions subies par les électrons lors du passage du courant, la probabilité de diffusion avec retournement du spin est négligeable. En d'autres termes, le spin des électrons est, en première approximation, conservé. On peut donc considérer que les deux espèces électroniques (électrons de spin up et de spin down) conduisent le courant en parallèle c'est l'approximation de Mott, la deuxième brique de base de la spintronique.
3. Par ailleurs, tout phénomène de diffusion nécessitant un état final dans lequel la particule peut être diffusée, on comprend tout de suite que dans un métal magnétique, puisque le nombre d'électrons est différent pour les électrons de spin up et de spin down, la probabilité de diffusion va être différente selon que le spin des électrons conducteurs du courant est parallèle (up) ou antiparallèle (down) par



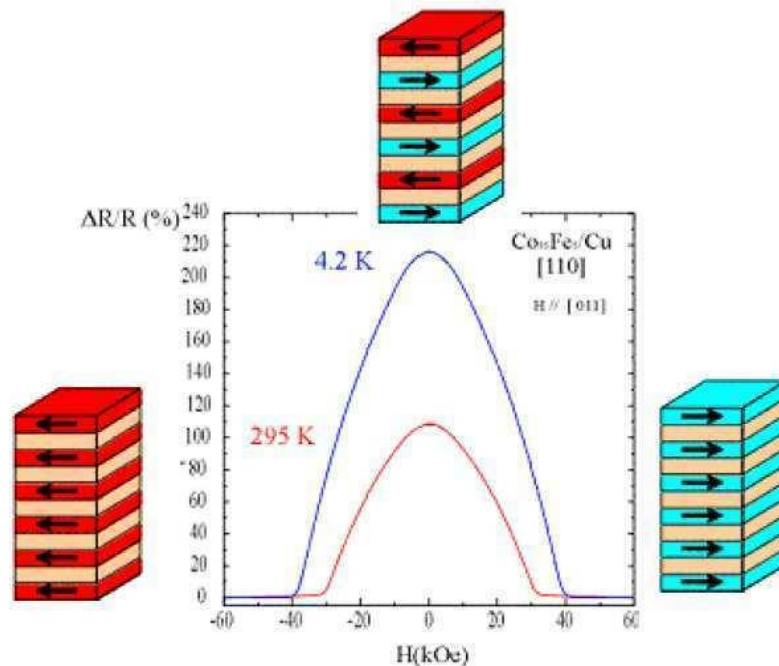
rapport à l'aimantation macroscopique locale. Cette propriété, appelée diffusion dépendant du spin, est la troisième brique de base de la spintronique

4. Enfin, lorsque le courant est injecté d'un matériau magnétique vers un matériau non magnétique, un désaccord apparaît à l'interface puisque le nombre d'électrons de spin up et de spin down est différent dans le métal magnétique alors qu'il est identique dans le métal non magnétique. Le système doit donc passer d'un état de déséquilibre de spin vers un état d'équilibre de spin, ce qui induit l'apparition d'une zone de transition dans laquelle l'asymétrie de spin décroît progressivement. La faible probabilité des diffusions avec renversement du spin, conduit à une longueur de transition, appelée longueur de diffusion de spin, importante. Cet effet d'accumulation de spin est la quatrième brique de base de la spintronique.

L'asymétrie de spin, la diffusion dépendante du spin, l'approximation de Mott et l'accumulation de spin sont à l'origine des propriétés originales observées dans les hétérostructures alternant métaux magnétiques, métaux non magnétiques, isolants et semiconducteurs.

### **I-3/La magnétorésistance géante et les têtes de lecture pour disques durs:**

La première manifestation d'un effet caractéristique de spintronique a été la magnétorésistance géante (Giant Magneto-Resistance, ou GMR), découverte en 1988 à Orsay par l'équipe d'A.Fert (prix Nobel 2007). Dans des structures artificielles alternant un métal magnétique et un métal non magnétique, un changement de résistance important est observé lorsque, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné (Fig I.1). Les amplitudes observées sont d'un, voire de deux ordres de grandeurs supérieures aux valeurs usuelles observées dans les conducteurs classiques. On parle alors de magnétorésistance géante.



**FigI.1 :** Magnétorésistance géante dans des multicouches de type cobalt (en rouge ou bleue selon la direction de l'aimantation) / cuivre (en orange) .

Des structures artificielles plus complexes, appelées vannes de spin, ont ensuite été développées par IBM-Almaden pour augmenter la sensibilité de l'élément magnétorésistif, afin de pouvoir l'utiliser dans les disques durs d'ordinateurs.

#### **I-4/ La magnétorésistance tunnel et les mémoires magnétiques à accès aléatoire:**

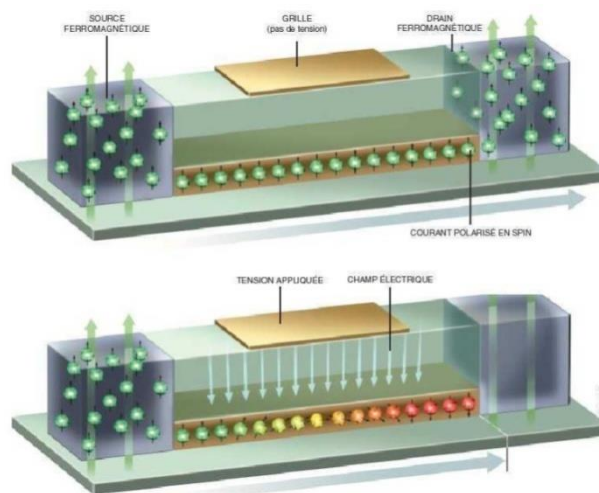
Un effet de magnétorésistance similaire à la magnétorésistance géante, appelé magnétorésistance tunnel, a été observé dans des jonctions tunnel métal/isolant/métal, dans lesquelles les deux électrodes métalliques sont magnétiques. Un comportement similaire est observé, à savoir une variation importante de la résistance de la jonction lorsque les directions relatives des aimantations des couches ferromagnétiques varient. La forte variation de magnétorésistance à température ambiante, trois fois supérieure à la magnétorésistance géante, soit une variation relative proche de 50%, associée à l'impédance élevée (de 0.1 à 100k $\Omega$ ), proche de l'impédance caractéristique des composants semi-conducteurs usuels, permettent d'envisager une utilisation de ces structures comme cellules de stockage dans des mémoires non volatiles à accès aléatoire. Dans ces mémoires, appelées MRAM (Magnetic Random Access Memories), l'information n'est plus stockée sous la forme d'une charge dans une capacité, comme c'est le cas des mémoires semi-conductrices de type DRAM ou Flash, mais sous la forme d'une direction d'aimantation dans la jonction tunnel magnétique. Des

prototypes fonctionnels de MRAM ont déjà démontré la validité de l'approche et la plupart des grands groupes industriels du domaine de la microélectronique projettent la mise rapide sur le marché de composants fonctionnels.

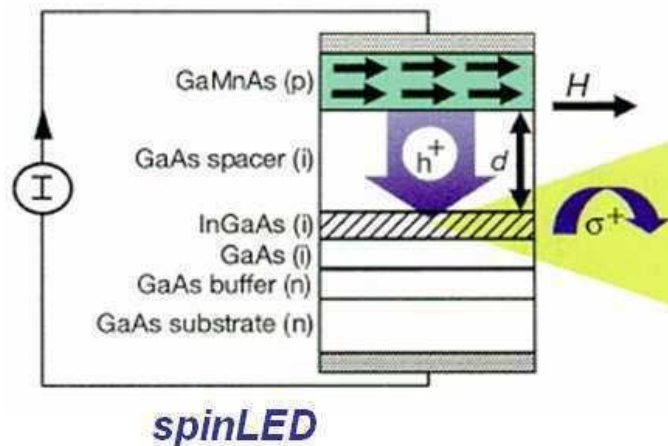
Paradoxalement, malgré l'avènement imminent de produits commerciaux, les mécanismes physiques en jeu sont encore mal compris. Bien que présentant le même comportement « macroscopique » que la magnétorésistance géante, le mécanisme physique à l'origine de la magnétorésistance tunnel est différent. Il apparaît que la magnétorésistance tunnel dépend principalement de **l'asymétrie de spin**, mais également de **la structure électronique de l'isolant** et du **caractère des liaisons électroniques** à l'interface métal/isolant.

### I-5/L'injection de spin et les composants actifs:

L'étape suivante après les MRAM devrait logiquement être l'intégration de matériaux magnétiques et semi-conducteurs dans une même hétérostructure, dite «Hybride ». L'objectif est ici d'obtenir des composants qui combinent les propriétés de matériaux magnétiques pour le stockage de données ou le filtrage de spin et la capacité des semi-conducteurs à manipuler des signaux électrique ou optiques. Par exemple, un concept de transistor de spin a ainsi été proposé (Fig. I.2), dans lequel un courant polarisé en spin circule dans un canal semiconducteur entre une source et un drain ferromagnétiques, le spin des porteurs dans le canal semi-conducteur pouvant être modulé par une tension de grille et /ou un champ magnétique. Une modification l'orientation magnétique de la source ou du drain change les propriétés du transistor, ce qui permet d'imaginer des composants reprogrammables à volonté par modification de reconfiguration d'éléments magnétiques. D'autres composants ont été récemment proposés, comme une diode électroluminescente magnétique (spin-LED) (Fig. I.3), un interrupteur de spin ou encore un filtre à spin



**Fig I.1:** Diode électroluminescente SpinLED (Spin Light Emitting Diode).



**Fig I.2 :** Représentation schématique du SpinFET (Spin Field Effect Transistor)

### I-6/Les semi-conducteurs magnétiques et l'intégration ultime:

Les progrès ont été assez lents dans le domaine des composants hybrides, en raison de la difficulté d'injecter efficacement des spins d'un métal vers un semi-conducteur, à cause de la grande différence de densité de porteurs dans les deux matériaux. Cette difficulté a conduit de nombreuses équipes à contourner l'obstacle en essayant d'élaborer des semi-conducteurs ferromagnétiques qui pourraient être hétéro-épitaxiés sur le semi-conducteur « actif ». Ainsi l'arséniure de gallium GaAs devient ferromagnétique au-dessous de 150 K quand on le dope avec du manganèse. Il est par ailleurs facile à intégrer dans la filière technologique des semi-conducteurs de composés III-V (GaAs, AlAs, InP, ..) dont le domaine d'application se situe dans le domaine de l'opto-électronique et l'électronique rapide. Pour envisager sérieusement des applications, il est maintenant indispensable de trouver d'autres composés semi-conducteurs ferromagnétiques pouvant fonctionner à des températures nettement au-dessus de la température ambiante. A plus long terme, l'enjeu majeur serait de pouvoir intégrer un semi-conducteur magnétique dans la filière technologique du silicium et créer ainsi des composants hybrides en électronique.

### I-7/Les semi-conducteurs binaires:

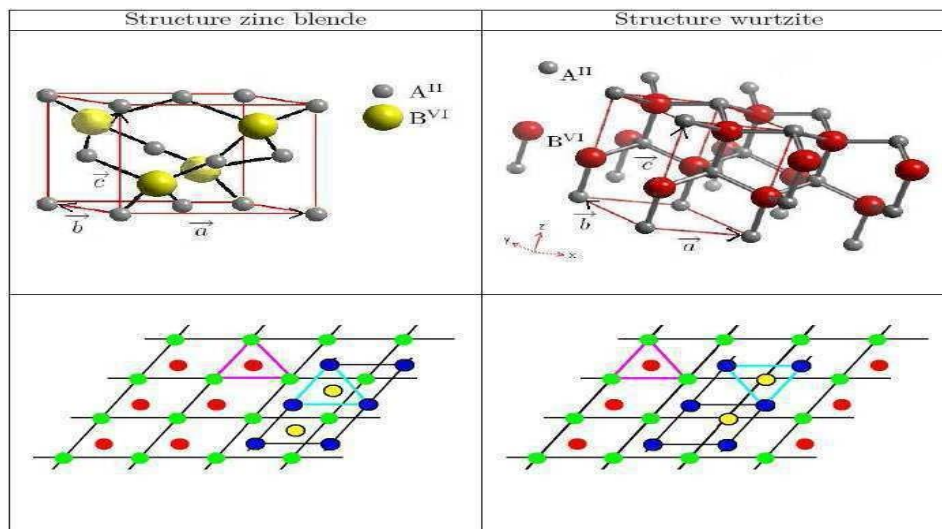
La structure cristalline et la plupart des propriétés optiques et électriques des semi-conducteurs magnétiques dilués sont qualitativement similaires à ceux du semi-conducteur hôte. C'est pour cela qu'on a jugé nécessaire de faire un bref aperçu sur les propriétés des semi-conducteurs binaires et plus précisément les II-VI et les III-V.

### I-7.1 Les semiconducteurs II-VI

Les semiconducteurs II-VI à grand gap présentent un grand intérêt pour la réalisation des dispositifs électroluminescents, grâce à la largeur de leur bande interdite ils peuvent émettre de la lumière visible avec des rendements d'émission importants, car ils sont à gap direct. Mais en pratique, la réalisation de ces dispositifs suppose une très bonne connaissance du matériau et un contrôle parfait des impuretés.

➤ *Structure cristalline:*

Les semiconducteurs II-VI sont des composés polaires dont la maille élémentaire est constituée de deux éléments, un de la colonne II et l'autre de la colonne VI du tableau périodique. Réalisés en épitaxie par jets moléculaires, ils cristallisent dans la structure zinc blende et/ou wurtzite (fig. I.4). Les semi-conducteurs II-VI sont formés d'anions  $A^{2-}$  ( $A=O, S, Se, Te$ ) et de cations  $B^{2+}$  ( $B=Zn, Cd, Hg$ ). Les composés  $ZnA$  et  $CdA$  sont des semiconducteurs alors que le  $HgA$  est un semi-métal. La structure zinc blende est constituée d'un empilement de couches de type ABCABCA... (La couche C étant une couche d'anions tournée de 60 degrés par rapport à l'axe c) et la structure wurtzite d'un empilement de type ABABAB..., comme le montre la figure 1.4. Cette différence d'empilement implique une différence des anions premiers voisins autour d'un cation donné (et vice-versa). Il y a 12 premiers voisins identiques pour la structure zinc blende et deux types de premiers voisins pour la structure wurtzite, chacun au nombre de 6

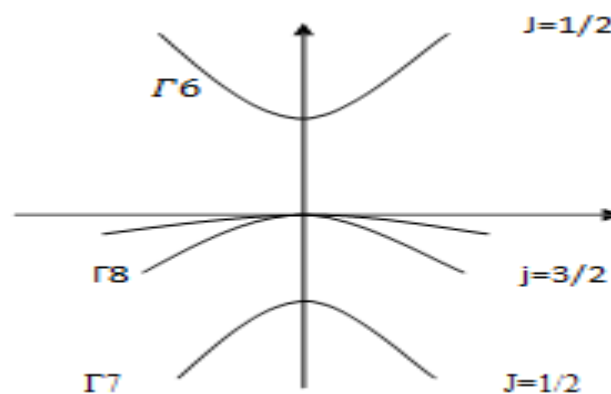


**Fig. I. 4 :** Mailles élémentaires des structures zinc blende et wurtzite définies par les 3 vecteurs primitifs  $a, b, c$ . A gauche : empilement des couches ABCA dans la direction  $[1\ 1\ 1]$  correspondant à une structure zinc blende. A droite : empilement des couches ABAB dans la direction de l'axe  $C_{3v}$  (axe  $c$ ) correspondant à une structure wurtzite

### ➤ Structure électronique :

La structure zinc blend appartient au groupe de symétrie Td. En tenant compte du couplage spin-orbite, la symétrie au centre de la zone de Brillouin ( $k \approx 0$ ) se décompose en 3 niveaux, notés  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$ ,  $\Gamma_8$ . On trouve les bandes de conduction et de valence suivant ces symétries :

- La bande de conduction est 2 fois dégénérée et composée de fonctions d'onde de symétrie  $\Gamma_6$  dont le moment cinétique total vaut  $J=1/2$
- La bande de valence est composée d'orbitales de symétries  $\Gamma_8$ . Le moment cinétique total est  $J=3/2$  donc le niveau est 4 fois dégénéré. Il est à noter que le niveau d'énergie  $\Gamma_7$  est situé encore plus bas en énergie (Fig. 1-5). Il vient de la levée de dégénérescence due au couplage spin-orbite,  $\Delta_{so}$ . Ce couplage est d'environ 1eV dans les semiconducteurs II-VI. Le moment cinétique total de cette bande est  $1/2$ .



**Fig I-5 :** structure de bande complète

### I-7.2 Les semiconducteurs III-V :

Les semi-conducteurs III-V sont en majorité à gap direct. L'arseniure de gallium GaAs, avec un gap de 1,414 eV et le phosphore d'indium InP, avec un gap de 1,35 eV sont les plus utilisés surtout dans le domaine de l'optoélectronique et les lasers semiconducteurs.

La famille de semi-conducteurs III-V s'est agrandie par la venue d'un nouveau matériau, le nitrure de gallium (GaN). Également à gap direct, le gap du GaN atteint 3,43 eV à 300 K. C'est donc un matériau à grand gap, qui complète la gamme spectrale de la famille III-V, qui concurrence les composés II-VI à grand gap direct dans le domaine optoélectronique et qui concurrence les composés à grand gap indirect comme SiC et le diamant pour l'électronique haute température et forte puissance. Un atout supplémentaire, et non des moindres, est la possibilité de réaliser des alliages InGaN et AlGaIn. Comme dans le cas de GaAs, l'addition d'indium permet de réduire le gap jusqu'à 1,9 eV dans InN alors que



l'addition d'Al permet de l'augmenter pour atteindre 6,2 eV dans AlN. Ces nitrures permettent donc de couvrir toute la gamme spectrale du proche ultraviolet et du visible. En particulier, le bleu, inaccessible aux autres semi-conducteurs, est le domaine *d'excellence du GaN*.

➤ **Structure cristalline :**

Les matériaux III-V sont constitués des éléments des colonnes IIIb et Vb de la classification périodique des éléments. Ainsi, de nombreux composés binaires peuvent être réalisés. La plupart des matériaux III-V cristallisent dans la structure sphalérite dite "Zinc Blende" présentée sur (Fig I.4). Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant (C, Ge, Si, etc.), est constituée de deux sous-réseaux cubique face centrée (cfc), l'un d'éléments III et l'autre d'éléments V, décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale principale. Chaque atome se trouve donc au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par un autre atome de l'autre espèce.

➤ **Structure électronique :**

L'allure générale des bandes est la même pour tous les composés III-V, ils possèdent tous un gap direct, c'est-à-dire que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande conduction sont situés au centre de la zone de Brillouin, en ( $K=0$ ). Le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobile. Il existe par ailleurs des minima secondaires en bordure de la zone de Brillouin qui sont beaucoup plus plats, les électrons ont une masse effective beaucoup plus grande, et donc faible mobilité.

## **I-8/ Les semiconducteurs magnétique dilués :**

### **I-8.1. Introduction :**

Au cours de ces dernières années, beaucoup d'études à la fois expérimentales et théoriques se sont focalisées sur un nouveau groupe de semi-conducteurs appelés « semiconducteurs magnétiques dilués » aux propriétés uniques, ouvrant ainsi la voie à une nouvelle science celle de la spintronique considérée aujourd'hui comme l'un des importants verrous technologiques. L'idée consiste à gérer l'information non seulement en utilisant la charge d'un électron mais aussi les propriétés de spin de l'électron afin de créer de nouvelles fonctionnalités et de nouveaux dispositifs électroniques tel que les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) notés aussi semi-conducteurs semi magnétiques (SMSC).

### I-8.2 Définition:

Les DMS ou SMSC sont des semiconducteurs pour lesquels on substitue une fraction d'atomes (cation) du semiconducteur hôte par des atomes portant un moment magnétique (Fig I.6 et I.7), par exemple des ions de la série des métaux de transition, ce qui a permis de créer des semiconducteurs aussi proche que possible des semiconducteurs usuels de la microélectronique, mais présentant en outre des propriétés magnétiques très couplées aux propriétés électroniques, et c'est cette combinaison des avantages de la microélectronique et des possibilités de l'électronique de spin qui a donné naissance à de nouveaux dispositifs avec des fonctionnalités à la fois optiques, électroniques et magnétique.

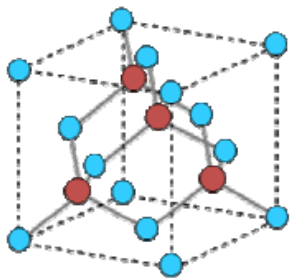


Fig I.6 : Semiconducteur hôte CdTe

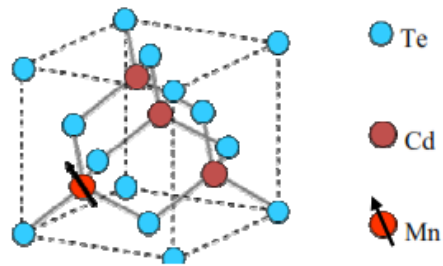


Fig I.7 : Semiconducteur magnétique dilué CdMnTe

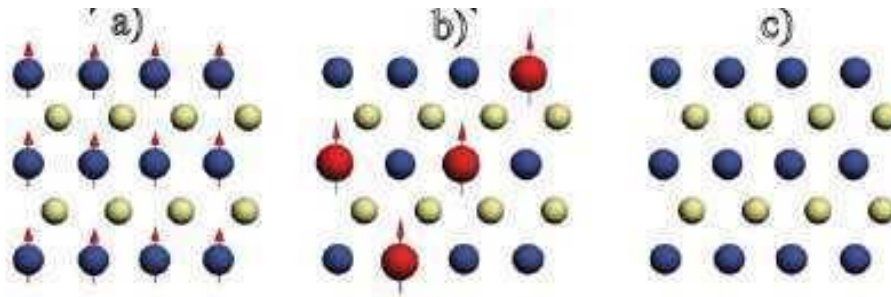
La  
ter

minologie désignant les semiconducteurs présentant une phase magnétique (ferromagnétisme, antiferromagnétisme, état verre de spin, ...) a évolué au cours du temps. Les termes de semiconducteur magnétique dilué (DMS pour Diluted Magnetic Semiconductor) ou de semiconducteur semimagnétique ont été employés à partir des années soixante lorsque ces semiconducteurs présentaient une phase magnétique verre de spin. L'appellation "semiconducteur ferromagnétique" est apparue au début des années 90 lorsque les progrès des techniques d'élaboration ont permis d'incorporer une quantité plus importante d'éléments magnétiques dans les semiconducteurs III-V et à partir du moment où ces semiconducteurs présentaient une phase ferromagnétique clairement définie.

### I-8.3 Classification des semiconducteurs magnétique dilués :

En fait, il existe plusieurs types de semiconducteurs (Fig. I.8). D'un côté nous avons les semiconducteurs non magnétiques (c), qui ne contiennent aucun élément magnétique ; et de l'autre les semiconducteurs présentant un réseau périodique d'élément magnétique (a). Chauffer ces matériaux est une façon de perturber cet ordre magnétique et de provoquer le désordre. Ainsi, pour chaque matériau magnétique, il existe une température au-dessus de laquelle il perd ses propriétés magnétiques. Cette température est appelée température de Curie (de Pierre Curie prix Nobel de physique). Au-delà de cette température les matériaux

sont dans un état désordonné dit paramagnétique. Cependant ces matériaux sont difficiles à synthétiser et leur structure cristalline est assez différente des semiconducteurs classiques comme le Si ou le GaAs. Les propriétés des semiconducteurs sont souvent modifiées par dopage. Il suffit d'introduire des impuretés au sein de leur matrice pour obtenir un composé de type n ou p. En appliquant le même principe avec un dopage d'éléments magnétiques, nous obtenons les DMS (b), qui sont un mélange entre (a) et (c).



**Fig1.8 :** Différents types de semi-conducteurs d'après H. Ohno, *Science* 281(1998) 951  
 a) éléments magnétiques formant un réseau ordonné b) les éléments magnétiques sont répartis aléatoirement sur le réseau hôte. c) semiconducteur non magnétique dépourvu d'éléments magnétiques.

On trouve dans la nature des semiconducteurs ferro ou ferrimagnétiques tels que l'EuO ainsi que des spinelles semiconducteurs dans lesquels les ions magnétiques forment un réseau périodique. Ces matériaux ne sont en général ni de croissance facile ni compatible avec les semi-conducteurs les plus utilisés dans l'industrie tel que le Si ou le GaAs. De plus, leur température de Curie est très basse, typiquement inférieure à 100K. Les DMS sont une possibilité pour contourner ces problèmes.

On peut classer les DMS en fonction de leurs matrice semiconductrice hôte en plusieurs type : Les III- V où l'on trouve entre autre le GaMnAs et le InMnAs, les IV, les IV-VI comme le  $Pb_{1-x}Sn_xMn_yTe$  et les II-VI, par exemple ZnTMO et Cd(TM) Te (TM = ion de la série des métaux de transition). De nombreux autres oxydes semiconducteurs sont également beaucoup étudiés tel que le TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> et HfO.

➤ **Les DMS IV (semiconducteurs de base de l'électronique):**

Depuis quelques années, plusieurs groupes ont reporté la présence de phases ferromagnétiques dans ces matériaux. On peut noter les résultats obtenus sur le Ge dopé Mn [1] ou Cr [2], ou sur le SiC dopé Fe, Ni ou Mn [3].

➤ **Les DMS à base des semiconducteurs IV-VI :**

Ces matériaux ont une très grande densité de porteurs, suffisante pour que les interactions ferromagnétiques qu'ils véhiculent soient plus fortes que

l'antiferromagnétisme. La possibilité de contrôler l'apparition d'une phase ferromagnétique par la densité de porteurs est connue dans  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$  depuis 1986 [4]. Toutefois ces matériaux ne sont pas compatibles avec ceux constituant l'électronique moderne, car leur structure cristallographique est trop différente.

➤ ***Les DMS à base des semiconducteurs III-V :***

Les DMS III-V (essentiellement dopés au manganèse) font aujourd'hui l'objet de nombreuses publications. Le premier composé étudié en couche mince fut l'arséniure d'indium dopé au Mn. Le groupe de H. Ohno a reporté en 1989 l'existence d'une phase homogène dans le  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  ferromagnétique [5], puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [6]. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semiconducteurs III-V dopés Mn et notamment le composé  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  qui est l'objet, depuis 1996 [7], de nombreuses publications expérimentales et théoriques.

Dans les DMS III-V composés de manganèse, les ions magnétiques divalents  $\text{Mn}^{+2}$  sont accepteurs. Le couplage ferromagnétique véhiculé par les porteurs, domine. Le caractère magnétique et le dopage sont totalement liés, ce qui est un inconvénient de taille pour l'étude et la compréhension de ces systèmes.

➤ ***DMS à base des semiconducteurs II-VI:***

Les DMS II-VI, essentiellement tellurure et séléniure, dopés au manganèse, au fer ou au cobalt ont été intensivement étudiés au cours des années 70-80. Les propriétés magnétiques de ces DMS II-VI sont dominées par les interactions de super-échange antiferromagnétiques entre les spins localisés. Ceci induit un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorporés. Les progrès des techniques de croissance et notamment le meilleur contrôle du dopage de ces semiconducteurs ont permis de mettre en évidence une phase ferromagnétique induite par les porteurs (trous) itinérants [8]. Actuellement les études se concentrent préférentiellement sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétéro-structures (par exemple puits quantiques) et sur les semiconducteurs ferromagnétiques à température ambiante ( $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ).

➤ ***La famille de semiconducteurs magnétiques à base des chalcopyrites :***

A ce jour, uniquement des résultats pour les matériaux massifs ( $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$  et  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ ) ont été reportés ( $T_c \sim 310\text{K}$ ). Parmi ces différentes familles de semiconducteurs magnétiques, les chalcogénures ne semblent pas être pour le moment de bons candidats pour la réalisation de dispositifs en raison notamment de la difficulté d'élaborer ces matériaux et de leurs faibles températures de Curie. Les chalcopyrites présentent l'avantage d'avoir des températures de Curie supérieures à 300K mais ces composés sont difficilement incorporables dans les structures IV ou III-V. Cependant, ces chalcopyrites ont la particularité de posséder une phase ferromagnétique pour des composés de type p ou n.

➤ **Avantage des DMS à base des semiconducteurs III-V et II-V :**

Nous regroupons quelques avantages majeurs des DMS III-V et II-V. Cela permet de comprendre pourquoi ces matériaux sont très présents dans les recherches sur l'électronique de spin.

- Tout d'abord, certains sont compatibles cristallographiquement avec des dispositifs existants : par exemple, on peut intégrer une couche d'aligneur de spin à base de séléniures sur un dispositif préexistant en GaAs.
- Ensuite ils disposent de quelques avantages intrinsèques : grands temps de vie
- (Jusqu'à 100ns) des porteurs polarisés permettant leur transport sur plusieurs centaines de nanomètres ; forte efficacité dans la polarisation et l'injection de spins ; localisation des porteurs au sein d'hétérostructures dans des puits quantiques ou des boîtes quantiques.
- Ajoutons à cela toutes les possibilités qu'ouvre l'ingénierie de bande sur ces matériaux : ajustement de gap, du paramètre de maille, des contraintes, en fonction des besoins.
- Ces matériaux ont également quelques propriétés magnétiques intéressantes ; Bien évidemment, l'existence d'une phase ferromagnétique au-delà de la température ambiante est importante. Citons également le fait que l'importance de leur facteur de Landé, qui quantifie le couplage entre les propriétés de spin et le champ magnétique extérieur, assure un splitting Zeeman conséquent. Les propriétés dépendantes du spin, telle que la rotation de Faraday géante est ainsi amplifiée, et un champ magnétique assez faible peut suffire pour polariser totalement les porteurs au niveau de Fermi.

#### **I-8.4 Semiconducteurs et impuretés magnétiques:**

➤ ***Les métaux de transitions:***

Ce sont les éléments chimiques couvrant les groupes allant des colonnes IIIb à IIb (ou colonnes 3 à 12) dans la classification périodique. Tous ces éléments ont des configurations d'orbitales électroniques similaires, et donc des propriétés chimiques voisines. La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter une couche d'orbitales  $d$  incomplète. Les 5 orbitales  $d$  se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon une des règles de Hund. En général, les éléments de transition ont des densités et des températures de fusion élevées. En outre, ils présentent des propriétés magnétiques et peuvent former des liaisons ioniques et covalentes avec les anions. Ces matériaux présentent aussi des températures de Curie élevées ( $>1000\text{K}$ ) et une polarisation de spin relativement importante à la température ambiante ( $\approx 40\%$ ).

➤ **électron 3d :**

Les éléments de transitions présentent une couche 3d incomplète, qui a pour conséquence l'existence de moments magnétiques localisés (Fig I.9). Les électrons 3d des ions magnétiques ne forment pas de bande séparée à cause de leur manque de recouvrement. Par contre, ils peuvent modifier les propriétés électroniques des bandes du fait de leur hybridation avec les états p de la bande de valence. La couche 3d se sépare en niveau 3d↑ entièrement occupé et un niveau 3d↓ vide ou partiellement rempli, selon le type de l'ion de transition (Mn, Fe, Co...). Le champ cristallin scinde chacun des deux niveaux en un doublet  $e_g$  et un triplet  $t_{2g}$ . Il y a alors hybridation entre les états  $t_{2g}$  de l'ion magnétique et les états p de la bande de valence. Par contre, cette hybridation n'influence que très faiblement les niveaux  $e_g$ . La différence entre les métaux de transition apparaît dans la variation des énergies des états  $e_g$  et  $t_{2g}$ , cette variation résulte d'une occupation différente des niveaux 3d.

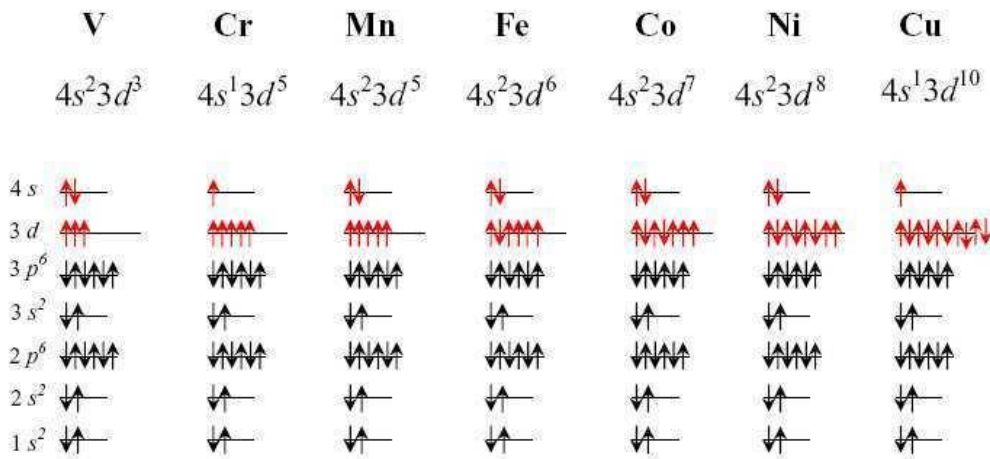


Fig. I.9 : configuration électronique des états 3d et 4s des métaux de transition

➤ **Semiconducteurs à base de chrome :**

Le chrome est sans doute l'élément le plus utilisé après le Mn. Il a été incorporé dans les semiconducteurs IV, II-VI et III-V. Parmi les semiconducteurs IV, on peut se référer aux travaux de Choi et al. [9]. Ils ont élaboré des monocristaux de germanium dopé au Cr (1%) et ont reporté des températures de Curie de l'ordre de 125K. Cependant la présence d'une phase secondaire ferromagnétique, dont la température de Curie est de l'ordre de 90K n'est pas à exclure.

Parmi les semiconducteurs II-VI, H. Saito et al. [10,11] ont reporté la présence d'une phase ferromagnétique dans le composé ZnTe. La température de Curie est de l'ordre de 15K (pour 3.5% de chrome) et ce composé a une densité de trous de  $10^{15}$ cm. Cette température de Curie reste faible mais est tout de même supérieure aux semiconducteurs II-VI dopés au Mn où les Tc sont fréquemment inférieurs à 4K. Plus récemment, pour des concentrations de Cr élevées (20%), ils ont obtenu une phase ferromagnétique à température ambiante et ont montré qu'il existait une forte interaction entre les spins des porteurs localisés d et des porteurs délocalisés sp[12]. Le chrome a été aussi incorporé dans les semiconducteurs III-V



GaN, AlN et GaAs ; M. Yamada et al. [13] ont élaboré le composé (Ga, Cr)As avec des concentrations de chrome de 3% à 26%. La température de Curie de ces composés reste inférieure à la température ambiante. A. Dakhama et al. [14] ont reporté des températures de Curie de 10K, la densité de porteurs des couches minces étant de l'ordre  $10^{20}\text{cm}^{-3}$ . Plusieurs groupes ont réussi à incorporer du chrome dans des nitrures (monocristaux [15] et couches minces [16, 17]) et ont observé une phase ferromagnétique à température ambiante.

➤ **Semiconducteurs à base de fer :**

L'incorporation de fer dans des semiconducteurs fait l'objet pour l'instant de peu de publications. On peut noter cependant les résultats concernant les semiconducteurs SiC, GaN et ZnO. Theodoropoulou et al. [18.3] ont implanté des atomes de fer (5%) dans le semiconducteur IV-IV SiC et ont mesuré une phase ferromagnétique jusqu'à 270K. Akinaga et al. [19] ont élaboré par épitaxie par jets moléculaires des couches de GaN dopées au fer. La température de Curie de ces couches n'excédait pas 100K (pour une concentration de fer de  $10^{19}\text{cm}^{-3}$ ). Han et al. [20] ont reporté une température de Curie de l'ordre de 550K pour le semiconducteur ZnO dopé au Fe et ont montré que l'introduction de cuivre comme dopant cm électrique (1%) augmentait considérablement le moment magnétique.

➤ **Semiconducteurs à base de cobalt :**

Le cobalt a été essentiellement intégré dans des oxydes dont notamment le ZnO et le TiO<sub>2</sub>. Quelles que soient les méthodes d'élaboration (épitaxie par jets moléculaires, pulvérisation cathodique ou ablation laser), l'incorporation du cobalt, sans former d'agrégats métalliques, semble beaucoup plus délicate que pour les autres métaux [21, 22, 23,24]. Cependant plusieurs groupes ont reporté la présence d'une phase homogène de ZnO dopé au cobalt avec des T<sub>c</sub> supérieures à la température ambiante [25,26]. Des températures de Curie supérieures à 300K ont été mesurées pour des couches de TiO<sub>2</sub> dopés au cobalt élaborées par ablation laser, par épitaxie par jets moléculaires (EJM) [27] ou par des techniques combinatoires laser-EJM [28]. L'origine du ferromagnétisme des composés ZnO ou TiO<sub>2</sub> dopés Co reste encore à éclaircir.

➤ **Semiconducteurs à base de vanadium ou de nickel :**

Ces métaux de transition ont été peu utilisés. On peut noter l'incorporation du nickel dans le semiconducteur SiC où la température de Curie est de l'ordre de 50K [3] et dans le GaN où la T<sub>c</sub> est de 185K [29]. Le ZnO dopé au vanadium, élaboré par ablation laser, possède une T<sub>c</sub> supérieure à 350K [30].

➤ **Semiconducteurs à base de manganèse :**

Le manganèse est le métal de transition le plus utilisé, il a été incorporé dans les semiconducteurs IV, II-VI, III-V et dans les chalcopyrites. C'est un métal de transition de la colonne VIIB de la classification périodique possédant deux électrons de valence sur une orbitale  $4s^2$ , ce qui lui permet de prendre la place d'un cation dans les semiconducteurs magnétiques dilués. La différence importante entre le manganèse et les éléments de la colonne II est que l'orbitale 3d est à moitié pleine ( $3d^5$ ). Les cinq électrons de cette orbitale ont, de par

la règle de Hund, des spins parallèles. Ils ne participent pas aux liaisons covalentes, mais confèrent au manganèse un spin 5/2. Je me restreindrai dans ce paragraphe aux semiconducteurs présentant une Tc proche ou supérieure à la température ambiante. Parmi les semiconducteurs IV, on peut noter les résultats obtenus pour le Ge dont les Tc sont de 285K pour des monocristaux [31] (115K pour des couches minces [32]). Le SiC a une Tc de 250K [3].

Les semiconducteurs III-V dopés au Mn ont été intensivement étudiés. Pour le moment les nitrures et les phosphures sont les plus prometteurs. Les températures de Curie pour le GaN sont bien au-dessus de 300K [33,34] tandis que pour le GaP, elles sont proches de 300K [35, 36,37]. Enfin les chalcopyrites ont aussi des Tc proches de 300K mais pour l’instant uniquement pour des monocristaux [38, 39,40 ,41]. Différents éléments de transition (Cr, Mn, Fe, Co, Ti, V) ont été incorporés dans des semiconducteurs (IV, II-VI, III-V, chalcopyrites). Les semiconducteurs ferromagnétiques présentant une température de Curie supérieure ou proche de la température ambiante sont donnés dans le tableau I.1.

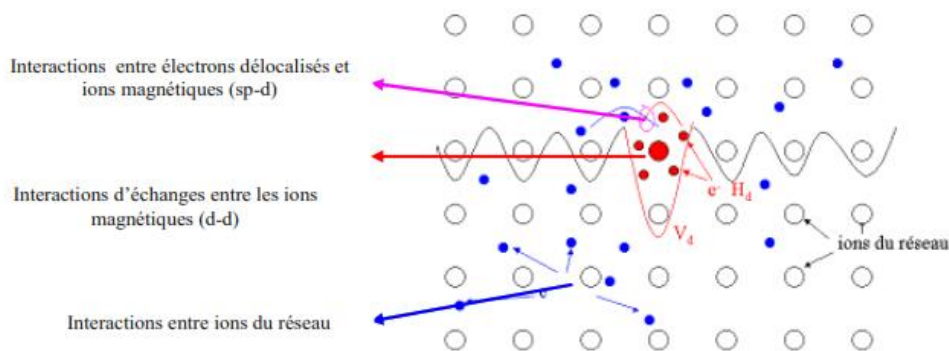
Matériaux	Tc(K)
SiC : Fe	270
Ge : Mn	285
(Al,Cr)N	>300
(Al,Co)N	300
(Ga, Cr)N	270
(Ga, Mn)N	>750
(Ga, Mn)N	320
(Ga, Mn)N	370
(Ga, Mn)P : C	>330
(Ga, Mn)P : C	300
(Zn, Cr)Te	300
(Zn, V)O	>350
(Zn,Co)O	>350
(Zn,Co)O	>350
(Zn,Mn)O:Sn	250
(Zn,Fe)O:Cu	>550
(Zn, Cr)O: Li	>350

**Tableau I.1:** *Semi-conducteurs présentant une température de Curie supérieure ou proche de la température ambiante [42].*

**I-9/Les interactions magnétiques :**

On peut considérer les semiconducteurs semimagnétiques comme étant un ensemble de deux systèmes l’un comportant des électrons délocalisés (la bande de valence ou bande de conduction) et l’autre contenant les électrons localisés (impuretés magnétiques). Ce qui nous permet de distinguer deux types d’interactions (Fig. I.10) :

- ❖ Les interactions d'échange entre électrons délocalisés et ions magnétiques (Interactions sp-d) qui sont responsables, en particulier d'un effet Zeeman géant des états électroniques de valence et de conduction en présence d'un champ magnétique.
- ❖ Les interactions d'échanges entre les ions magnétiques (interaction d-d), qui couplent les moments localisés sur des sites différents et sont responsables des propriétés magnétiques des DMS.



**Fig I.10 :** Les différentes interactions d'échanges entre Porteurs de charge

### I-9.1 Interaction entre porteurs localisés et délocalisés :

Les porteurs délocalisés sont soit dans la bande conduction  $\Gamma_6$  principalement composée des orbitales s des cations, soit dans la bande de valence  $\Gamma_7$  et  $\Gamma_8$  (au voisinage du centre de la zone de Brillouin) composée essentiellement des orbitales p des anions. Les porteurs localisés sont des électrons d dans le cas des métaux de transition. Les interactions d'échange sp-d entre les deux types de porteurs constituent la caractéristique essentielle de ces semiconducteurs ferromagnétiques.

Cette interaction d'échange entre les électrons d et les porteurs des bandes de valence et de conduction peut s'écrire par l'hamiltonien :

$$H_{ech} = \sum_{R_i} J(R_i-r) S_i s \tag{I-1}$$

Où  $S_i$  est le spin des ions Mn (en position  $R_i$ ),  $s$  est le spin des porteurs délocalisés (en position  $r$ ) et  $J$  est l'interaction d'échange entre les porteurs délocalisés et les électrons du Mn. En utilisant l'approximation du champ moléculaire on peut remplacer l'opérateur de spin  $S_i$  par sa moyenne thermodynamique  $\langle S \rangle$ . Les ions Mn étant répartis aléatoirement, l'ordre cristallographique de la structure zinc-blende est brisé.

En utilisant l'approximation du cristal virtuel qui consiste à remplacer la somme sur les sites Mn par une moyenne sur tous les sites cations multipliée par la concentration de Mn ( $x$ ), l'hamiltonien peut s'écrire sous la forme :

$$H_{ech} = x \sum_{Ri} J (R - r) \langle S \rangle s \quad \text{I-2}$$

L'interaction entre les porteurs de la bande  $\Gamma_6$  (bande de conduction) ou les porteurs de la bande  $\Gamma_8$  (bande de valence) et les électrons d localisés s'écrit par l'hamiltonien d'échange :

$$H_{ech} = -xN_0\alpha\langle S \rangle s \quad \text{I-3}$$

$$H_{ech} = -xN_0\beta\langle S \rangle s$$

Où  $xN_0$  est la concentration d'ion magnétique,  $\langle S \rangle$  et  $s$  sont les composantes parallèles au champ magnétique des spins des porteurs localisés et délocalisés. Les constantes d'échange s-d et p-d, notées  $\alpha$  et  $\beta$  sont respectivement positives (interaction ferromagnétique) et négatives (interaction antiferromagnétique).  $\beta$  est généralement plus élevée (en valeur absolue) que  $\alpha$ .

### I-9.2 Interactions entre ions magnétiques :

Les principales interactions sont le super-échange, le double échange et l'interaction RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya et Yoshida).

#### ➤ Le super-échange :

C'est un processus où les deux ions magnétiques dans les semiconducteurs ferromagnétiques de type p sont corrélés via une interaction d'échange cinétique entre ces ions et la bande de valence.

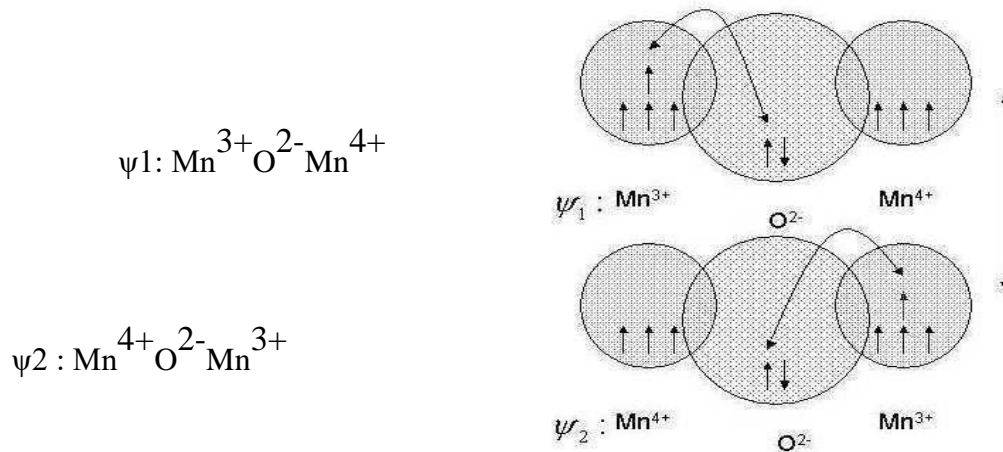
Dans beaucoup d'oxydes de métaux de transition (MT), ou des matériaux proches, les interactions magnétiques entre les ions des (MT) sont régulées par un anion intermédiaire.

#### ➤ Le double échange :

Le modèle de double-échange a été introduit par Clarence Zener [43,44] en 1951, pour expliquer la forte corrélation entre le caractère métallique et ferromagnétique, et il a été observé par Jonker et van Santen [45] dans les manganites substitués  $La_{1-x}D_xMnO_3$  (où D est un cation alcalino-terreux divalent).

Jonker et van Santen ont trouvé que l'ion  $Mn^{+3}$  a un moment de 4 magnétons de Bohr et l'ion  $Mn^{+4}$  un moment de 3 magnétons de Bohr. Ils ont donc associé la forte conductivité électrique au transfert des électrons de l'ion  $Mn^{+3}$  à l'ion  $Mn^{+4}$  :

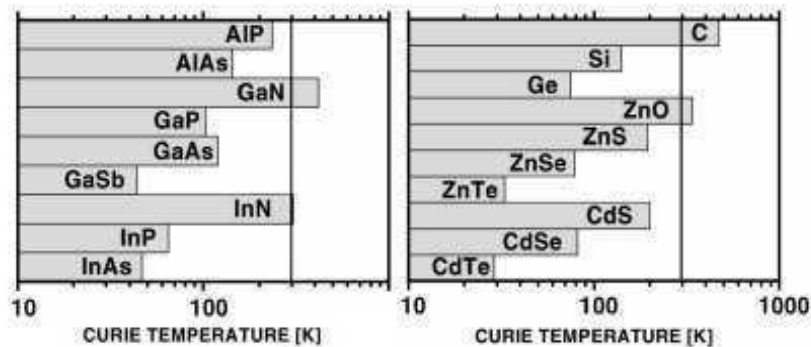
Zener a considéré le ferromagnétisme et la conductivité électrique, comme la conséquence de l'interaction entre les électrons de conduction et les spins localisés des orbitales d des ions de manganèse. En utilisant les règles de Hund, Zener a considéré que l'état fondamental devrait être caractérisé par l'alignement parallèle des spins des électrons localisés. L'électron devrait donc se déplacer dans cet environnement de spins localisés parallèles, afin de diminuer l'énergie du système. Zener a étudié le mécanisme d'interaction comme le transfert électronique entre les ions manganèse de l'état initial  $\psi_1$  à l'état final  $\psi_2$ , via l'ion oxygène. Il a appelé ce transfert le double-échange (Fig I.11) :



**Figure I.11:** *mécanisme de double échange de Zener*

Le super-échange est généralement antiferromagnétique tandis que le double échange est ferromagnétique.

Dietl et al. ont appliqué le modèle de Zener avec une description de la structure de bande de valence, ce qui a permis d'expliquer avec succès les températures de Curie observées pour le  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn})\text{As}$  et le  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn})\text{Te}$ . Le modèle de Zener du champ moyen, prend en compte l'anisotropie des interactions d'échanges par l'entremise des porteurs liés au couplage spin-orbite du matériau hôte. Cela révèle les effets importants du couplage spin-orbite dans la bande de valence en déterminant l'amplitude de la  $T_c$  et direction d'axe facile dans des semiconducteurs ferromagnétiques de type p. La température de curie est proportionnelle à la densité d'ions de manganèse et la densité des trous. Basé sur ce modèle, Dietl et al [46,47] ont prédit l'évolution de la  $T_c$  dans différents semiconducteurs de type p ( $10^{20}\text{cm}^{-3}$ ) dopés de 5% de manganèse. Ainsi d'après la théorie (Fig. I.12), les semiconducteurs à large bande interdite ont les  $T_c$  les plus élevés et qui peuvent atteindre des  $T_c$  supérieure à la température ambiante.



**Fig I.12 :** Températures de Curie calculées pour des semiconducteurs III-V (gauche), IV et II-VI (droite) contenant 5% de Mn de charge 2+ et une densité de trous de  $3.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  D'après Dietl et al. [47].

### ➤ Le mécanisme RKKY :

Le mécanisme RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya et Yoshida) a été introduit pour expliquer le ferromagnétisme dans les terres rares. En effet, dans ces matériaux, l'orbitale atomique non complètement pleine qui porte le moment magnétique est une orbitale profonde, et ainsi le modèle de ferromagnétisme pour les métaux de transition ne peut s'appliquer. Dans le mécanisme RKKY, le ferromagnétisme est expliqué par un couplage d'échange entre les électrons de conduction et le moment localisé porté par les orbitales 4f des terres rares. Dans ce modèle le signe du couplage dépend de la distance entre deux ions magnétiques, alternativement ferromagnétique et antiferromagnétique. Ce modèle a ensuite été appliqué pour expliquer le couplage ferromagnétique/antiferromagnétique entre deux couches minces d'un métal ferro-magnétique séparées par une couche mince d'un métal non-magnétique donnant lieu à un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique entre les deux couches selon l'épaisseur de la couche non-magnétique. Dans le cas de semiconducteurs magnétiques dilués, la distance entre deux ions magnétiques est plus courte que la distance moyenne entre deux spins délocalisés, dans ce cas, l'interaction RKKY est identique au double-échange dans le modèle de Zener. Cette interaction est à l'origine de la phase ferromagnétique des semiconducteurs (III, Mn) V à forte concentration de trous.



**Référence:**

- [1] Y.-J. Zhao, T. Shishidou, and A. J. Freeman, Phys. Rev. Lett., 90, p. 047204, (2003). "Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida-like Ferromagnetism in  $Mn_xGe_{1-x}$ ".
- [2] G. Kioseoglou, A. Hanbicki, C. Li, S. Erwin, R. Goswami, and B. Jonker, condmat/0302231 (submitted to Appl. Phys. Lett., (2003). "Epitaxial Growth of the Diluted Magnetic Semiconductors  $CryGe_{1-y}$  and  $CryMnxGe_{1-x-y}$ ".
- [3] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. G. Wilson, J. M. Zavada, and Y. D. Park, J. Vac. Sci. Technol. A, 20, p. 579, (2002). "Magnetic and structural properties of Fe, Ni and Mn-implanted SiC".
- [4] T. Story, R.R. Galazk, R.B. Frankel, et al. Phys. Rev. Lett, 56:777, 1986.
- [5] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang, and L. Esaki, Phys. Rev. Lett., 63, p. 1849, (1989). "Diluted magnetic III-V semiconductors".
- [6] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, and L. L. Chang, Phys. Rev. Lett., 68, p. 2664, (1992). "Magnetotransport Properties of p-type (In,Mn)As Diluted Magnetic III-V semiconductors".
- [7] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye, Appl. Phys. Lett., 69, p. 363, (1996). "(Ga,Mn)As : "A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs".
- [8] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y. M. D'aubigne and S. Tatarenko, Phys. Rev. Lett., 79, p. 511, (1997). "Observation of ferromagnetic transition induced by two dimensional hole gas in modulation doped CdMnTe quantum wells".
- [9] S. Choi, S.C. Hong, S. Cho, Y. Kim, J. B. Ketterson, C.-U. Jung, K. Rhie, B.-J. Kim, and Y. C. Kim, Appl. Phys. Lett, 81, p. 3606, (2002). "Ferromagnetism in Cr-doped Ge".
- [10] H. Saito, V. Zayets, Y. Suzuki, and K. Ando, J. Appl. Phys., 91, p. 8085, (2002). "Ferromagnetism in II-VI diluted magnetic semiconductor  $Zn_{1-x}Cr_xTe$ ".
- [11] H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata, and K. Ando, Phys. Rev. B, 66, p. 081201, (2002). "Magneto-optical studies of ferromagnetism in the II-VI diluted magnetic semiconductor  $Zn_{1-x}Cr_xTe$ ".
- [12] Phys. Rev. Lett., 90, p. 207202, (2003). "Room-temperature ferromagnetism in II-VI diluted magnetic semiconductor  $Zn_{1-x}Cr_xTe$ ".
- [13] M. Yamada, K. Ono, M. Mizuguchi, J. Okabayashi, M. Oshima, M. Yuri, H. J. Lin, H.H. Hsieh, C. T. Chen, and H. Akinaga, J. Appl. Phys., 91, p. 7908, (2002). "Growth of ferromagnetic semiconductor: (Ga, Cr) As".
- [14] A. Dakhama, B. LakshmiA, and D. Heiman, Phys. Rev. B, 67, p. 115204, (2003). "Magnetic interactions and transport in (Ga, Cr) As".

- [15] S. E. Park, H.-J. Lee, Y. C. Cho, S.-Y. Jeong, C. R. Cho, and S. Cho, Appl. Phys. Lett., 80, p. 4187, (2002). "Room-temperature ferromagnetism in Cr-doped GaN single crystals".
- [16] S. Y. Wu, H. X. Liu, L. Gu, R. K. Singh, L. Budd, M. Van Schilfgaarde, McCartney, D. J. Smith, and N. Newman, Appl. Phys. Lett., 82, p. 3047, (2003). "Synthesis, characterization, and modelling of high quality ferromagnetic Cr-doped AlN thin films".
- [17] S. G. Yang, A. B. Pakhomov, S. T. Hung, and C. Y. Wong, Appl. Phys. Lett., 81, p.2418, (2002). "Room-temperature magnetism in Crdoped AlN semiconductor films".
- [18] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, et al , Electrochemical and Solid-State Letters, 4, p. 119, (2001). "Magneticproperties of Fe- and Mn-implanted SiC".
- [19] H. Akinga, S. Nemeth, J. DE Boeck, L. Nistor, et al. Appl. Phys. Lett., 77,p. 4377,(2000). "Growth and characterization of low-temperature grown GaN with high Fe doping".
- [20] S.-J. Han, J. W. Song, C.-H. Yang, S. H. Park, et al. Appl. Phys. Lett., 81, p. 4212,(2002). "A key to Room-temperature ferromagnetism in Fe-doped ZnO : Cu".
- [21] J. H. Kim, H. Kim, D. Kim, Y. E. Ihm, and W. K. Choo, J. Appl. Phys., 92, p. 6066,(2002). "Magnetic properties of epitaxially grown semiconducting Zn<sub>1-x</sub>CoxO thin films by pulsed laser deposition".
- [22] J.-Y. Kim, J.-H. Park, B.-G. Park, H.-J. Noh, S.-J. OH, J. S. Yang, et al. Phys. Rev. Lett.,90, p. 017401, (2003). "Ferromagnetism Inducedby Clustered Co in Co-Doped Anatase TiO<sub>2</sub> Thin Films".
- [23] P. A. Stampe, R. J. Kennedy, Y. Xin, and J. S. Parker, J. Appl. Phys., 92, p. 7114, (2002). "Investigation of the cobalt distribution inTiO<sub>2</sub> :Co thin films".
- [24] S. A. Chambrs, T. Droubay, C. M. Wang, A. S. Lea, R. F. C. Farrow, L. Folks, V. Deline, and S. Anders, Appl. Phys. Lett., 82, p. 1257, (2003). "Clusters and magnetism in epitaxial Co-doped TiO<sub>2</sub>anatase".
- [25] K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, Appl. Phys. Lett, 79, p. 988,(2001). "Magnetic and electric properties of transtion-metal-dopedZnO films".
- [26] K. Rode, A. Anane, R. Mattana, et al. J. Appl. Phys., 93, p. 7676, (2003). "Magneticsemiconductors-based on cobalt substituted ZnO".
- [27] S. A. Chambrs, S. Thevuthasan, R. F. C. Farrow, R. MARKS,J. Thiele, L. Folks, et al.Appl. Phys. Lett., 82, p. 1257, (2003)."Epitaxial growth and properties of ferromagnetic Co-doped TiO<sub>2</sub> anatase".
- [28]Y. Matsumoto, M. Murkami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, et al. Science, 291,p. 854, (2001). "Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal– Doped Titanium Dioxide".

- [29] S. J. Pearton, M. E. Overberg, G. Thaler, , et al. J. Vac.Sci. Technol. A, 20, p. 721,(2002). "Characterization of High dose Mn, Fe, and Ni implantation into p-GaN".
- [30] H. Saeki, H. Tabata, and T. Kawai, Solid State communications, 120,p. 439, (2001). "Magnetic and electric properties of vanadium doped ZnO films".
- [31] S. Cho, S. Choi, S. C. Hong, Y. Kim, J. B. Ketterson, B.-J. Kim, Y. C. Kim, and J.-H. Jung, Phys. Rev. B, 66, p. 033303, (2002). "Ferromagnetism in Mn-doped Ge".
- [32] Y. D. Park, A. T. Hanbicki, S. C. Erwin, C. S. Hellberg, et al.Science, 295, p. 651, (2002). "A group-IV ferromagnetic semiconductor :  $Mn_xGe_{1-x}$ ".
- [33] G. T. Thaler, M. E. Overberg, B. Gila, R. Frazier, C. R. Abernathy,et al. Appl. Phys. Lett., 80, p. 3964, (2002). "Magnetic properties of n-GaMnN thin films".
- [34] S. Sonoda, S. Shimuzu, T. Sasaki, Y. Yamamoto, and H. Hori, Journal of Crystal Growth, 237, p. 1358. "Molecular beam epitaxy of wurtzite (Ga,Mn)N films on sapphire (0001) showing the ferromagnetic behaviour at room temperature".
- [35] M. L. Reed, N. A. El-Masry, H. H. Stadelmaier, M. K. Rittums,M. J. Reed, C. A. Parker ,J. C. Roberts, and S. M. Bedair, Appl. Phys. Lett., 79, p. 3473, (2001). "Room temperature ferromagnetic properties of (Ga,Mn)N".
- [36] M. E. Overberg, B. P. Gila, C. R. Abernathy, S. J. Pearton,N. A.et al. Appl. Phys. Lett., 79, p. 3128, (2001). "Magnetic properties of P-type GaMnP grown by molecular-beam epitaxy".
- [37] M. E. Overberg, B. P. Gila, G. T. Thaler, C. R. Abernathy, S. J.Pearnton, et al. J. vac. Sci. Technol. B, 20, p. 969, (2002). "Room temperature magnetism in GaMnP produced by both io implantation and molecular-beam epitaxy".
- [38] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, M. E. Ovrberg, C. R. Abernathy,S. J. Pearton, S. N. G. Chu, and R. G. Wilson, Phys. Rev. Lett., 89, p. 107203, (2002). "Unconventional Carrier-Mediated"



**CHAPITRE II :**  
**Théorie de la Fonctionnelle de la**  
**Densité DFT**

## Chapitre II : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT

### II-1 Introduction :

Dans un solide, l'association des particules élémentaires (ions et électrons), la répartition pour les atomes et les molécules, le milieu de déplacement et l'état physique de ces derniers joue un rôle essentiel pour investiguer sur les différentes propriétés physico-chimiques qui sont derrière une organisation intime des particules. A cet effet, il est nécessaire d'impliquer les méthodes de calcul comme un moyen d'accès supplémentaire à la compréhension des systèmes physiques. En général, ces simulations sont basées sur des méthodes de calcul pouvant être divisés en trois grandes catégories :

- ❖ Les méthodes empiriques, utilisant des données expérimentales en vue de trouver les valeurs des différents paramètres caractérisant le matériau semi-conducteur.
- ❖ Les méthodes semi-empiriques, qui nécessitent les paramètres atomiques et les données expérimentales en vue de prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement.
- ❖ Les méthodes Ab-Initio (méthodes du premier principe) utilisant seulement les constantes atomiques comme données pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

En ce qui concerne les études structurales des atomes, des molécules et des agrégats, des progrès considérables ont été réalisés au cours de ces dernières années dans plusieurs directions. Le traitement des effets relativistes, l'utilisation du pseudo-potential pour les électrons du cœur ont permis d'étendre à l'ensemble du tableau périodique le domaine des études ab-initio, mais certains composés continuent à poser des problèmes complexes. Les métaux de transition, avec la couche *d* partiellement remplie et des contributions très importantes de la corrélation, suscitent encore beaucoup de questions.

Pour un système à *N* corps, la résolution de l'équation de Schrödinger a besoin de certaines approximations. Parmi eux les méthodes *ab-initio* dites "de premier principe" qui présentent le plus d'intérêt, et comprennent:

- 1) Les méthodes de Hartree-Fock (HF), souvent utilisée par les chimistes.
- 2) Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT, ou Density Functional Theory), plus utilisées par les physiciens.

Ces méthodes ont pour objectif de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire de Paramètre ajusté à l'expérience, c'est-à-dire elles déterminent la fonction d'onde ( $\Psi$ ) et l'énergie (*E*) d'un système quantique.

La résolution de l'équation de Schrödinger d'un système complexe, nécessite l'introduction de différentes approximations communes aux deux méthodes HF et DFT qui sont l'approximation adiabatique de (Born-Oppenheimer) et l'approximation «orbitale». L'approximation adiabatique permet de séparer le mouvement électronique du mouvement nucléaire alors que l'approximation «orbitale», peut ramener un système dont les particules

interagissent entre elles à un système où les particules sont indépendantes. De cette approximation découle la méthode de HF à travers laquelle résulte la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin-orbitales monoélectroniques. Par contre dans la Fonctionnelle de densité, la densité électronique du système est exprimée comme une somme des densités associées à chaque particule [1].

## II-2 Méthode du Premier principe (ab initio) :

Les méthodes *ab initio* [2-3] cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantiques, sans utiliser de variables ajustables. Parmi les méthodes *ab initio*, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation du Problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. A l'origine, on parle de méthodes *ab initio* (*ab initio* : depuis le début) puisqu'elles sont basées simplement sur les équations de la mécanique quantique, et non sur des modèles empiriques et des constantes expérimentales. Elle consiste à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps [4].

Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques des structures électroniques du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. C'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides [5].

### II-3-1 Résolution de l'équation de Schrödinger :

Théoriquement l'étude des propriétés électroniques des solides est basée sur la mécanique quantique par la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système de N électrons. L'opérateur hamiltonien qui représente les différentes contributions à l'énergie totale du Système, est donné par l'équation suivante:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{II.1})$$

Où  $E$  est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction propre  $\Psi$ . Généralement, L'opérateur hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}_e(r) + \hat{T}_N(R) + \hat{V}_{ee}(r) + \hat{V}_{NN}(R) + \hat{V}_{Ne}(r, R) \quad (\text{II.2})$$

Où  $\hat{T}_e$  et  $\hat{T}_N$  sont respectivement les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des noyaux,  $\hat{V}_{ee}$  et  $\hat{V}_{NN}$  sont les opérateurs respectifs de l'énergie de répulsion entre électrons et entre noyaux,  $\hat{V}_{Ne}$  est l'opérateur d'énergie d'attraction entre noyaux et électrons. En



utilisant les unités électrostatiques, le terme  $4\pi\epsilon_0$  vaut 1. Les opérateurs qui forment l'hamiltonien peuvent s'écrire :

$$\hat{T}_e(r) = -\frac{\hbar}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2$$

$$\hat{T}_N(R) = -\frac{\hbar}{2M} \sum_i^N \nabla_i^2$$

$$\hat{V}_{ee}(r) = \sum_i^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$$

$$\hat{V}_{NN}(R) = \sum_i^N \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}$$

$$\hat{V}_{Ne}(r, R) = -\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|}$$

Où  $\hbar = h/2\pi$  et  $h$  la constante de Planck,  $m$  la masse d'un électron,  $M$  la masse du noyau et  $Z$  sa charge.

L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, l'une cinétique et l'autre potentielle. La partie cinétique est composée de termes  $\hat{T}_e$  pour les électrons et  $\hat{T}_N$  pour les noyaux. La contribution à l'énergie potentielle est attractive entre électrons et noyaux ( $\hat{V}_{Ne}$ ), et répulsive entre électrons-électrons ( $\hat{V}_{ee}$ ) et noyaux-noyaux ( $\hat{V}_{NN}$ ).

### II-3-2 Approximation de Born-Oppenheimer 1927 :

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé une approximation pour le calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide. Elle a permis de négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, et ne tiennent compte que de celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires [6]. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $\hat{T}_N$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux qui devient une constante choisie comme nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien (II.2) devient alors:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \tag{II.3}$$

L'approximation de Born-Oppenheimer qualifiée d'adiabatique consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement  $\hat{T}_N$  et  $\hat{V}_{NN}$  pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

**II-4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :**

Après le l’approche de base proposée par Thomas et Fermi dans les années 1920 [7-8]. Hohenberg et Kohn et Sham [9-10], ont franchi les pas par la proposition de deux théorèmes dont la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory) se découlait. Ces théorèmes stipulent qu’il est possible de décrire l’état fondamental d’un solide à partir de sa densité électronique. Les cristaux peuvent être considérés, d’après l’approximation de Born-Oppenheimer, comme constitués d’électrons se déplaçant dans un potentiel périodique dû aux noyaux atomique. L’énergie totale du système est une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho_0(r)$  pour laquelle il est possible d’utiliser le principe variationnel : l’unique densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité d’état fondamental.

**II-4-1 Théorèmes d’Hohenberg-Kohn (1964) :**

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn suivants [9]:

*Premier théorème:* Pour tout système d’électrons en interaction, le potentiel externe  $V_{ext}(r)$  est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité électronique de l’état fondamental  $\rho_0(r)$ . Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l’état fondamental  $\rho_0(r)$

*Second théorème :* L’énergie totale du système peut alors s’écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique,  $E = E[\rho]$ , et le minimum de l’énergie totale du système correspond à la densité exacte de l’état fondamental  $\rho(r) = \rho_0(r)$  (principe variationnel). Les autres propriétés de l’état fondamental sont aussi fonction de cette densité électronique de l’état fondamental».

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \tag{II.4}$$

Pour un système polarisé, on peut écrire:

$$E[\rho_0] = E[\rho \uparrow, \rho \downarrow] \tag{II.5}$$

Les deux théorèmes ne donnent aucune indication concernant la forme de  $E[\rho]$  dont dépend La DFT. De ce fait, il est nécessaire d’introduire des approximations fiables permettant de traiter  $E[\rho]$ .

La fonctionnelle de l’énergie totale de l’état fondamental s’écrit comme suit:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | (\hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext}) | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | (\hat{T} + \hat{V}) | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \\ &= F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \tag{II.6}$$

$F_{HK}[\rho]$  Est la fonctionnelle de *Hohenberg et Kohn*, elle est valable pour n'importe quel système à plusieurs électrons. De même, les deux théorèmes ne donnent aucune indication sur la forme de  $F_{HK}[\rho(r)]$ .

### II-4-2 Approche de Kohn-Sham (1965) :

L'approche proposée par Kohn et Sham [10] en 1965 suite aux travaux de Hohenberg et Kohn, est basée sur l'idée suivante:

Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'ondes mono particules  $\phi_i(r)$ , où le gaz de particules fictives présente à l'état fondamental la même densité électronique, donc la même énergie  $E[\rho]$  que le gaz électronique réel. Cette idée constitue la base de calculs ab-initio par la théorie de la fonctionnelle de la densité pour le système interactif qui peut être exprimée par:

$$F[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (II.7)$$

Avec:

$T_0[\rho(r)] \rightarrow$  l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant.

$E_H[\rho(r)] \rightarrow$  le terme de Hartree (interaction coulombienne entre les électrons).

$E_{xc}[\rho(r)] \rightarrow$  une fonctionnelle dite "*énergie d'échange et de corrélation*" décrivant l'interaction inter-électronique.

$V_{ext}[\rho(r)] \rightarrow$  terme qui décrit l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme:

$$\hat{H}_{KS} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (II.8)$$

Avec  $\phi_i(\vec{r})$  est la fonction d'onde à une particule et  $\varepsilon_i$  est l'énergie d'une particule.

Les particules fictives subissent un potentiel effectif  $\hat{V}_{eff}(\vec{r})$  somme de trois potentiels :

$$\hat{V}_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{xc}(\vec{r}) \quad (II.9)$$

Les deux termes  $\hat{V}_H$  et  $\hat{V}_{xc}$  s'expriment en fonction de la densité Electronique [11-12]:

$$\hat{V}_H = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (II.10)$$

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)}$$

Avec  $i \neq j$ , La densité d'électrons est donnée par la somme de tous les états occupés [13]:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{occ} \phi_i^*(r) \phi_i(r) \quad (\text{II.11})$$

La résolution des équations de Kohn et Sham reste impossible tant que le potentiel  $\hat{V}_{xc}$  ne présente pas de forme explicite.

### II-4-3 Le potentiel d'échange et corrélation $V_{xc}(r)$ :

Le potentiel  $\hat{V}_{xc}(r)$  jouant le rôle clef pour la DFT, et qui permet de compenser la perte d'information sur les propriétés d'échange et de corrélation du gaz électronique due au passage d'une fonction d'onde réelle multi particules vers des fonctions d'onde fictives mono particules sans interactions par la méthode de Kohn et Sham..

Les électrons dans un gaz électronique réel ont des fonctions d'ondes antisymétriques. De ce fait, elles engendrent une séparation spatiale des électrons de même spins. C'est-à-dire que deux électrons ne peuvent subsister dans le même état quantique, sauf le cas asymétrique (l'un parallèle et l'autre antiparallèle) leur énergie coulombienne est aussi réduite. Il est nécessaire de mentionner la contribution de la différence d'énergie dite *énergie d'échange* dans le calcul de l'énergie totale. Sa détermination est souvent référée à l'approximation de Hartree-Fock [14], qui suppose que l'électron subit un champ effectif self-consistant dû aux autres électrons. Mais dans cette approximation, l'énergie de coulomb associée à tous les électrons ainsi que celle des électrons de spins opposés, est réduite. Ainsi, il faut exclure l'énergie calculée par l'approximation de Hartree-Fock de l'énergie du système (à plusieurs corps). Cette différence d'énergie est appelée *l'énergie de corrélation*.

#### II-4-3-a Approximation de la Densité Locale (LDA):

L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) consiste à supposer que le potentiel d'échange et de corrélation est une fonctionnelle de la densité électronique locale.

On considère que le système que l'on étudie se comporte localement comme un gaz homogène, l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans le gaz réel en tous point  $r$  de l'espace  $\varepsilon_{xc}([p], r)$  soit égale à l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans le gaz homogène de même densité  $\rho(r)$ ,  $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}([p], r)$  alors l'énergie totale d'échange et de corrélation du gaz réel vaut donc [11-12]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.12})$$

$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante égale à sa valeur en  $\vec{r}$ . Ainsi, pour un élément de volume  $d^3\vec{r}$  centré au point A de position  $\mathbf{r}$ , l'énergie d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité électronique au point A.

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est la somme des deux compositions, échange  $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$  et corrélation  $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$  :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.13})$$

dont la partie échange est calculée à travers la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac:

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (\text{II.14})$$

La partie corrélation est complexe, et plusieurs formes sont proposées dans la littérature [15-18]. Une telle approximation donne de meilleurs résultats dans le cas de systèmes pour lesquels la densité électronique varie lentement, les calculs ont cependant montré qu'elle donnait des résultats relativement corrects pour de matériaux avec des liaisons covalentes. En revanche, l'inconvénient majeur est qu'elle surestime les énergies de liaisons, et sous-estime les longueurs de liaisons.

### II.4-3-b L'approximation de la densité de spin locale (LSDA) :

Pour l'étude des matériaux magnétiques, l'énergie d'échange et de corrélation semble incomplète, au moment où le spin de l'électron joue un rôle crucial dans ces systèmes.

L'intervention des deux densités,  $\rho \uparrow(\vec{r})$  pour les électrons majoritaires (spin-up) et  $\rho \downarrow(\vec{r})$  pour les électrons minoritaires (spin-down) dans la matrice de densité, dans un

potentiel  $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$  dépend explicitement des orientations de spin (up et down). Le terme d'échange et de corrélation est décrit par la formule [19]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.15})$$

Où  $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. L'approximation LSDA a une tendance à sous-estimer les valeurs de gap dans le cas des matériaux fortement corrélés.

### II-4-3-c Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Dans l'approximation LDA, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité locale et non des variations locales de cette densité, on peut dire qu'elle bien adaptée seulement aux systèmes homogènes. L'approximation LSDA permet une description correcte des comportements physiques seulement pour des calculs ne demandant pas de grandes précisions, or elle donne une énergie d'échange et de corrélation qui est généralement sous-évaluée d'environ 10% pour tous les atomes, molécules et solides. Il paraît naturel qu'une approximation ait vu le jour pour tenter de prendre en compte ces déviations dans la fonctionnelle d'échange et de corrélations. Cette approximation est connue sous le nom GGA (Generalized Gradient Approximation) et définit une fonctionnelle d'échange et de corrélation qui dépend non seulement de la densité électronique locale mais aussi du gradient local de cette densité [20] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.16})$$

Où  $f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$  est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité. De même, il existe plusieurs paramétrisations de la fonction  $f_{xc}$  en GGA [21,23], qui dépendent du choix de l'étude (propriétés structurales et électroniques, structure de bande, ...). L'avantage de la GGA est qu'elle peut améliorer la précision sur la valeur de l'énergie totale, les énergies d'atomisation, les énergies de barrière ou les écarts d'énergie entre différentes structures, elle apporte également une correction sur les liaisons chimiques qu'elle a tendance à rendre plus faibles et dont elle augmente la longueur. L'avantage de la GGA est qu'elle donne des résultats relativement meilleurs pour des matériaux présentant des variations spatiales de la densité électronique ; c'est notamment le cas de oxydes de métaux de transition qui possèdent des électrons très localisés. La version GGA utilisée par la suite est la version PBE (Pedrew-Burke-Ernzerhof) [22].

### II.4-3-d L'approximation Engel-Vosko (EV-GGA) :

Bien que les deux approximations (GGA et LDA) aient montré leur efficacité, elles ne donnent pas toujours des résultats satisfaisants. Par exemple le cas d'un isolant ou elles échouent à déterminer et reproduire l'état fondamental de certains métaux (les largeurs de bandes interdites, composés à base de terres rares,...). Afin de corriger cette lacune, Engel et Vosko ont montré [28], que la GGA ne s'améliore pas sur l'expansion du second ordre du gradient généralisé à cause de l'annulation des erreurs locales, d'où la correction apportée au terme de corrélation, par le mixage du second ordre du gradient généralisé avec le terme exacte de corrélation de Hartree-Fockest nécessaire. Une nouvelle approximation dite "approximation Engel-Vosko (EVGGA)" s'avère plus efficace pour le calcul du gap, mais son point faible est l'estimation de l'énergie fondamentale en fonction des paramètres structuraux.



### II.4-3- Potentiel de Becke Johnson modifié (mBJ) :

Suite au constat de tous les problèmes rencontrés dans les approximations apportant différentes corrections afin de se rapprocher à la valeur exacte du gap énergétique. Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [25], a été récemment publiée par Tran et Blaha [26]. Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Trani-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code Wien2k [27]. Tran et Blaha ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. le potentiel effectif optimisé. Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donnée, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de la grande autocohérence) telles que les fonctionnelles hybrides et la méthode GW. [28].

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha a rapporté pour les solides un gap entre 1.1 eV et 1.3 eV et pour ceux qui possèdent un gap plus large une valeur qui varie entre 1.4 et 1.7., et pour plus de détail sur les formules en vous recommande [29].

### II.4-4 Résolution des équations de Kohn et Sham :

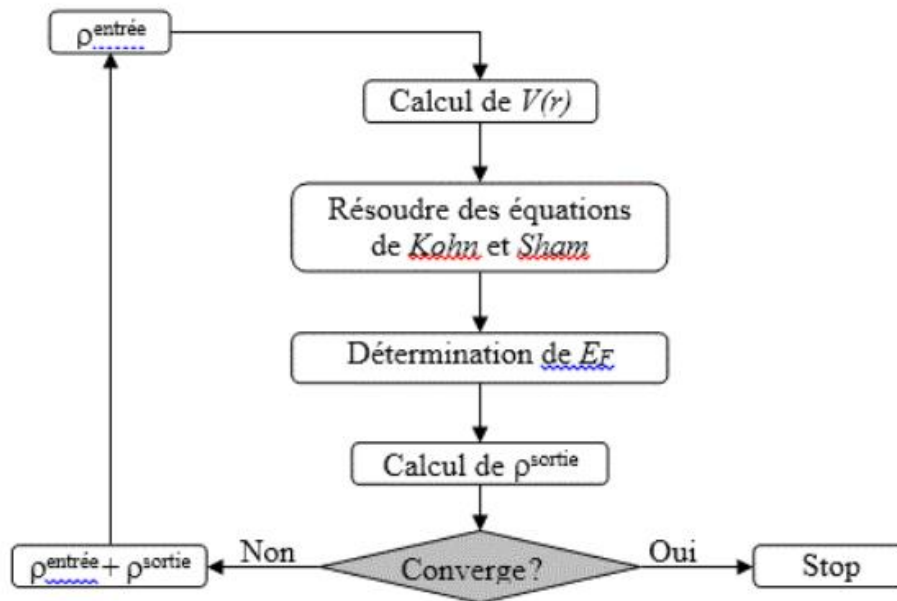
La résolution des équations de Kohn et Sham n'est pas possible analytiquement, il est nécessaire d'utiliser une méthode itérative [21,22]. D'après le théorème de *Hohenberget Kohn*, l'énergie est variationnelle, et la vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie. La densité de charge est obtenue l'aide de l'équation (II.11) [30], et celle de la

$(1+i)^{ième}$  itération à la forme suivante :

$$\rho_{entrée}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{entrée}^i + \alpha\rho_{sortie}^i \quad (II.17)$$

Où  $\alpha$  est un paramètre de mixage.

Dans le cas où  $\alpha$  est suffisamment petit les itérations convergent. Cependant, le rayon de convergence devient rapidement petit quand la dimension de la cellule unité augmente, particulièrement pour les systèmes métalliques. Différentes techniques de calcul ont été élaborées dont la méthode de *Broyden* [31] illustrée dans le schéma de la figure II-1. Cette méthode ou technique commence par une superposition des densités atomiques afin de construire la densité cristalline initiale  $\rho^{entrée}(r)$ , qui est utilisée par la suite pour le calcul du potentiel  $V(r)$  utilisé dans la résolution des équations de *Kohn et Sham* pour une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi. À la fin, une nouvelle densité de sortie doit être créée et testée suivant des critères de convergence. Si cette densité obéit à ces conditions, le calcul s'arrête, sinon les densités de sortie et d'entrée sont mixées suivant l'équation (II-17) et le processus se répète jusqu'à la convergence.



**Figure II.1:** Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité

## Reference :

- [1] T. Belaroussi, Étude des propriétés optoélectroniques et thermiques des anti-pérovskites MNLg<sub>3</sub>, Université de USTO-MB, Thèse (2011).
- [2] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, Hartree-Fock, (Springer Verlag, 1986).
- [3] W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. C. Schulthess, and J. M. MacLaren, Phys. Rev. B 63, 054416 – Published 8 January 2001.
- [4] G. A. Wijs and R. A. de Groot, Phys. Rev. B 64, R020402 (2001).
- [5] D. Orgassa, H. Fujiwara, T. C. Schulthess, and W. H. Butler, Phys. Rev. B 60, 13 237 (1999).
- [6] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, (1927) 457
- [7] L. H. Thomas, The calculations of atomic field, Proc. Camb. Phil. Soc. 3 (1927) 542
- [8] E. Fermi, Z. Physik 48 (1928) 73.
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B (1964) 864.
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A (1965) 1133.
- [11] M. C. Payne, M. P. Teter and D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos 'Iterative minimisation techniques for iterative ab-initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients' Rev. Mod. Phys. 64, (1992) 1045.
- [12] R. M. Martin, 'Electronic structure - Basic Theory and Practical Methods' Cambridge University Press (2004) 624.
- [13] D. Singh, Planewaves, Pseudopotentials, and LAPW Method, Kluwer Academic (1994).
- [14] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, Hartree-Fockab-initio treatment of crystalline systems, 29 (1986) 1755-1774.
- [15] P. H. T. Philipsen, E.J. Baerends, Cohesive energy of 3d transition metals: Density functional theory atomic and bulk calculations, Phys. Rev. B, 54 (1996) 5326.
- [16] D. M. Ceperley, B.J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, Phys. Rev. Lett.45 (1980) 566-569.
- [17] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200.
- [18] J. P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [19] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a crystal analysis. Can. J. Phys., 58(8) (1980) 1200-1211.
- [20] J. A. White and D. M. Bird. Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in Car-Parrinello total energy calculations. Phys. Rev, B50(7) (1994) 4954-4957.
- [21] J. P. Pedrew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Application of the

generalized gradient approximation for exchange and correlation. Phys. Rev. B, 46(11) (1992) 6671-6687

- [22] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys. Rev. Lett. 77 (18), (1996) 3865-3868
- [23] A. D. Becke, Density function exchange energy approximation with correct asymptotic behavior. Phys. Rev. A, 38(6), (1988) 3098-3100.
- [24] E. Engel, S.H. Vosko, Phys. Rev. B 47, (1993) 13164
- [25] Becke A D and Johnson E R, J. Chem. Phys. 124 (2006) 221101.
- [26] Blaha P, Schwarz K, Kvasnicka G D and Luitz J 2001 WIEN2k An Augmented Plane Wave+ Local Orbitals Program For Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitatwien, Austria) ISBN.
- [27] Tran F, and Blaha P, Phys. Rev. Lett. 102 226401 (2009).
- [28] Shishkin M, Marsman M and Kresse G, Phys. Rev. Lett. 99 246403 (2007).
- [29] SouheylaMamoun, Etude AB intio des propriétés électroniques t optiques du niobate de lithium (LiNbO3) stoechiométrique, Thèse doctorat, université de LORRAINE, Metz, France.
- [30] D. Single, H. Krakauer, and C. S. Wang. Phys. B34, (1986) 8391.
- [31] C. G. Broyden. Math. Comp, 19, (1965) 577.

## CHAPITRE III :

Méthode des ondes planes augmentées linéarisées.

## Chapitre III : Méthode des ondes planes augmentées linéarisées

### III.1. Introduction :

Il existe plusieurs méthodes de calcul pour déterminer les propriétés des solides, ces méthodes sont classées en trois catégories selon les données utilisées (des résultats expérimentaux ou des données fondamentales)

- ❖ Les méthodes empiriques sont à l'origine des résultats expérimentaux obtenus.
- ❖ Les méthodes semi-empiriques sont des techniques qui résolvent approximativement l'équation de Schrödinger pour les systèmes à plusieurs électrons dans lesquelles les calculs nécessitent des résultats purement expérimentaux et des données fondamentales, c'est-à-dire les méthodes semi-empiriques utilisent des données ajustées sur des résultats expérimentaux afin de simplifier les calculs.
- ❖ Les méthodes *ab-initio* pour lesquelles les calculs nécessitent seulement des données fondamentales.

Il existe plusieurs méthodes de calcul des propriétés des solides et leur point commun est la résolution de l'équation de **Kohn** et **Sham** de façon autocohérente. Cette dernière est l'origine de plusieurs méthodes numériques, parmi ces méthodes qui sont utilisées dans le calcul *ab-initio* (les méthodes des premiers principes), la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total (FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) qui permet de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul; ces différents types de la méthode LAPW seront présentés dans les paragraphes suivants.

#### III.2.1. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total (FP-LAPW):

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) est développée par **Andersen** [1]; fondamentalement, c'est une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) élaborée par **Slater** [2,3] (cette méthode est détaillée encore plus dans le livre de Loucks [4]).

Dans cette approche, l'espace de la matière est divisé en deux régions : une région sphérique proche du noyau des atomes dite sphère MT « muffin-tin » et une région entre ces sphères dite interstitielle (voir la figure (III.1)).

Dans la méthode LAPW, on doit avoir la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT, pour cette raison le potentiel atomique doit s'écrire sous la forme suivante :



$$v(r) = \begin{cases} \sum_{lm} v_{lm}(r) Y_{lm}(r) \\ \sum_l v_k(r) e^{ikr} \end{cases} \quad (\text{III-1})$$

Cette continuité caractérise la qualité du potentiel total dans cette méthode « full-potential LAPW ». Avant de décrire la méthode FP-LAPW et d'exposer leur principe fondamental, il fallait voir les différents aspects de la méthode APW, nous rappellerons les bases de cette dernière.

### III.2.2.1 Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

#### III.2.2.1.1 Historique de la Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW) :

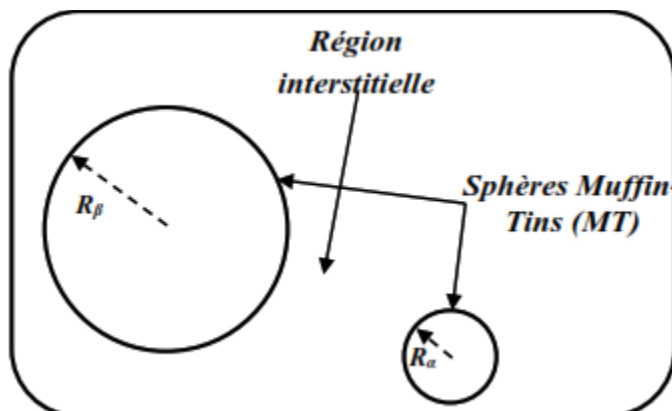
À la recherche d'une base qui emploie des fonctions autres que les ondes planes, *Slater* a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale.

En 1937, *Slater* expose la Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW) dans son article [5-33] dans laquelle, il a supposé qu'au voisinage du noyau atomique le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux que dans un atome isolé.

Certainement, ils varient fortement (le potentiel et les fonctions d'onde) sous le format semi-sphérique, les électrons qui sont loin du noyau sont considérés comme étant libres, d'où leur comportement est représenté par des ondes planes. La méthode APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour décrire le potentiel cristallin qui s'appelle le potentiel « Muffin-Tin » [6].

#### III.2.2.1.2. Principe de la Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW) :

Selon cette approximation, la cellule unitaire se divise en deux régions, un schéma illustratif est représenté dans la Figure III.1.



**Figure III.1** Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques: les sphères Muffin-Tin  $\alpha$  et  $\beta$  de rayons Muffin-Tin  $R_\alpha$  et  $R_\beta$ , respectivement.

- ❖ Dans cette figure, la première région décrit les sphères appelées les sphères « Muffin-tin » [5] qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome  $\alpha$  de rayon  $R_\alpha$  (les sites atomiques) dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées.
- ❖ La seconde décrit la région interstitielle qui couvre tous l'espace résiduel non occupé par les sphères (voir la figure (III.1)), où le potentiel est lisse et continue qui se varie très lentement.

Dans laquelle, deux catégories de bases appropriées sont utilisées :

- ✓ Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-tin » (région I).
- ✓ Des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par les fonctions d'ondes  $\phi_1$  et  $\phi_2$  qui sont écrites sous la forme suivante:

$$\begin{aligned} \phi(\vec{r}) &= \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G G_G e^{i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{r}} & r > R_\alpha \\ \phi(\vec{r}) &= \sum_{lm} A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{aligned} \tag{III.1}$$

$\phi(\vec{r})$  : La fonction d'onde.

$\Omega$  : Le volume de la cellule unitaire de simulation.

$U_l^\alpha(r, E_l)$  : La fonction radiale.

$Y_{lm}(r)$  : L'harmonique sphérique.

$C_G, A_{lm}$  : Les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique.

$\vec{k}$  : Le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (ZB).

$\vec{G}$  : Le vecteur de réseau réciproque.

$\vec{r}$  : Les positions à l'intérieur des sphères  $\alpha$  et  $\beta$ .

$R_\alpha, R_\beta$  : Les sphères Muffin tin  $\alpha$  et  $\beta$ .

La fonction  $U_l^\alpha(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger valable dans la partie radiale, elle s'écrit sous la forme suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad \text{III-2}$$

Dans cette équation,  $V(r)$  est la composante sphérique du potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  est l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation (III.2) sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur, où cette orthogonalité sera disparaît à la limite de sphère [7] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad \text{III-3}$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ , respectivement. Le recouvrement est construit par l'utilisation de l'équation (III.3) en l'intégrant par partie.

**Slater** justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que :

- ✓ Les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.
- ✓ Les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est une valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubiques à faces Centrées, et de moins en moins satisfaisante lorsque la diminution de la symétrie d'un matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\phi(r)$  à la surface de la sphère MT, il fallait que les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$ , ceux des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Après quelques calculs algébriques, le résultat de  $A_{lm}$  est :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|k+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad \text{III-4}$$

Où les  $j_l$  sont les fonctions sphériques de Bessel et  $4\pi$  provient de la surface des sphères Muffin-Tin. [6]. A partir de cette équation (III. 4), les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminées en fonctions des ondes planes  $C_G$  et de  $E_l$  (les paramètres d'énergie). Les fonctions individuelles sont étiquetées par  $G$ , qui deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales à l'intérieur des sphères, donc on obtient des Ondes Planes Augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$  ; en conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ , ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être

obtenues par une simple diagonalisation, en revanche, est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW qui est déjà construite représente quelques difficultés de calcul, dont celles liées au problème de l'asymptote, car les coefficients donnés par l'équation (III.4) contiennent le terme  $U_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation mentionnée. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquelles la valeur  $U_l(R_\alpha)$  s'annule à la limite de la sphère, c'est la définition du le problème de l'asymptote. En consequant, les calculs deviennent plus en plus compliqués quand les bandes apparaissent au voisinage de l'asymptote.

Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par *Koelling* [7] et par *Andersen* [8].

### III.2.3. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW)

La méthode LAPW constitue l'une des bases les plus précises pour la prédiction des propriétés physiques pour les solides cristallins, et comme nous avons déjà eu dans les paragraphes précédents, cette méthode utilise une description du potentiel de type Muffin Tin qui correspond à une amélioration de la méthode APW développée par *Andersen* [10,11], *Koelling* et *Arbman* [10,8] et basée sous l'encadrement de l'idée de Marcus.

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)y_{lm}$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)y_{lm}$  par rapport à l'énergie.

Les fonctions  $U_l(r)y_{lm}$  doivent satisfaire la condition suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = 0 \tag{III-5}$$

Les fonctions radiales  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  assurent à la surface de la sphère MT la continuité avec les ondes planes. Donc, les fonctions d'onde augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW :[26]

Avec ce développement, la forme explicite des fonctions de base est :

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G G_G e^{i(\vec{K}+\vec{G}) \cdot \vec{r}} \tag{III-6} \quad r > R$$

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_0) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_0)] Y_{lm}(r) \tag{III-6} \quad r < R$$

Où  $E_l$  est l'énergie de linéarisation, et  $\beta_{lm}$  sont les coefficients qui correspondents à la fonction  $\dot{U}_l(r)$  et qui portent la même nature celle des  $A_{lm}$ . Ces derniers sont déterminés pour assurer la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin tin ». Dans la méthode LAPW, on utilise uniquement des ondes planes dans la zone interstitielle comme dans le cas de la méthode APW, tandis qu'à l'intérieur de la région des sphères « Muffin-tin », les fonctions LAPW sont mieux adoptées par rapport à celles de la méthode APW.

Par conséquent, les fonctions radiales obéissent à l'équation de linéarisation suivante (voire équation (III.7)). La fonction  $U_l(r)$  se base sur la série de Taylor [9], où elle peut être développée en fonction de sa dérivée par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r)$  et en fonction de l'énergie  $E_l$  :

$$U_l(r, E) = U_l(r, E_1) + (E - E_0)U_l(r, E_0) + O((E - E_1)^2) \quad \text{III-7}$$

$$\dot{U}_l(r, E_0) = \frac{\partial U_l(r)}{\partial E} \quad \text{III-8}$$

Où  $O((E - E_1)^2)$  : représente l'erreur énergétique en terme quadratique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Néanmoins, avec cette procédure, les calculs perdent de précision par rapport à la méthode APW qui reproduit des fonctions d'onde très correctes, donc la méthode LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre  $(E - E_1)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_1)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie et avec une seule valeur de  $E_l$ . Lorsque cette obtention devient compliquée, on peut généralement diviser la fenêtre énergétique en deux parties, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera forcément différente de zéro.

### III.2.4. Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW :

On peut les résumer en quelques points.

- ✓ Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes (au  $K$ -point donné) sont obtenues avec précision grâce à une seule diagonalisation, tandis que dans l'APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.

- ✓ Le problème d'asymptote (à la frontière de la sphère) ne se pose pas dans LAPW c'est-à-dire l'introduction de la dérivée de la fonction radiale (la continuité) assure le non-découpage des ondes planes et les orbitales locales.
- ✓ Les fonctions de base de la méthode LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variationnelle, par contre dans la méthode APW, le paramètre d'énergie est prié fixe au lieu d'être variationnel.
- ✓ Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est considérablement réduit ainsi la convergence est rapidement atteinte.

## 2.5. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW c'est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [8]. Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs de l'énergie  $E_l$  au centre des bandes, mais ceci n'est pas toujours possible car il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales  $4f$  [10, 11] ainsi les métaux de transition [12].

Pour pouvoir remédier cette situation, il faut choisir soit l'usage des fenêtres d'énergies multiples ou utiliser le développement en orbitales locales.

### III.2.5.1. Méthode LAPW+LO :

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. **Singh** [13] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée de l'une des de ces fonctions par rapport à l'énergie:

$$\varphi(\vec{r}) = 0 \quad r > R_\alpha \quad \text{III-9}$$

$$\varphi(\vec{r}) = [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un 'l' et un 'm' donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes équivalents et inéquivalents étant considérés).



Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà d'un traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction.

Cette amélioration est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation qui est basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette nouvelle méthode originale à une catégorie (série) de composés beaucoup plus large.

### III.2.5.2. Méthode APW+lo :

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, où les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes les deux une limitation importante.

**Sjösted, Nordström et Singh [14]** ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo », elle est correspondante à une base indépendante de l'énergie (comme était dans la méthode LAPW+LO), aussi elle ne requiert qu'une seule énergie de coupure des ondes planes, où cette énergie de coupure est très faiblement supérieure à celle nécessaire dans la méthode APW.

Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant  $U_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Du fait qu'une base d'énergies est fixée, cette méthode ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivant :

- ✓ Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies  $E_i$  fixées :

$$\phi(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad r > R_\alpha \quad \text{III-10}$$

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha$$

- ✓ Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO, sont définies par:

$$\phi(\vec{r}) = 0 \quad r > R_\alpha \quad \text{III-11}$$

$$\phi(r) = [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre  $l$ . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états  $3d$  des éléments de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère par la base APW+lo et le reste par la base LAPW [15].

### II.2.6. Principe de la méthode FP-LAPW

La FP-LAPW combine le choix de groupe de base de LAPW avec le traitement complet du potentiel et de la densité de charge. [27]

Aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge, il n'existe pas d'approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des sphères Muffin-Tin, c'est le potentiel n'est pas forcément sphérique dans les sphères, en revanche il devient constant entre elles [9, 16].

Le potentiel et la densité de charge sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, ainsi en des séries de Fourier dans les régions interstitielles, cela implique l'originalité du nom potentiel total « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT qui peut se développer sous la forme suivante:

$$V(r) = \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha$$

III-12

$$V(r) = \sum_k V_k(r) e^{ikr} \quad r > R_\alpha$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme suivante :

$$\rho(r) = \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha$$

III-13

$$\rho(r) = \sum_k \rho_k(r) e^{ikr} \quad r > R_\alpha$$

La FP-LAPW est une méthode qui présente un double avantage à offrir une description complète du potentiel ainsi celle des électrons. Elle sera une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême.

### III.2.7. Code de calcul WIEN2k :

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code *WIEN*, ce code est un ensemble de programmes élaborés par **Blaha, Schwarz** et leurs collaborateurs [17], qui a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [18], les minéraux [19], les surfaces des métaux de transition [20], les oxydes non ferromagnétiques [21], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [22]. Il existe plusieurs versions du code *WIEN* dont le *WIEN97* [23] qui a été par la suite amélioré pour la version *WIEN2k* [24]. L'organigramme du code *WIEN2k* est représenté schématiquement dans la Figure III.2, notant que les différents programmes indépendants qui comprennent le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT, où ils peuvent être exécutés, en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul se résume en trois étapes :

#### III.2.7.1. Initialisation :

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), tel que les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires exécutés tel que:

**NN** : un sous-programme permettant de vérifier les distance entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi de déterminer le rayon atomique des sphères.

**LSTART** : il permet de générer les densités atomiques, aussi il définit comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

**SYMMETRY** : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

**KGEN** : il génère le nombre de  $k$ -points dans la première zone de Brillouin.

**DSART** : il génère une densité électronique de départ (initiale) pour démarrer le cycle auto-cohérent (le cycle SCF), où cette densité est produite par la superposition des densités atomiques qui sont déjà générées dans LSTART.

#### III.2.7.2. Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant)

Dans cette étape, les énergies et les densités électroniques de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont:

**LAPW0**: il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité électronique.

**LAPW1**: il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2**: il calcule les densités électroniques de valence et l'énergie du niveau de Fermi.

**LCORE:** il calcule les états et les densités électroniques de coeur.

**MIXER:** il réunit les densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et du coeur).

III.2.7.3. Détermination des propriétés :

Une fois le calcul auto-cohérent est achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

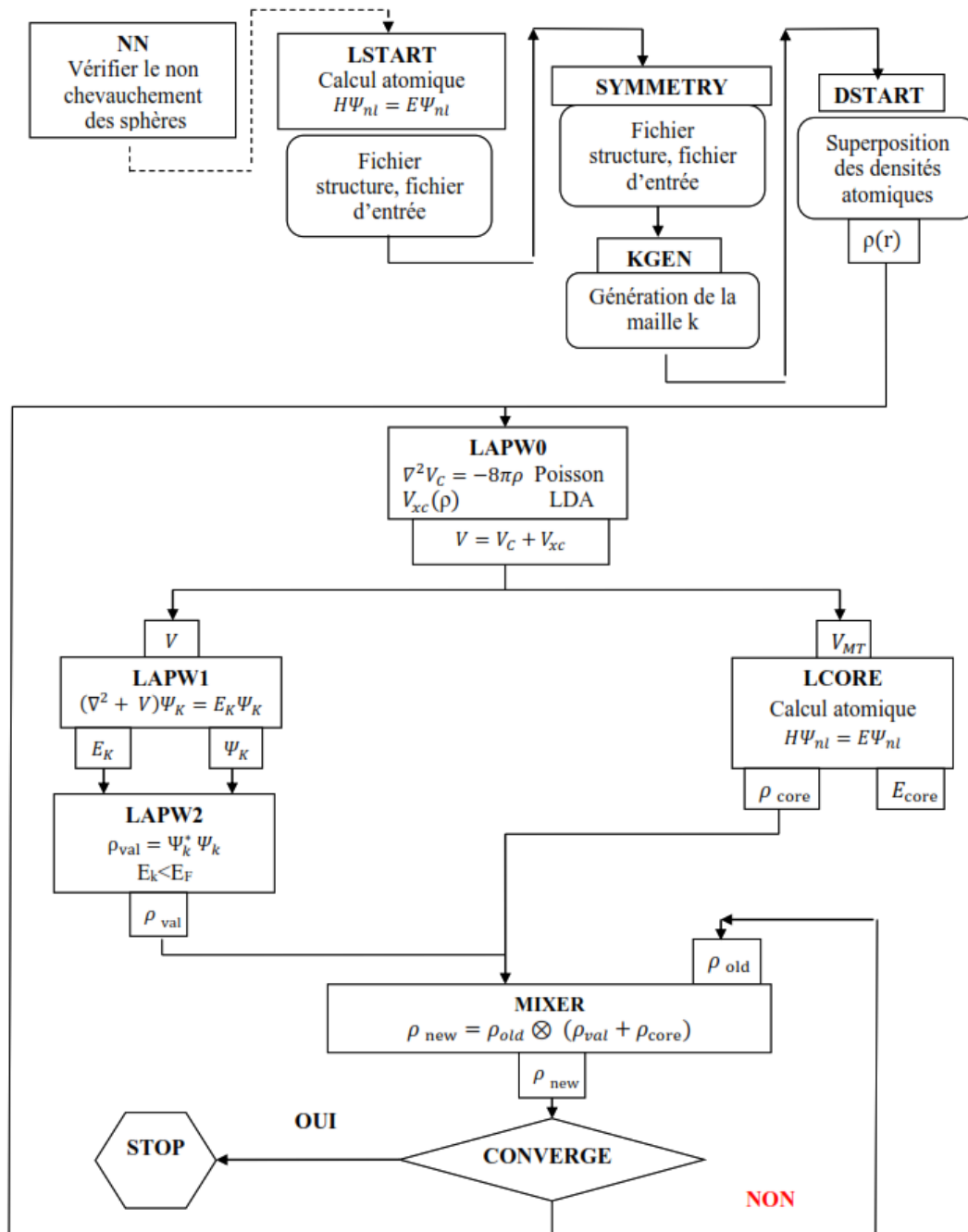


Figure III-2 La structure du programme WIEN2k.

**Référence:**

- [1] K.Endo, K.Yamamoto, and K. Deguchi, J. Phys. Chem. Solids, 54, pp. 357-364 (1993).
- [2] A.Y.Liu, R.M.Wentzcovitch, and M.L.Cohen, Phys. Rev, B39, pp. 1760-1765 (1989).
- [3] R.Wentzcovitch, K.J.Chang and M.L.Cohen, Phys. Rev, B34, pp. 1071-1079 (1986).
- [4] R.Wentzcovitch, M. L.Cohen, and Pui K. Lam, Phys. Rev, B36, pp. 6058-6068(1987).
- [5] J.C.Slater, Phys. Rev, 51, pp. 846-851(1937).
- [6] A.P.Sutton, "Electronic Structure of Materials ", ed. Clarendon Press, Oxford University, pp. 1-276 (1992).
- [7] D.D.Koelling and G.O.Arbman, J. Phys.F: Met. Phys, 5, pp. 2041-2054 (1975).
- [8] O.K.Andersen, "Linear Methods in Band Theory", Phys. Rev, B12, pp. 3060-3083 (1975).
- [9] S.Blugel and G.Bihlmayer, "Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method",ed. Institute for Solid State Research, IFF (Germany), pp. 1-45 (2006).
- [10] D.J.Singh, Phys. Rev, B44, pp. 7451-7554 (1991).
- [11] S.Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev, B42, pp. 8858-8863 (1990).
- [12] D.J.Singh and H. Krakauer, Phys. Rev, B43, pp. 1441-1445 (1991).
- [13] D.Singh, Phys. Rev, B43, pp. 6388-6392 (1991).
- [14] E.Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Communn, 114, pp. 15-20 (2000).
- [15] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev, B64, pp. 195134 (1-9) (2001).
- [16] D.R.Hamann, Phys. Rev. Lett, 212, pp. 662-665 (1979).
- [17] P.Blaha, K.Schwarz and R.Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University,Vienna(1993) .
- [18] K.Schwarz, C.Ambrosch-Draxl and P. Blaha, Phys. Rev, B42, pp. 2051-2061 (1990).

- [19] B.Winkler, P.Blaha, K. Schwarz, American. Mineralogist, 81, pp. 545-549 (1996).
- [20] B.Kohler, P.Ruggerone, S.Wilke and M.Scheffler, Phys. Rev. Lett, 74, pp. 1387-1390 (1995).
- [21] X.G.Wang, W.Weiss, Sh. K.Shaikhutdinov, M.Ritter, M.Petersen, F.Wagner, R. Schlögl and M.Scheffler, Phys. Rev. Lett, 81, pp. 1038-1840 (1998).
- [22] P.Dufek, P.Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett, 75, pp. 3545-3548 (1995).
- [23] P.Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [24] P.Blaha, K.Schwarz, G.Madsen, D.Kvasnicka and J.Luitz, WIEN2K, Technical University, Vienna, (2008).
- [25] V.I.Anisimov, J.Zaanen and O.K.Andersen, Phys. Rev, B44, pp. 943-954 (1991).
- [26] J.M.Thijssen, "Computational Physics ", ed. Cambridge University press (2<sup>nd</sup> Ed), pp. 1-638 (1999).
- [27] P.Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev, 136, pp. 864-871 (1964).



# CHAPITRE IV:

## Résultats et interprétations

## Chapitre IV : Résultats et interprétations

### IV-1. Détails des méthodes de calculs :

Les calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéaires à plein potentiel (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1,2] telle qu'implémentée dans le code wien2k [3]. La corrélation d'échange potentiel pour les propriétés structurales a été calculé par l'approximation du gradient généralisé (GGA) basée sur Perdrew et al [4], et l'approximation de la densité locale basée sur Wang et al [5] tandis que pour les propriétés électroniques, en plus de la correction GGA, le schéma Engel et Vosko GGA (EVGGA) [6] a également été appliqué. Dans le FP-LAPW méthode, la fonction d'onde, la densité de charge et le potentiel sont étendus différemment dans les deux régions de la cellule unitaire. A l'intérieur des sphères non chevauchantes de rayon RMT autour de chaque atome, l'expansion des harmoniques sphériques est utilisée, tandis que dans l'espace restant de la cellule unitaire (région interstitielle), un ensemble de base d'ondes planes est choisi. On utilise un paramètre  $RMTK_{max}=8$  qui détermine la taille de la matrice, où RMT désigne le plus petit rayon de la sphère atomique et Kmax donne la magnitude du plus grand vecteur K dans l'expansion de l'onde plane. La densité de charge a été étendue de Fourier jusqu'à  $G_{max}=14$  (Ryd)  $1/2$ . La valeur l maximale pour l'expansion de la fonction d'onde à l'intérieur des sphères était confinée à  $l_{max}=10$ . Le muffin les rayons ont été choisis pour être 2,2 et 2,4 a.u pour Sr, Te, respectivement. Un maillage de 47 points k spéciaux pour les composés binaires et 125 points k spéciaux pour l'alliage ont été pris dans le coin irréductible de la zone de Brillouin pour le calcul de l'énergie totale. La coupure de l'onde plane et le nombre de points k ont été modifiés pour assurer une totale convergence énergétique.

L'équation de Murnaghan [7] a été utilisée pour déterminer les propriétés structurales de nos matériaux. Dans cette équation, nous avons ajusté les énergies totales en fonction des volumes montrés par les courbes des Figures IV.1, afin de calculer les paramètres structuraux des composés SrTe et  $Sr_{0.75}Cr_{0.125}Mn_{0.125}Te$

Nous avons déterminé les paramètres réseaux à partir des minimums de ces courbes en utilisant la relation IV.1 suivante :

$$V=V_0 \left(1+\frac{B'P}{B}\right) \quad \text{IV.1}$$

L'expression IV. 2 suivante a été utilisée pour calculer les modules de compressibilité (B) :

$$B=\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{IV.2}$$

Nous avons calculé les premières dérivées des modules de compressibilités ( $B'$ ) à partir de la relation suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} [V (V_0/V)-V_0] + \frac{B}{B'} (v-v_0) \quad \text{IV-3}$$

## IV-2 Propriétés structurales des matériaux SrTe et Sr<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.125</sub>Mn<sub>0.125</sub>Te :

### IV-1.2.Structures cristallines :

Le tellure de strontium (SrTe) cristallise dans la structure Rock-Salt de type NaCl (B1) avec le groupe d'espace Fm3m. sa structure conventionnelle contient deux atomes Sr et Te situés respectivement aux sites (0, 0, 0) et (0.5, 0.5, 0.5). Nous avons créé une supercellule de 16 atome (8 atomes pour Sr et 8 pour Te). Nous avons substitué deux atomes de Sr par des impuretés de Mn et Cr pour créer la structure de Sr<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.125</sub>Mn<sub>0.125</sub>Te.

### IV-2.2.Paramètres structuraux :

Après optimisation de la structures de SrTe et Sr<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.125</sub>Mn<sub>0.125</sub>Te, avons calculé les énergies totales en fonction des volumes des cellules élémentaires et on a ajusté les résultats à l'équation d'état de-Murnaghan (EOS) [7] pour évaluer les propriétés structurales, telles que le paramètre réseau a, le module de compressibilité B<sub>0</sub> et sa dérivé par rapport à la pression B'.

La Figure IV.1 illustre la variation d'énergie en fonction du volume, l'étude des paramètres structuraux de Sr<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.125</sub>Mn<sub>0.125</sub>Te Se pour divers concentrations est indiquée dans le tableau-IV.1, y compris les données théoriques et expérimentales disponibles. Le tableau-IV.1 montre que nos résultats sont en accord par rapport à d'autres résultats.

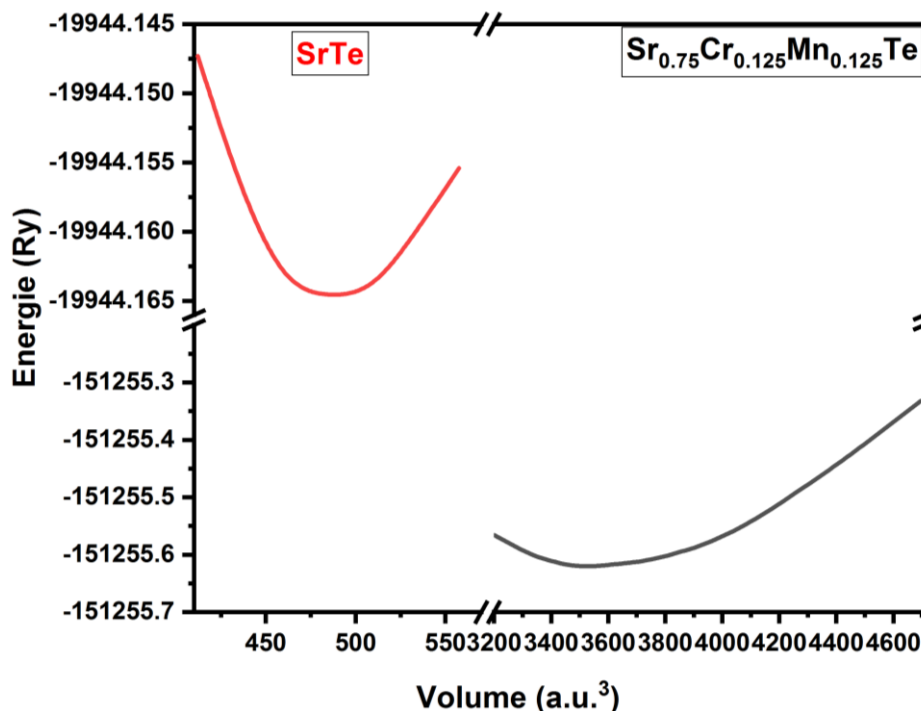


Figure –IV.1: Variation de l'énergie totale des matériaux SrTe et Sr<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.125</sub> Mn<sub>0.125</sub>Te en fonction du volume

**Tableau –IV.1:** Les paramètres structuraux tels que les constantes des réseaux (a), les modules de compressibilités (B) et leurs premières dérivées (B') des composés SrTe et  $\text{Sr}_{0.75}\text{Cr}_{0.125}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$

Structure	a (Å)	B(Gpa)	B'	Method
Notre calcul				GGA-WC-mBJ
SrTe	6.6068	35.2285	3.99	
$\text{Sr}_{0.75}\text{Cr}_{0.125}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$	6.4132	36.7394	3.8571	
Autre calcul				
SrTe	6.71 <sup>a</sup>	39.5 <sup>k</sup>	5 <sup>k</sup>	
	6.621 <sup>b</sup>	39.5 <sup>c</sup>		
	6.659 <sup>k</sup>	36 <sup>d</sup>		
	6.66 <sup>c</sup>	38 <sup>f</sup>		
	6.76 <sup>d</sup>			
	6.543 <sup>e</sup>			

<sup>c</sup>Ref8 <sup>d</sup>ref9 <sup>e</sup>ref10 <sup>f</sup>ref11

<sup>a</sup>ref12 <sup>b</sup>ref14 ref15

### IV-3. Propriétés électroniques et demi-métalliques de SrTe et $\text{Sr}_{0.75}\text{Cr}_{0.125}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ :

Dans cette section, nous avons calculé les structures des bandes électroniques, les densités d'états totales et partielles pour  $\text{Sr}_{0.75}\text{Cr}_{0.125}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$  Se avec différentes concentrations  $x$  ( $x = 0.75, 0.125$  et  $0.125$ ) en utilisant GGA- GGA- PBE avec les approches modifiés de Becke-Johnson (TB-mBJ) de Tran-Blaha pour étudier le comportement demi-métalliques de  $\text{Sr}_{0.75}\text{Cr}_{0.125}\text{Mn}_{0.125}$  en fonction de la concentration  $x$  de l'impureté du(Mn)et(Cr). Nous avons utilisé les paramètres des réseaux Théorique optimisées. Afin de caractériser les structures électroniques de nos composés, nous avons étudié la contribution des les structures de bandes autour du niveau de Fermi ( $E_f$ ).et densités d'états électroniques (DOS).

#### IV-3.1. Structures des bandes :

Les figures IV2., IV.3et représentent les structures de bandes polarisées en spin des matériaux SrTe,  $\text{Sr}_{0.75}\text{Cr}_{0.125}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ .

Dans la figure IV.2, nous avons remarqué que les spins majoritaires et minoritaires démontrent clairement que SrTe possèdent les mêmes structures de bandes (semi-conductrices), qui sont caractérisées par un gap interdit indirect  $E^{\Gamma-X}$  de 2.32395 eV, qui se produit entre les points de haute symétrie  $\Gamma$  et X.

D'après la IV.3 nous remarquons que les bandes à spin majoritaire sont métalliques nous constatons un chevauchement au niveau de Fermi  $E_f$  Pour le spin minoritaire figures IV.3 ,on remarque deux gaps, le gap ferromagnétique demi-métallique (GDMF) et le gap demi-métallique, GDMF est la différence d'énergie entre le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de bande de conduction (CBM) tandis que GDM est la plus petite énergie entre le minimum de l'énergie de la bande de conduction par rapport au niveau de Fermi et la valeur maximale de l'énergie de la bande de valence.

Les composé  $Sr_{0.75}Cr_{0.125}Mn_{0.125}Te$  Sepossède un caractère demi-métallique avec un gap indirect ( $E\Gamma-W$ ) et ( $E\Gamma-X$ ) de 0.68628eV. Par conséquent, les composés

$Sr_{0.75}Cr_{0.125}Mn_{0.125}Te$  sont demi-métalliques avec une polarisation en spin de 100 %, doncils sont des candidats promoteurs pour les applications en spin

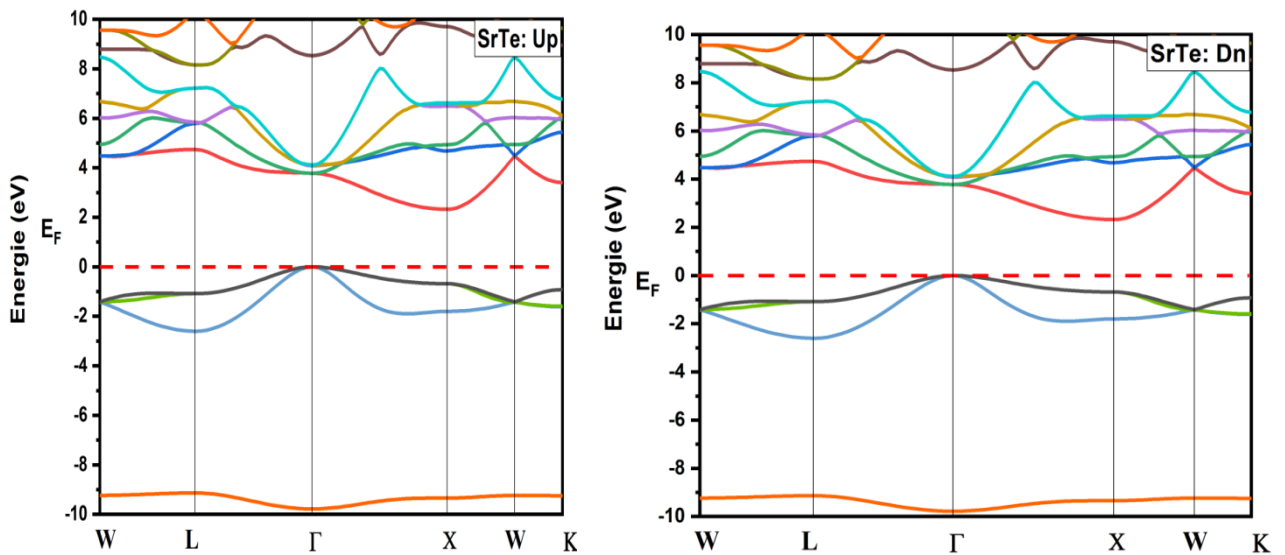


Figure –IV.2: Les structures des bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de SrTe

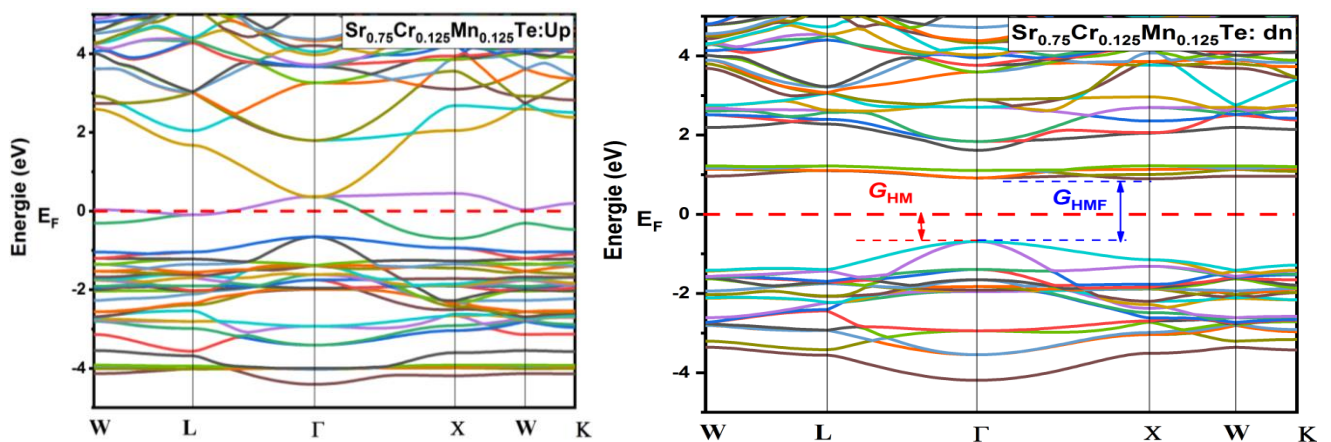


Figure –IV.3 : Les structures des bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de  $Sr_{0.75}Cr_{0.125}Mn_{0.125}Te$ .

Tableau –IV.2:Les calculs de la bande interdite indirecte ( $E^{Γ-X}$ ) de SrTe, les gaps demi-métalliques ferromagnétiques( $G_{HMF}$ ) et les gaps demi-métalliques ( $G_{HM}$ ) des spins minoritaires des composés  $Sr_{0.75}Cr_{0.125}Mn_{0.125}Te$ . <sup>r</sup>ref 15 <sup>z</sup>ref16

Composé	G <sub>HMF</sub> (eV)	G <sub>HM</sub> (eV)	$_{(ev)}E^{Γ-X}$	Méthode	Comportement
Notre calcul				GGA-WC-mBJ	
SrTe			2.32395		SC
$Sr_{0.75}Cr_{0.125}Mn_{0.125}Te$	1.5835	0.68628			HMF
Notre calcul					
SrTe			1.71 <sup>r</sup> 1.73 <sup>z</sup> 1.38 <sup>r</sup> 2.38 <sup>r</sup> 2.05 <sup>r</sup>		

Le Tableau IV.2 montre nos calculs de la bande interdite indirecte  $E^{Γ-X}$  de SrTe et les gaps demi-métalliques ( $G_{HM}$ ) de  $Sr_{0.75}Cr_{0.125}Mn_{0.125}Te$  avec d'autres résultats théoriques [15-16]. La bande indirecte prédite de SrTe est loin de celle des valeurs théoriques [15-16] car en utilisent l'approximation de Becke-Johnson (mBJ) pour améliorer le résultat.

### IV.3.2 Densités d'états électroniques (D.O.S) :

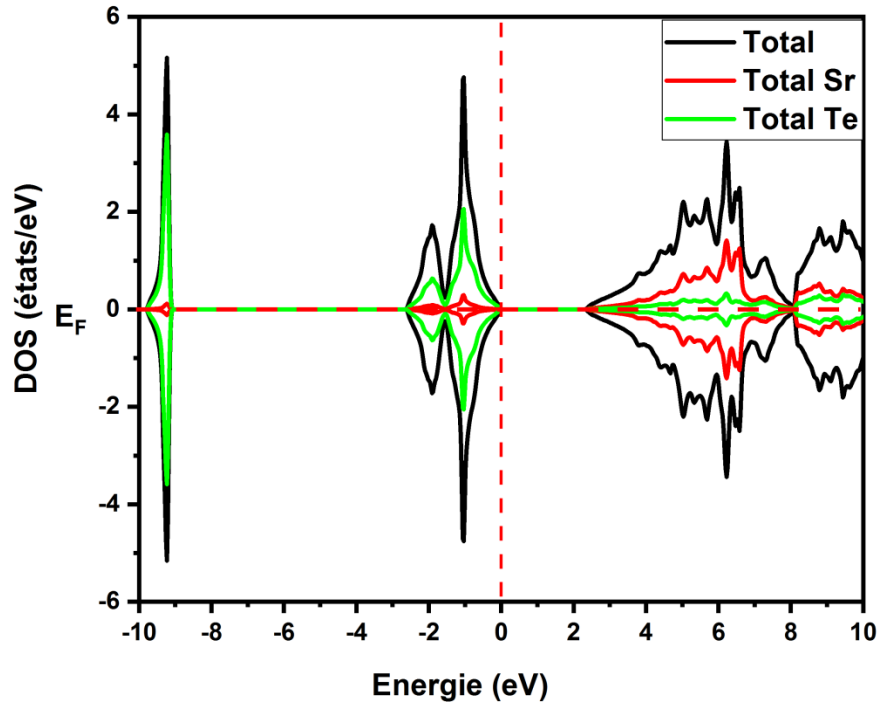
Pour expliquer l'origine du caractère demi-métallique dans les composés SrTe et  $Sr_{0.75}Cr_{0.125}Mn_{0.125}Te$ , nous avons étudié la contribution des densités d'états (DOS) autour du niveau de Fermi ( $E_F$ ). Les figures IV.6 et IV.7, montrent les densités d'états totales et partielles en spin polarisé des composés SrTe et  $Sr_{0.75}Cr_{0.125}Mn_{0.125}Te$

La polarisation (P) d'un matériau est déterminé par les contributions des densités d'états électroniques des spins majoritaires (spin up)  $N_{\uparrow}(E_F)$  et les des spins minoritaires (spin down)  $N_{\downarrow}(E_F)$  autour du niveau de Fermi ( $E_F$ ).

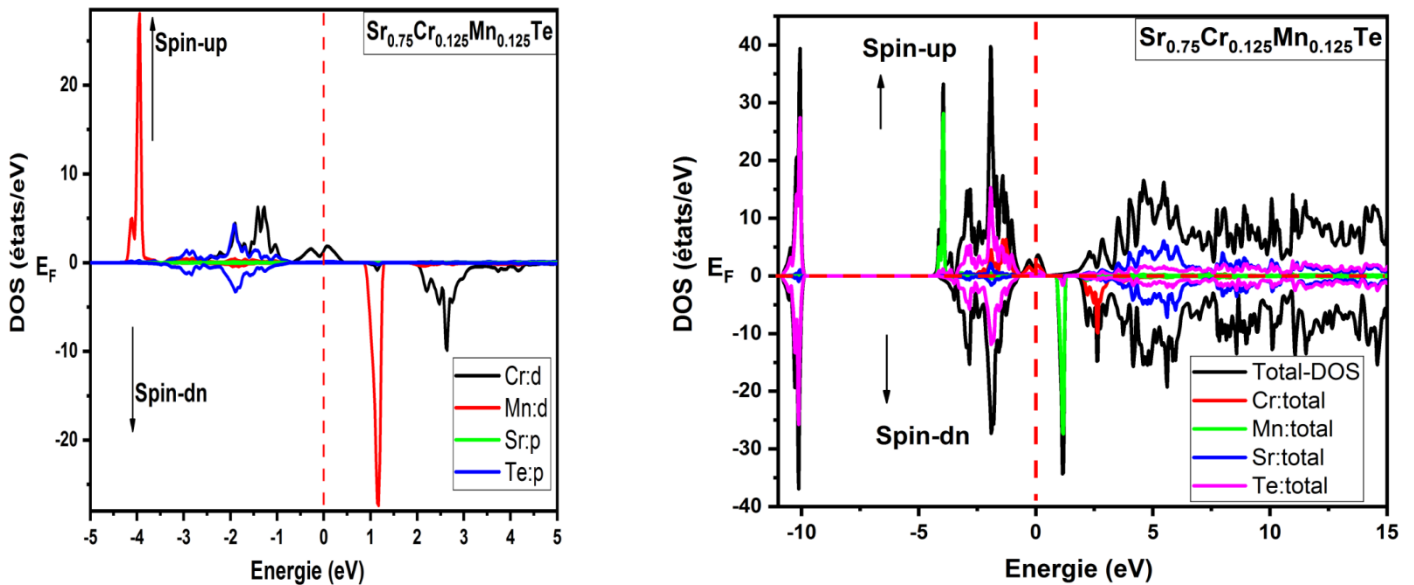
La polarisation P est donnée par la relation suivante [17] :

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \times 100 \quad \text{IV-4}$$

Se, respectivement. Les DOS des états des spins majoritaires pour toutes les concentrations sont métalliques dû à la forte hybridation p-d entre les niveaux p de (Sr) et d de (Te), Simultanément. Les spins minoritaires n'ont pas de densité d'états au niveau  $E_F$ .



Figures IV.4 : Les DOS totales des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de SrTe.



Figures IV.5 : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de  $Sr_{0.75}Cr_{0.125}Mn_{0.125}Te$



**Conclusion :**

Dans cette étude, nous avons utilisé les calculs du premier principe pour prédire les propriétés structurales, électronique et magnétique des alliages SrTe et Sr Cr Mn Te, pour  $x=0.75, 0.125$  et  $0.25$ . Nous avons utilisé la méthode FP-LAPW et exploité l'énergie d'échange et de corrélation GGA-PBEsol et l'approximation améliorée de Becke-Johnson TB-mBJ implantée dans le code Wien2k. L'énergie de formation calculée indique que les composés SrTe et  $\text{Sr}_{0.75} \text{Cr}_{0.125} \text{Mn}_{0.125} \text{Te}$  sont thermodynamiquement stables et peut être synthétisé.

Le calcul des structures de bande et de la densité d'états détermine le comportement demi métallique SrTe et  $\text{Sr}_{0.75} \text{Cr}_{0.125} \text{Mn}_{0.125} \text{Te}$  avec un gap demi-métallique ferromagnétique pour les deux structures avec une polarisation en spin de 100 %.

Par conséquent, les alliages ternaires SrTe et  $\text{Sr}_{0.75} \text{Cr}_{0.125} \text{Mn}_{0.125} \text{Te}$  sont des candidats appropriés pour les applications possibles dans le domaine spintronique.

## Référence :

- [1] Wide Band-gap Semiconductors, Edited by C.G. Van der Walle (North Holland, Amsterdam, 1993); also published as *Physica B* 185 (1993) 1
- [2] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, G. Shimaoka, *Appl. Surf. Sci.* 66(1992)515
- [3] S. Asano, N. Yamashita, Y. Nakao, *Phys. Status Solidi B* 89 (1978) 663
- [4] R. Pandey, S. Sivaraman, *J. Phys. Chem. Solids* 52 (1991) 211
- [5] H. Luo, R. G. Greene, A. L. Ruoff, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 15341
- [6] C. Jain, J.R. Willis, R. Bulloch. *Adv. Phys.* 39 (1990) 127
- [7] Murnaghan, F. D.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, 5390 (1944)
- [8] H.G. Zimmer, H. Winzen, K. Syassen, *Phys. Rev. B* 32, (1985) 4066
- [9] R. Khenata, H. Baltache, M. Rerat, M. Driz, M. Sahnoun, B. Bouhafs, B. Abbar *Physica B* 339 (2003) 208
- [10] J. Heyd, Juan E. Peralta, Gustavo E. Scuseria, Richard L. Martin *J. Chem. Phys.* 123 (2005)1
- [11] P. Cortona, *Inter. J. Quant. Chem.* 99 (2004) 828–832
- [12] M. Souadkia, B. Bennecer, F. Kalarasse and A. Mellouki, *Comput. Mater. Sci.*, 2011, 50, 1701.
- [13] B. Doumi, A. Mokaddem, M. Ishak-Boushaki and D. Bensaid, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2015, 32, 166.
- [14] H. G. Zimmer, H. Winzen and K. Syassen, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1985, 32, 4066.
- [15] M. Dadsetani, A. Pourghazi, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 195102
- [16] R. Khenata, H. Baltache, M. Rerat, M. Driz, M. Sahnoun, B. Bouhafs, B. Abbar, *Physica B* 339 (2003) 208
- [17] R.J. Soulen, Jr., J.M. Byers, M.S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S.F. Cheng, P.R. Broussard, C.T. Tanaka, J. Nowak, J.S. Moodera, A. Barry, J.M.D. Coey, *Science* 282, 85 (1999)