

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

Messadi Larbi

Sur le thème

Étude du comportement demi-métallique du composé binaire BaSe dopé par le Niobium (Nb)

Soutenu le : 02/07/2020 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 Mostefa	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur

Année Universitaire 2019 – 2020

Remerciement

Remerciement

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.

Merci pour tous

Dédicace

Dédicace

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit; merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi à mes frères et mes amis:

Mes professeurs de l'université de Dr. TAHAR MOULAYDE SAIDA qui doivent voir dans ce travail la fierté d'un savoir bien acquis.

Messadi Larbi

Table des matières

Table des matières

Liste des Abréviations.....	VI
Liste des Figures	VIII
Liste des Tableaux	IX
Introduction générale	I
Références bibliographiques.....	3
Chapitre I:	4
Etat de l'art sur les semi-conducteurs magnétiques dilués DMS.....	4
I-1.introduction	5
I-2.Semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) :	5
I-3.L'interaction magnétique dans les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS)	6
I-3.1.L'interaction d'échange sp-d :	6
I-3.2.Le double échange :	7
I-3.3.Le super-échange :	8
I-3.4.Le couplage RKKY (Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida):.....	10
I-4.L'électronique de spin (Spintronique) :	11
I-5.La magnétorésistance géante GMR :	12
I-6.Matériaux demi-métalliques :	14
I-7.Les différents groupes des semiconducteurs magnétiques dilués DMS :	15
I-7.1.Les DMS à base des semiconducteurs II-VI :	15
Références bibliographiques.....	16
Chapitre II:	18
La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory) DFT	18
II-1.Introduction:	19

Table des matières

II-2.Les approximations élémentaires:	19
II-2.1.Hamiltonien exact d'un matériau :	19
II-2.2.Approximation de Born-Oppenheimer :	22
II-2.3.Approximation de Hartree :	22
II-2.4.Approximation de Hartree-Fock :	24
II-3.Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :	25
II-3.1.Introduction :	25
II-3.2.Théorème de Hohenberg-Kohn :	26
II-3.3.Équations de Kohn-Sham :	27
II-3.4.Echange et corrélation	28
II-4.Approximation de la densité locale (LDA) :	29
II-4.Approximation du gradient généralisé (GGA) :	29
II-5.Le schéma d'auto-cohérence du calcul du potentiel :	30
Références bibliographiques.....	33
Chapitre III:.....	35
La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)	35
III -1.Introduction:	36
III-2.La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW).....	36
III-2.1.Introduction:	36
III-2.2.La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	36
III-2.3La méthode LAPW.....	40
III-2.3.1.Les rôles des énergies de linéarisation (El) :	41
III-2.3.2.Construction des fonctions radiales :	42
III-3.Le code Wien2k	42

Table des matières

Références bibliographiques.....	46
Chapitre IV:	46
Résultats et interprétations.....	46
IV-1.Détails des méthodes de calculs :.....	47
IV-2 Propriétés structurales des matériaux BaSe etBa1 – xNbxSe:	48
IV-1.2.Structures cristallines :	48
IV-2.2.Paramètres structuraux :	49
IV-3.Propriétés électroniques et demi-métalliques de BaSe et Ba1 – xNbxSe :	53
IV-3.1.Structures des bandes :.....	53
IV.3.2 Densités d'états électroniques (D.O.S) :	56
Références bibliographiques.....	59
Conclusion:.....	59

Liste des Abréviations

- DMS** Semiconducteurs magnétiques dilués
- DFT** Théorie fonctionnelle de la densité
- LDA** Approximation de densité locale
- GGA** Approximation de gradient généralisée
- APW** Méthode des ondes planes augmentées
- LAPW** Méthode des ondes planes augmentées linéarisées
- FP-LAPW** Méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet
- WIEN2k** Programme de calcul des propriétés du cristal des ondes planes augmentées + orbitales locales
- GGA-WC** Approximation du gradient généralisé de Wu-Cohen
- GGA-PBE** l'approximation du gradient généralisée de Perdew-BurkeErnzerhof
- GMR** La magnéto-résistance géante
- RKKY** Le couplage de Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida
- DOS** Densité d'états électronique
- DM** Demi-métallique

Liste des Figures

Figure- I.1:Le double échange entre les deux ions Mn^{+4} et Mn^{+3} 8

Figure -I.2: Configurations magnétiques en fonction du type d'orbitale des cations voisins $3d$ et p de l'anion. L'angle entre les deux cations est fixé à 180° 9

Figure-I. 3:Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY isotrope. (+) et (-) représentent la Polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement (d) de l'ion magnétique situé en site $n0$. \uparrow et \downarrow représentent l'orientation des moments magnétiques..... 11

Figure -I.4:Courbes de magnétorésistance à 4,2 K de multicouches Fe/Cr [25]..... 13

Figure -III.1:Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle [5]..... 38

Figure -III.2:Structure du code Wien2k 45

Figure -IV.1: Variation de l'énergie totale des matériaux (a) BaSe et (b) $Ba_{0.875}Nb_{0.125}Se$, (c) $Ba_{0.75}Nb_{0.25}Se$ en fonction du volume..... 51

Figure -IV.2: Structures cristallines des composés BaSe, $Ba_{0.875}Nb_{0.125}Se$ et $Ba_{0.75}Nb_{0.25}Se$ 49

Figure -IV.3: Les structures des bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de BaSe 54

Figure -IV.4:Les structures des bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de $Ba_{0.875}Nb_{0.125}$ 54

Figure -IV.5: Les structures des bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de $Ba_{.750}Nb_{0.250}Se$ 55

Figure -IV.0-6: Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de $Ba_{0.875}Nb_{0.125}Se$. **Figure -IV07:** Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de $Ba_{0.75}Nb_{0.25}Se$ 57

Liste des Tableaux

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 BaSe, Ba_{0.875}Nb_{0.125}Se et Ba_{0.75}Nb_{0.25}Se..... 52

Tableau –IV.2: Les calculs de la bande interdite indirecte ($E^{Γ-X}$) de BaSe et les gaps demi-métalliques (GDM) des spins minoritaires des composés Ba_{0.875}Nb_{0.125}Se et Ba_{0.75}Nb_{0.25}Se..... 55

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

Les semi-conducteurs constituent une famille incontournable par leur succès et leur importance, qui découle largement des méthodes d'élaboration des matériaux et de technologie des structures mises au point, notamment, après une quarantaine d'années de micro-électronique.

Certains matériaux semi-conducteurs peuvent présenter des propriétés extrêmement intéressantes, c'est le cas par exemple des composés de type AII₂XVI ou A= Be, Ca, Ba et X= O, S, Se, Te, Po, généralement connus sous le nom de chalcogénures alcalins. Ces matériaux sont très importants dans la recherche technologique à cause de leurs applications dans le domaine de l'optoélectronique, ils sont importants pour les diodes émettrices de la lumière (LEDs) et les diodes de laser (LDS) [1]. Les chalcogénures de baryum BaX (X = S, Se, Te, Po) sont des semi-conducteurs II-VI à grands gaps, ils sont intéressants dans les applications optoélectroniques opérant dans le spectre bleu de petite longueur d'onde [2]. Ces composés forment un important système ionique, cristallisé dans une structure NaCl (B1) avec 6 liaisons de paires atomiques

L'exploitation théorique des propriétés structurales et électroniques de la matière se fait à l'heure actuelle à l'aide d'un très grand nombre de méthodes, en utilisant comme étant un outil de base les méthodes *ab-initio*. Ces méthodes sont un moyen de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont pu parfois remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisable en laboratoire. Parmi les différentes méthodes *ab-initio*, on cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Elle est l'une des plus précises et très employée aujourd'hui, elle est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[3].

Ce mémoire a pour but de prédire les propriétés structurale et électronique de $Ba_{1-x}Nb_xSe$ aux différentes concentrations ($x = 0,125$ et $0,25$). En utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [4] 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 [5].

Introduction générale

Notre mémoire est structurée en quatre chapitres. Dans le premier, nous présentons un état de l'art sur les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS), en montrant les différents types de ces semiconducteurs ainsi que les différentes interactions d'échange dans ces matériaux. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été traitée dans le second chapitre. Le troisième chapitre parle sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Enfin la méthode utilisée dans ce travail est décrite dans le dernier chapitre.

Introduction générale

Références bibliographiques

- [1] Mr. Benamrani Ammar. Thèse doctorat ‘Propriétés structurales, optoélectroniques, élastiques et dynamiques des Semi-conducteurs type II-VI’ UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF (2012)
- [2] A. Bouhemadou et al. / Computational Materials Science 38 (2006) 263–270
- [3] D. Singh, plane waves, pseudopotentials and the LAPW method (1994).
- [4] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [5] 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

Etat de l'art sur les semi-conducteurs magnétiques dilues DMS

Chapitre I

Les semiconducteurs magnétiques dilués(DMS)

I-1.introduction

Dans les applications basées sur la manipulation des porteurs de charge électrique dans les semiconducteurs à l'instar de la microélectronique, le spin porté par l'électron et son moment magnétique ne sont pas utilisés. Par contre, les propriétés magnétiques sont exploitées dans les systèmes d'enregistrement, et une « électronique de spin » se développe actuellement dans les assemblages de métaux magnétiques. Les chercheurs ont fait le lien entre ces deux domaines en intégrant l'électronique de spin à la microélectronique: c'est ce que permettrait la réalisation de matériaux semiconducteurs proches de ceux utilisés en microélectronique, mais présentant un comportement magnétique contrôlé par les porteurs. Dans ce contexte, nous présentons une étude détaillée sur les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS).

I-2.Semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) :

Les semiconducteurs magnétiques dilués (Diluted Magnetic semiconductors) (DMS) sont des alliages obtenus à partir de semiconducteurs non magnétiques traditionnels dopés par une faible concentration d'ions magnétiques de métaux de transition ou de terres rares, qui révèlent des nouvelles propriétés électroniques et magnétiques générées par les interactions d'échanges des spins introduits dans les semiconducteurs non magnétiques [1-5] .

La dénomination diluée est apparue dans les semiconducteurs ferromagnétiques depuis le début des années 1990, quand les chercheurs ont attiré beaucoup d'attention aux DMS à base des semi-conducteurs de type III-V dopés par les éléments magnétiques. En 1991, une nouvelle classe de DMS à base des semiconducteurs III-V ont été préparés en utilisant l'épitaxie par jet moléculaire tel que le composé InMnAs. Le InMnAs est élaboré à partir du semiconducteur InAs dans lequel un nombre non négligeable de cations non magnétiques (In) est remplacé par des ions magnétiques de manganèse (Mn).Ce DMS montre un caractère ferromagnétique produit par les trous dû au comportement du Mn comme un accepteur dans le semiconducteur hôte InAs [6]. A la fin des années 90, il a été montré que le semiconducteur non magnétique GaAs de type III-V pourrait être rendu ferromagnétique par le dopage des atomes de métaux de transition de manganèse (Mn) et que sa température de Curie estimée T_c est de 110 K [7]. Les DMS ont fait l'objet d'une attention toute récente, car ils permettent d'exploiter facilement les porteurs de

Chapitre I

Les semiconducteurs magnétiques dilués(DMS)

charge dans les semi-conducteurs afin de produire des matériaux demi-métalliques ferromagnétiques utiles pour les applications de la spintronique. Les semiconducteurs magnétiques permettent de contrôler à la fois la charge électronique et les degrés de liberté de spin, ce qui les rends intéressants pour une large gamme d'applications, notamment les capteurs magnétiques, les dispositifs optiques, les dispositifs de stockage et de traitement de l'information [8]

I-3.L'interaction magnétique dans les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS)

L'interaction magnétique dans les DMS se produit par l'interaction des états électroniques de deux systèmes : un qui contient les états délocalisés du semiconducteur et l'autre qui comporte les états délocalisés des atomes magnétiques [9]. Par conséquent, nous pouvons distinguer deux types d'interactions. L'interaction d'échange (sp-d) entre les états électroniques de valence et conduction et les états impuretés magnétiques, qui sont responsable notamment de l'effet Zeeman géant résultant par l'application d'un champ magnétique. L'interaction d'échange (d-d) entre les états d des impuretés magnétiques, qui résulte du couplage magnétiques entre les moments magnétiques localisés des impuretés

I-3.1.L'interaction d'échange sp-d :

L'interaction d'échange sp-d est due au couplage entre les états d des impuretés localisés dopés des éléments de transition et les états délocalisés(s) des bandes de conduction ou les états (p) délocalisés des bandes de valence. Cette interaction est déterminée à partir de l'Hamiltonien de Heisenberg décrit par l'expression suivante [10] :

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

Où S_i représente le spin d'impureté magnétique, qui est situé à la position (R_i) , s est le spin du porteur délocalisé situé en position (r) et J est l'interaction d'échange entre les porteurs délocalisés et les électrons de l'impureté magnétique. L'opérateur de spin(S_i) peut être remplacé par sa moyenne thermodynamique $\langle S \rangle$ en se basant sur l'approximation du champ moléculaire

Chapitre I

Les semiconducteurs magnétiques dilués(DMS)

des ions de (MT) étant répartis aléatoirement, l'ordre cristallographique de la structure blende de zinc est brisé. Par exemple dans une structure blende de zinc l'ordre cristallographique est détruit car les ions métalliques distribués aléatoirement. Donc, par l'utilisation de l'approximation du cristal virtuel, on peut remplacer la somme sur les sites des métaux de transition par une moyenne sur tous les sites cationiques multipliée par la concentration (x) du métal de transition, par conséquent l'Hamiltonien devient:

$$H_{ech} = \sum_R J(R - r) \langle S \rangle s \quad (I. 2)$$

L'interaction entre les états d des électrons localisés du métal de transition et les porteurs de la bande de conduction ou de valence, peut être décrite par l'Hamiltonien d'échange suivant :

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

$$H_{ech} = -xN_0\beta \langle S \rangle s \quad (I. 4)$$

Où (x) est la concentration de l'ion magnétique de transition, $\langle S \rangle$ et s représentent les spins des porteurs localisés et délocalisés parallèles au champ magnétique, respectivement. L'interaction s-d est décrite par la constante d'échange $N_0\alpha$, tandis que l'interaction p-d est représenté par $N_0\beta$. Généralement le paramètre $N_0\alpha$ est positif et le $N_0\beta$ négatif plus élevé en valeur absolue que $N_0\alpha$, qui indiquent respectivement que l'interaction est ferromagnétique et antiferromagnétique.

I-3.2. Le double échange :

G. H. Jonker et J. H. van Santen [11, 12] ont constaté que les composés $L_{1-x} A_x Mn O_3$ à base de manganite $LaMnO_3$ substitué par des cations (A) alcalino-terreux divalent, montrent une forte corrélation entre le caractère métallique et ferromagnétique. Ce comportement peut être expliqué par le mécanisme de double échange de Zener [13], qui suppose que les ions d'oxygène assurent le transport des électrons entre les cations de manganèse de Mn^{+3} et Mn^{+4} séparés par une grande distance, où l'échange direct (cation cation) entre eux est nul. La Figure I-1 représente cette situation avant et après le transfert des électrons, où le minimum de l'énergie du

Chapitre I

Les semiconducteurs magnétiques dilués(DMS)

système est obtenu lorsque la configuration des spins de l'ion de manganèse voisin sera parallèle. Par conséquent, des interactions ferromagnétiques résultent dans ce cas, qui conduisent en même temps à une délocalisation des états électroniques.

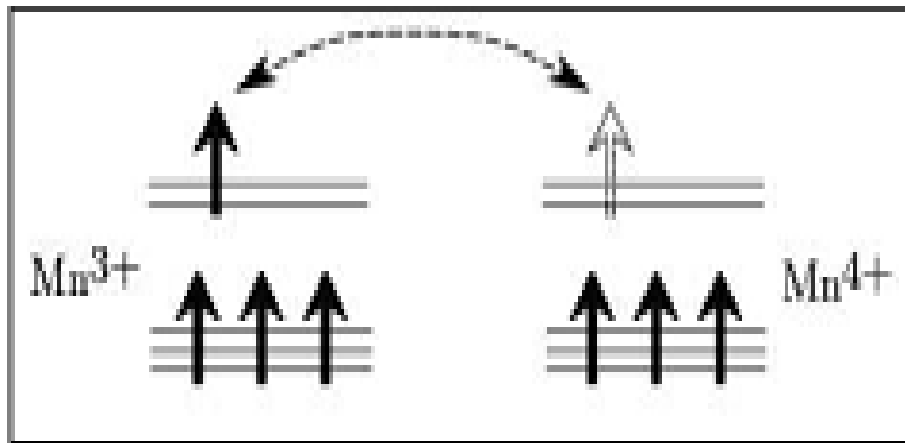


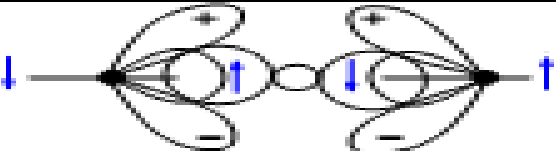
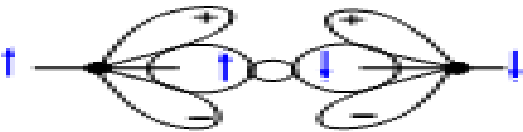

Figure -I.1: Le double échange entre les deux ions Mn⁴⁺ et Mn³⁺.



I-3.3. Le super-échange :

Le couplage antiferromagnétique induit par l'interaction de super-échange a été démontré dans les cristaux de LaMnO₃ [11], il a été introduit par Goodenough et al [14], conduisant aux règles de Goodenough-Kanamori. Si un ion de métal de transition est situé dans un environnement du champ cristallin créé par les ions négatifs, ses états 3d subissent une levée de dégénérescence et se divisent en deux groupes d'états séparés par l'énergie du champ cristallin. Lorsque le champ cristallin a une symétrie octaédrique le premier groupe est formé par un triplet d'états de base énergie appelé t_{2g} et l'autre groupe de haute énergie appelé e_g.

Chapitre I

Les semiconducteurs magnétiques dilués(DMS)

Cas	Configuration Orbitale	Couplage par super-échange
1		Couplage antiferromagnétique forte
2		Couplage antiferromagnétique faible
3		Couplage ferromagnétique faible

Cation	Description
	Orbitale t_{2g} remplie et une orbitale e_g a demi-remplie pointant dans la direction de l'anion
	Orbitale t_{2g} remplie et une orbitale e_g vide pointant dans la direction de l'anion


Anion	Description
	Orbitale $P\sigma$

Figure -I.2: Configurations magnétiques en fonction du type d'orbitale des cations voisins 3d et p de l'anion. L'angle entre les deux cations est fixé à 180°

Les différentes configurations magnétiques entre les moments magnétiques des cation-anion-cation pour un angle de 180° sont montrées par la Figure I.2. Dans le premier cas où les deux cations possèdent des états demi-remplis e_g qui s'orientent suivant la direction de l'anion,

Chapitre I

Les semiconducteurs magnétiques dilués(DMS)

selon la règle de Hund le couplage est directe et conduit à une configuration antiferromagnétique. Le deuxième cas où des états e_g sont totalement vides, la configuration est aussi antiferromagnétique mais elle est très faible. On peut supposer que la probabilité d'existence des électrons dans les niveaux vides e_g pour les deux cations est identique et elle n'est pas nulle, conduisant au premier cas, mais dans un temps très court. C'est pour cette raison que l'antiferromagnétisme dans ce deuxième cas est très faible. En revanche, pour le troisième cas où l'un des cations possède des états e_g demi-remplis et l'autre comporte des états e_g totalement vides, l'électron peut probablement déplacer d'un cation à l'autre à condition que les deux états aient des spins parallèles. Ce phénomène de déplacement virtuel de l'électron crée une interaction ferromagnétique faible. Dans un système cristallin de symétrie tétraédrique comme les semiconducteurs de type II-VI de structure blende de zinc dopés par les atomes de métaux de transition, ces ions se substituent aux sites cationiques (II). Par conséquent, les positions des énergies des états e_g et t_{2g} sont inversées par rapport au l'environnement octaédrique. Notamment, le même raisonnement peut être appliqué pour l'interprétation de l'origine du magnétisme dans ce cas. Il est évident que la nature du couplage dépend également de l'angle entre les cations magnétiques, ainsi que de leur concentration. Donc, le super-échange n'est pas besoin de l'existence des électrons délocalisés, et nous pouvons trouver pour des situations qu'une telle concentration ainsi qu'un angle peuvent donner lieu à une interaction ferromagnétique [14].

I-3.4. Le couplage RKKY (Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida):

Le mécanisme appelé le RKKY a tiré son nom des chercheurs Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida qui ont expliqué en détails les différentes interactions magnétiques dans leurs recherches [15-17]. Ils ont constaté que les états électroniques partiellement remplis origines du moment magnétique, sont des orbitales profondes et ainsi le mécanisme qui explique le ferromagnétisme pour les métaux de transition ne peut pas être appliqué dans ce cas [15-17].

Le mécanisme RKKY explique l'interaction d'échange indirecte très forte entre les moments localisés des états 4f des terres rares, induit par l'intermédiaire des états des électrons de la bande de conduction. La Figure I.5 montre que le caractère du couplage magnétique pour ce modèle,

Chapitre I

Les semiconducteurs magnétiques dilués(DMS)

dépend de la distance entre les deux ions magnétiques, alternativement ferromagnétique et antiferromagnétique.

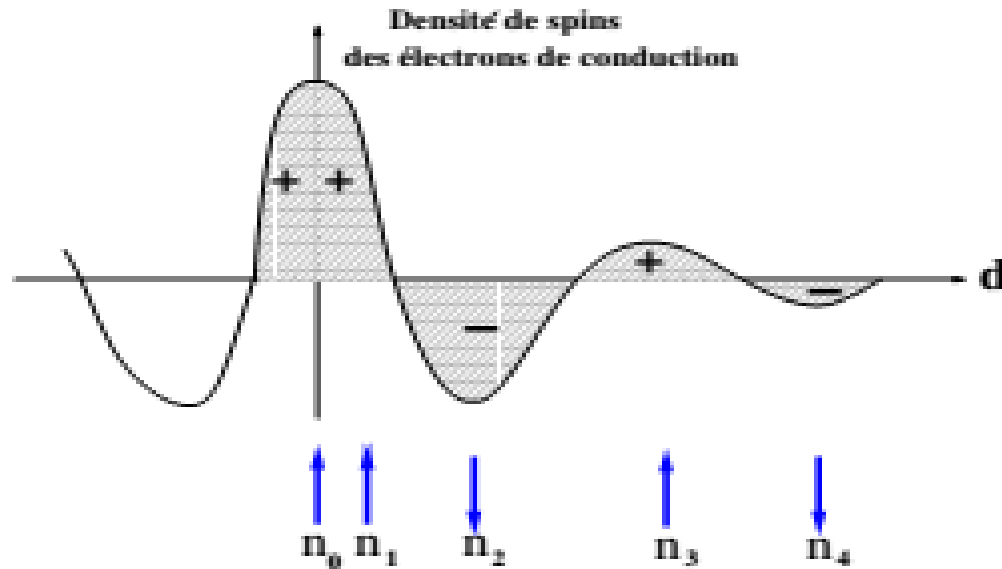


Figure-I.3: Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY isotrope. (+) et (-) représentent la Polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement (d) de l'ion magnétique situé en site n_0 . \uparrow et \downarrow représentent l'orientation des moments magnétiques

Le mécanisme du magnétisme dans les couches minces a été expliqué par le couplage RKKY. Ce modèle a été utilisé pour interpréter le couplage magnétique entre deux couches minces de métaux ferromagnétiques séparées par une couche mince d'un métal non-magnétique, produisant un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique selon l'épaisseur de la couche non-magnétique [18].

I-4.L'électronique de spin (Spintronique) :

Les dispositifs électroniques traditionnels ou conventionnels, plus particulièrement les dispositifs microélectroniques, reposent sur la charge électrique des électrons, qui permet le contrôle le flux du courant par des champs électriques, où le spin (la rotation) de l'électron sur son axe - est ignoré. Cependant, les chercheurs ont trouvé maintenant que le spin de l'électron peut créer un courant appelé «courant de spin», comme le mouvement des électrons formant un

Chapitre I

Les semiconducteurs magnétiques dilués(DMS)

courant de charge. L'idée d'utiliser le spin de l'électron dans des dispositifs électroniques a retenue l'attention depuis la découverte de la longue durée de vie des spins dans les structures semiconducteurs en 1997 [19, 20]. Ce qui a conduit à l'apparition de l'électronique de spin ou spintronique «Spintronics» inventé par S. A. Wolf [21], ce moderne domaine est fondé sur le contrôle et la manipulation du spin électronique au lieu ou en plus de sa charge. On s'attend généralement à ce que l'ajout d'un degré de liberté de spin dans le traitement de l'information, il s'étendra les fonctionnalités des dispositifs classiques et permet de développer de nouveaux dispositifs électroniques à base de spin (dispositifs spintronique). L'intérêt récent a été motivé par des exemples réussis de dispositifs métalliques spintroniques, tels que les têtes de lecture à base de métal ferromagnétique pour les disques durs et les mémoires vives magnétiques [19,22].

Les premiers dispositifs spintroniques métalliques découverts en 1986 [23], étaient des structures de couches métalliques constituées d'une alternance de couches métalliques ferromagnétiques et non magnétiques dont la résistance électrique dépend fortement du champ magnétique externe. En fonction de l'orientation relative des aimantations dans les couches magnétiques, la conductance du dispositif change des grandes aimantations des couches parallèles vers des petites aimantations antiparallèles. Ce changement de résistance s'appelle la magnétorésistance géante, c'est un effet de mécanique quantique qui résulte dans les structures de couches minces magnétiques [1]. Actuellement, la spintronique a des applications importantes telles que la lecture des disques- durs par la magnétorésistance géante (Giant Magneto Resistance) (GMR), la magnétorésistance à effet tunnel (Tunnel Magnétorésistance) (TMR) et la mémoire vive magnétique (Magnetic Random Access Memory) (MRAM) de nos ordinateurs [24].

I-5.La magnétorésistance géante GMR :

La résistance électrique d'un conducteur change lorsqu'il est mis dans un champ magnétique, cet effet s'appelle la magnétorésistance. La magnétorésistance est largement amplifiée pour des multicouches magnétiques composés d'un assemblage de couches métalliques alternés ferromagnétiques et non magnétiques induisant la magnétorésistance géante (GMR). Cet effet a

Chapitre I

Les semiconducteurs magnétiques dilués(DMS)

été observé dans de nombreux types de couches multi-magnétiques et des valeurs de résistance magnétique supérieures à 200 %.(Figure I-4) [25].

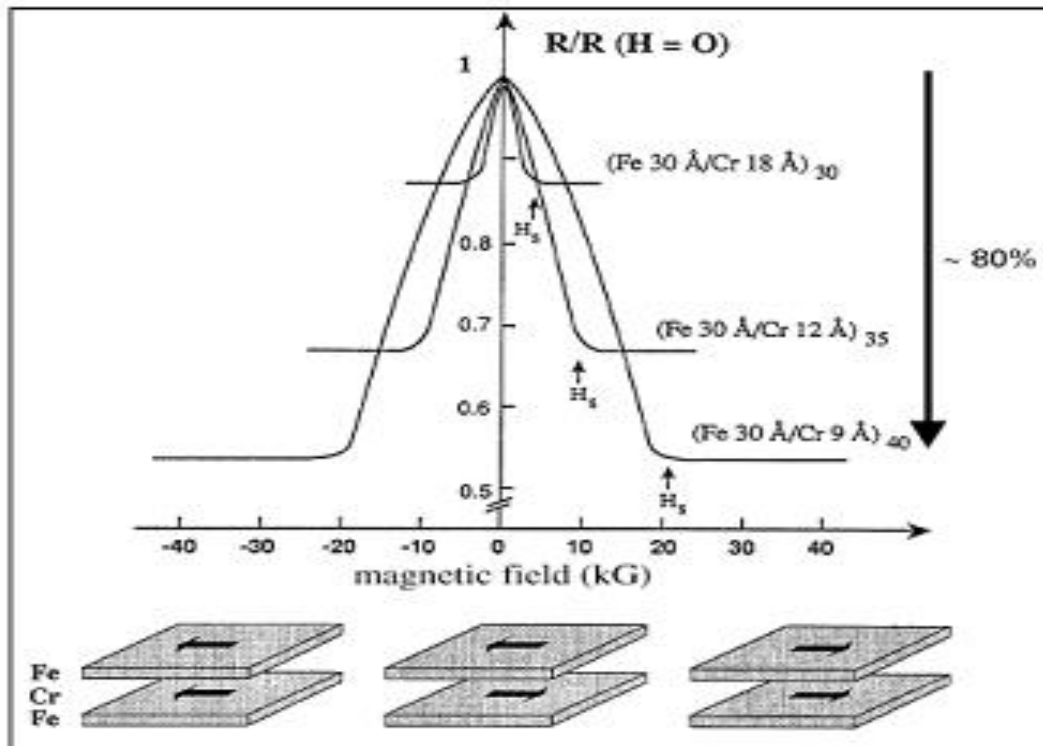


Figure -I.4: Courbes de magnétorésistance à 4,2 K de multicouches Fe/Cr [25].

La GMR a été découverte en 1988 par Baibich, et al. [26], pour un système magnétique de multicouches (empilement de couches) Fe/Cr avec des épaisseurs individuelles de l'ordre de 1 nm. Dans ces multicouches et pour certaines épaisseurs de l'inter-couche de Cr, les aimantations des couches de Fe adjacentes sont orientées de manière antiparallèle par un couplage d'échange inter-couche antiferromagnétique [26]. En appliquant un champ magnétique, la résistance du multicouche décroît considérablement, lorsque les aimantations des deux couches s'alignent progressivement dans la direction du champ comme le montre la Figure I.1

Chapitre I

Les semiconducteurs magnétiques dilués(DMS)

I-6. Matériaux demi-métalliques :

Le concept demi-métallique a été introduit pour la première fois en 1983 par De Groot et al. [27], qui ont trouvé dans leur recherche que le composé NiMnSb révèle un caractère demi-métallique avec une polarisation en spin de 100 %. La polarisation d'un matériau résulte de la différence de contribution de la densité d'état électronique (DOS) au niveau de Fermi entre les spins majoritaires et minoritaires. La polarisation (P) est déterminée à partir de l'expression suivante [27]

$$P = \frac{N^{\uparrow}(E_F) - N^{\downarrow}(E_F)}{N^{\uparrow}(E_F) + N^{\downarrow}(E_F)} 100 \quad (I.5)$$

Où $N^{\uparrow}(E_F)$ et $N^{\downarrow}(E_F)$ sont les densités d'états électroniques au niveau de Fermi des spins majoritaires et minoritaires, respectivement. Dans un demimétal, l'effet de l'échange ferromagnétique divise (splits) les deux directions de spins, ce qui forme des canaux d'électrons de spins polarisés, l'un est métallique où sa DOS domine le niveau de Fermi (E_F), tandis que l'autre canal est isolant ou semiconducteur où sa DOS égale à zéro à E_F , qui conduit à une polarisation $P = 100\%$ (Figure I.2) [28].

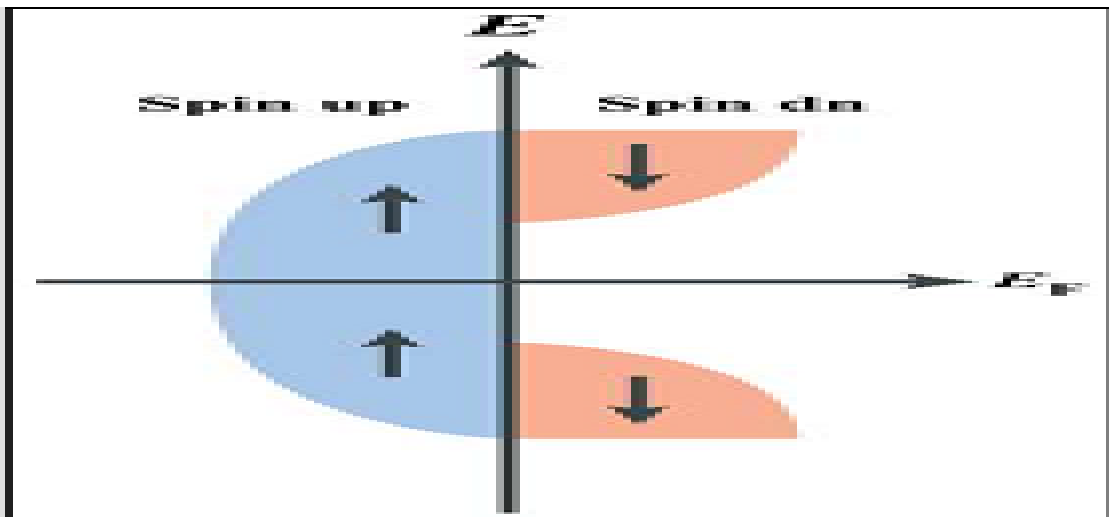


Figure - I.5: Les densités d'états électroniques d'un matériau demi-métallique avec une polarisation en spin de 100 % [28].

Chapitre I

Les semiconducteurs magnétiques dilués(DMS)

Le développement de la spintronique est devenu une préoccupation de grande importance dans le domaine des matériaux magnétiques [29]. Récemment, les composés demi-métalliques et magnétiques attirent beaucoup l'attention car ils sont des candidats promoteurs pour des nouvelles fonctionnalités de diode, de capteur, de vanne de spin et de filtre de spin pertinentes pour les applications de spintronique et d'électronique moléculaire [30].

I-7. Les différents groupes des semiconducteurs magnétiques dilués DMS :

Les DMS sont classés en différents types selon le comportement de leur bande interdite et sur la base de leurs interactions électroniques, tels que les DMS à base de semiconducteurs de type III- V, IV, IV-IV et II-VI. Dans ce travail on parle sure le type II-VI.

I-7.1. Les DMS à base des semiconducteurs II-VI :

Les semiconducteurs de type II-VI tels que les ZnTe, ZnS, ZnSe, CdSe, CdS, CuO et ZnO sont caractérisés par des larges bandes interdites. Dans les DMS à base de II-VI, les métaux de transition (TM) et les terres rares (RE) sont substitués aux sites cationiques (II) des semiconducteurs hôtes II-VI, en raison de leurs solubilités élevées plutôt que de l'autre groupe (VI). De plus, le ferromagnétisme à la température ambiante a été atteint dans de plusieurs composés du groupe II-VI. Les semiconducteurs du groupe oxyde II-VI sont des composés potentiels pour les applications de dispositifs spintroniques. Les effets magnéto-optiques importants de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ et de $Cd_{1-x-y}Hg_xMn_yTe$ sont déjà utilisés dans les isolateurs optiques [31].

Les propriétés magnétiques de la plupart des DMS à base de semiconducteurs II-VI possèdent soit à l'état paramagnétique soit à l'état de verre de spin, des propriétés étant peu attractives pour des applications pratiques. Le développement d'une nouvelle technologie de dopage pour les semiconducteurs II-VI a permis d'obtenir des matériaux DMS à base de dopage de type p. Les études théoriques ont prédit le ferromagnétisme dans certains de ces matériaux DMS s'ils sont fortement dopés [32]

Chapitre I

Les semiconducteurs magnétiques dilués(DMS)

Références bibliographiques

- [1] Ohno, H., Munekata, H., Penney, T., von Molnár, S., Chang, L. L.: Phys. Rev.Lett., 68(17), 2664-2667 (1992)
- [2] Ohno, H., Shen, A., Matsukura, F., et al. Appl Phys Lett, 69: 363-5 (1996)
- [3] MacDonald, A.H., Schiffer, P., Samarth, N.: Nat. Mater; 4: 195-202 (2005)
- [4] Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., Cibert, J., Ferrand, E.D. Science 287,287(5455), 1019-1022 (2000)
- [5] Dietl, T. Nat. Mater., 9(12), 965–974 (2010)
- [6] Ohno, H., Munekata, H., Von Molnár, S., Chang, L.L. J. Appl. Phys., 69(8),6103-6108 (2010)
- [7] Ohno, H.: Science, 281(5379), 951–956 (1998)
- [8] Mahmood, Q., Alay-e-Abbas, S.M., Hassan, M., Noor, N.A. J. Alloys Compd.688, 899 (2016)
- [9] Gaj, J. A., Kossut, J.: Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors. Springer Series in Materials Science. (Eds.). (2010)
- [10] Bastard, G., Rigaux, C., Guldner, Y., Mycielski, J., Mycielski, A.: J. Phys.39(1), 87–98 (1978)
- [11] Jonker, G.H., van Santen, J.H.: Physica 16, 337 (1950)
- [12] van Santen, J.H., Jonker, G.H.: Physica 16, 599 (1950)
- [13] Zener, C.: Phys. Rev. 83, 299 (1951)
- [14] Goodenough, J.B., Wold, A., Arnotet, R.J., Menyuk. N.: Phys. Rev, 124, 373(1961)
- [15] Ruderman, M.A., Kittel, C.: Phys. Rev. 96(1), 99–102 (1954)
- [16] Kasuya, T.: Prog. Theor. Phys. 16(1), 45-57 (1956)
- [17] Yoshida, K.: Phys. Rev. 106(5), 893–898 (1958)
- [18] Sato, K., Katayama–Yoshida, H.: Physica E 10 , 251 (2001)
- [19] Miah, M. I. Materials Today, 2(10), 5111–5116 (2015)
- [20] Awschalom, D.D., Loss, D., Samarth., N.: Eds, Semiconductor spintronics and quantum computation, Springer, Berlin, (2002)
- [21] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. Von Molnar,M.L. Roukes,

Chapitre I

Les semiconducteurs magnétiques dilués(DMS)

A.Yu Chtchelkanova, D.M. Treger, Science 294, 1488 (2001)

[22] H. Adachi, K. Uchida, E. Saitoh, S. Maekawa, Rep. Prog. Phys. 76, 036501(2013).

[23] G. Binasch, P. Grünberg, F. Sauerbach and W. Zinn, Phys. Rev. B 39, 4828(1989).

[24] Rizal, C., Moa, B., Niraula, B.: Magnetochemistry, 2(2), 22 (2016)

[25] Baibich, M.N., Broto, J.M., Fert, A., Van Dau, F.N., Petroff, F., Etienne, P., et al. Phys. Rev. Lett. 61, 2472 (1988)

[26] Grünberg, P., Schreiber, R., Pang, Y., Brodsky, M. B., Sowers, H.: Phys. Rev.Lett. 57(19), 2442–2445 (1986). Phys. Rev. Lett. 61, 2472 (1988)

[27] De Groot, R.A., Mueller, F.M., Engen, P. G. van, Buschow, K.H.J.: Phys. Rev.Lett., 50(25), 2024–2027 (1983)

[28] Manna, K., Sun, Y., Muechler, L., Kübler, J., Felser, C.: Nat. Rev. Mater.,3(8), 244–256 (2018)

[29] Žutić, I., Fabian, J., Das Sarma, S.: Rev. Mod. Phys., 76(2), 323–410 (2004)

[30] Requist, R., Baruselli, P. P., Smogunov, A., Fabrizio, M., Modesti, S., Tosatti, E.: Nat. Nanotechnol., 11(6), 499–508 (2016)

[31] Onodera, K., Kimura, M., Masumoto, T.: Electron. Lett., 30(23), 1954–1955(1994)

[32] Ferrand, D., Cibert, J., Bourgognon, C., Tatarenko, S., Wasiela, A., Fishman, G., Bonanni, A., Sitter, H., Kolesnik, S., Jaroszynski, J., Barcz, A., Dietl, T.: J.Cryst. Growth, 214-215, 387–390 (200

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory) DFT

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II-1.Introduction:

La physique et la chimie de la matière condensée sont des branches qui s'intéressent à la compréhension et l'exploitation de systèmes constitués d'électrons et de noyaux en interaction. Lorsqu'on veut étudier les différentes propriétés d'un ensemble de particules, à partir des lois de la mécanique quantique, on fait appel à l'équation de Schrödinger.

Il existe des solutions analytiques de cette équation pour quelque systèmes très simples et des solutions numériques exactes pour un nombre extrêmement réduit d'atomes et de molécules. Or le calcul de l'état fondamental d'un système à N corps dans un cristal très complexe(impossible) à résoudre directement, puisque chaque particule interagit avec toutes les autres particules ; de plus l'interaction coulombienne est de longue portée et écrantée, en raison de fortes corrélation entre les électrons, et l'équation de Schrödinger devient mathématiquement insoluble.

Cependant, dans la plupart des cas, le recours à un certain nombre d'approximations s'avère absolument indispensable. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à obtenir des informations utiles sur tous ces systèmes et faire palier à cette situation difficile sont en continuel développement. Nous nous intéressons ici à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée en 1964 par Hohenberg et Kohn qui, parmi elles a acquis aujourd'hui, grâce à son efficacité, ses lettres de noblesse. C'est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides, il est donc possible de décrire ce système de façon ab-initio [1,2].

II-2.Les approximations élémentaires:

II-2.1.Hamiltonien exact d'un matériau :

Le point de départ pour étudier les propriétés électroniques des matériaux d'un point de vue théorique est la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t) \quad (\text{II. 1})$$

telque, $\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)$ est la fonction d'onde de toutes les particules et \hat{H} est l'Hamiltonien du système.

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

En principe, tous les matériaux solides et ces propriétés peuvent être étudiés théoriquement par la résolution l'équation de Schrödinger indépendante du temps dans le cas non relativiste

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{II. 2})$$

$$\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (\text{II.3})$$

Soit un système en mécanique quantique a plusieurs particules en interaction (N noyaux + M électrons), on définit l'Hamiltonien total (\hat{H}_T) associé à ce système, comme étant la somme de l'opérateur énergie cinétique \hat{T}_T total et l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes \hat{V}_T [3-7] :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_T + \hat{V}_T \quad (\text{II.4})$$

L'opérateur Hamiltonien non relativiste total, est donné par l'expression :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (\text{II. 5})$$

Dans laquelle les termes : $\hat{T}_n, \hat{T}_e, \hat{V}_{n-e}, \hat{V}_{e-e}, \hat{V}_{n-n}$ conviennent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités S.I :

$$\hat{T}_n = - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 : \text{l'énergie cinétique totale des noyaux}$$

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 : \text{énergie cinétique totale des électrons}$$

$$\hat{V}_{n-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} : \text{l'énergie potentielle d'attraction noyaux - électrons}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{l'énergie potentielle d'attraction entre les électrons}$$

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} : \text{l'énergie potentielle d'attraction entre les noyaux}$$

e : est la charge de l'électron

M_I : est la masse du noyau

m_e : est la masse de l'électron

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h : est étant la constante de Planck

∇_i^2 : est l'opérateur de Laplace pour le $i^{\text{ème}}$ électron : $\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$

∇_I^2 : est l'opérateur de Laplace pour le $i^{\text{ème}}$ noyau : $\nabla_I^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_I^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_I^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_I^2}$

$|\vec{R}_I - \vec{R}_J|$: est la distance noyau-noyau

$|\vec{r}_i - \vec{R}_J|$: est la distance noyau-électron

$|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$: est la distance électron-électron

Soit:

$$\hat{H}_T = - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{I,J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{r}_I - \vec{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (\text{II.6})$$

La résolution de l'équation de Schrödinger nous permet d'obtenir toutes les informations sur le système qui sont compris dans sa fonction d'onde. La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (II-1) n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes. Vu le grand nombre de variables, ce problème est connu en physique théorique sous le nom problème à plusieurs corps et c'est impossible à résoudre cette équation et nous devons donc passer par des approximations :

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II-2.2.Approximation de Born-Oppenheimer :

Le calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide par les différentes méthodes portent essentiellement sur un certain nombre d'approximations, selon Born et Oppenheimer [3,4], on doit négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, ceci est dû au rapport $M_n / m_n \approx 1800$, cette constatation présente une alternative de découpler les mouvements nucléaires et électroniques. La fonction d'onde totale du système, dans ce cas précis, $\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i)$ peut être décrite comme le produit d'une fonction d'onde présentant les noyaux $\varphi(\vec{R}_I)$, et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons $\Psi_R(\vec{r}_i)$ [7,8].

$$\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = \varphi(\vec{R}_I) \Psi_R(\vec{r}_i) \quad (\text{II.7})$$

Dans cette approximation, nous pouvons traiter les électrons de façon adiabatique [3,4]. Le traitement adiabatique consiste à négliger les termes ($i \neq j$) coupés qui proviennent de l'opérateur cinétique des noyaux agissant sur la fonction d'onde électronique $\Psi_R(\vec{r}_i)$, et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient alors une constante qu'on peut choisir comme une nouvelle référence des énergies. Les résultats de cette double simplification peuvent mesurer l'évolution des termes contenus dans l'Hamiltonien total du système (équation II.5 et II.6) et le nouvel Hamiltonien issu de l'approximation de Born-Oppenheimer (équation II.8 et II.9) [7-10].

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II.8})$$

$$\hat{H}_T = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.9})$$

II-2.3.Approximation de Hartree :

L'approximation DOUGLAS HARTREE a été aperçue en 1928 [11, 12], et qui consiste à supposer que chaque électron du système poly-électronique peut être décrit par sa propre fonction d'onde. Il est donc clair que chaque électron est soumis à un potentiel global, issu du potentiel de confinement, d'une part et des autres électrons, d'autre part. La fonction d'onde global.

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ est ainsi divisée en un produit de fonctions d'onde simples décrivant l'état d'un électron particulier [13] :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\dots\dots\dots\psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{II.10})$$

Dans cette approximation, les électrons sont considérés comme étant indépendants, chacun d'eux se déplace dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons.

L'équation de Schrödinger correspondante à une particule, appelée équation de Hartree [14], s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (\text{II.11})$$

$$\hat{H}_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_i(\vec{r}) \quad (\text{II.12})$$

$\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ Indique en même temps le potentiel dû aux interactions noyaux- noyaux et celles des autres électrons-noyaux dans le système, $\hat{V}_i(\vec{r})$ et le $i^{\text{ème}}$ potentiel de Hartree pour le électron qui remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons avec tous les autres électrons [14,15]. Ce potentiel est calculé en supposant qu'il est une densité des électrons $\tilde{\rho}_j$ associée à chaque électron. Cette densité n'est que la probabilité de présence de l'électron.

$$\hat{V}_i(\vec{r}) = \int \frac{\tilde{\rho}_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{II.13})$$

La densité d'électrons $\tilde{\rho}_i(\vec{r})$ dans l'équation (II.10) est donnée par :

$$\tilde{\rho}_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^{N_e} |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.14})$$

Où la somme est étendue aux N_e états mono-électroniques occupés. En remplaçant les équations (II.12), (II.13) et (II.14) dans (II.11), on obtient l'équation de Hartree pour un système mono-électronique:

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + \widehat{V}_{\text{ext}}(\vec{r})\right)\psi_i(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^{N_e} \int d^3\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 15})$$

Le potentiel de Hartree $\widehat{V}_i(\vec{r})$, présenté par la relation (II.10), qui détermine les fonctions d'onde mono-électroniques $\psi_i(\vec{r})$ est exprimé en terme de ces mêmes fonctions d'onde selon l'équation de (II.11). Pour cette raison, cette approche est appelée approximation du champ auto-cohérent [12].

Pour déterminer une solution auto-cohérente en utilisant la formulation de Hartree, et si le nombre d'états mono-électroniques occupés N_e utilisé est très grand, la densité mono-électronique $\tilde{\rho}_i(\vec{r})$ est supposée égale à la densité électronique totale $\tilde{\rho}(\vec{r})$

$$\tilde{\rho}_i(\vec{r}) = \tilde{\rho}(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^{N_e} |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II. 16})$$

II-2.4. Approximation de Hartree-Fock :

Fock a montré que les solutions de l'hamiltonien sont contradictoires avec le principe d'exclusion de PAULI [16], puisque les fonctions correspondantes ne sont pas antisymétriques par l'échange de deux électrons quelconques. L'anti-symétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons, comme il est indiqué dans l'équation ci-après :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{Ne}) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{Ne}) \quad (\text{II. 17})$$

Ce principe d'anti-symétrisation obéit donc au fondement d'exclusion de Pauli qui exige que deux électrons de mêmes nombres quantiques ne peuvent occuper simultanément le même état quantique. Par contre, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas vrai, puisque l'électron i occupe précisément l'état i .

Hartree et Fock [17] ont montré que le concept de Pauli sera respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant, appelée «déterminant de Slater» [18]

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

$$\Psi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1)\Psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) \dots \Psi_1(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \Psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1)\Psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) \dots \Psi_2(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \vdots \\ \Psi_{N_e}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1)\Psi_{N_e}(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) \dots \Psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 18})$$

Où $\vec{\sigma}$ représente le spin.

La fonction Ψ donnée par l'équation (II.18) conduit aux équations de Hartree Fock pour un système à une particule [3-6] :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^{N_e} \int d^3\vec{r}' \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \Psi_i(\vec{r}) - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \delta_{\sigma_i\sigma_j} \int d^3\vec{r}' \frac{\Psi_j^*(\vec{r}')\Psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_j(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 19})$$

Les équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié dispose d'un grand nombre d'électrons. Les interactions électrons-électrons créent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'approximation de Hartree-Fock (AHF), qui sont appelés termes d'énergie de corrélation selon Wigner [19].

II-3. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

II-3.1. Introduction :

Le concept fondamental de la fonctionnelle de la densité est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de la densité de probabilité électronique $\rho(r)$ qui minimise l'énergie du système. C'est en fait une idée ancienne datant principalement aux travaux de Thomas [20] et de Fermi [21] exprimant toute les contributions d'énergie totale (cinétique aussi bien que électrostatique) en termes de la densité électronique, cette approche consiste à subdiviser le système inhomogène en un comportement d'un gaz homogène de densité constante. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système existe depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais elle n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes fondamentaux de meilleure procédure de réalisation de la DFT. Les équations de Kohn-Sham traitent le problème à N corps à l'aide des équations de Schrödinger et le transformé en un problème à un seul corps

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

dans un champ effectif, prenant en compte toutes les interactions et fournissent une base théorique principale pour le calcul de la structure de bande.

II-3.2. Théorème de Hohenberg-Kohn :

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn [22] sont relatifs à tout système d'électrons (fermions) dans un champ externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ tel que celui induit par les noyaux. Ces théorèmes sont les suivants :

•**Théorème 1:** Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r})$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r})$.

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 20})$$

•**Théorème 2:** La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de l'état fondamental [23].

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 21})$$

L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

$$\left. \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_0} = 0 \quad (\text{II. 22})$$

L'énergie totale E d'un système à N électrons dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ peut être déterminée uniquement par sa densité électronique $\rho(\vec{r})$ et peut être écrite sous la forme :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II. 23})$$

Dans laquelle $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ représente l'action du potentiel externe agissant sur ces particules et $F[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 24})$$

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

$F[\rho(\vec{r})]$:Est la fonctionnelle de la densité pour n'importe quel système à plusieurs électrons. En fait, il n'y a pas une formule explicite pour la fonctionnelle et notamment ce sont les fonctionnelles de l'énergie cinétique des électrons $T[\rho(\vec{r})]$ et $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ du potentiel d'interaction électron-électron qui sont inconnues. [24]

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale cependant, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(\vec{r})]$. Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment « exactes » permettant de traiter $E[\rho(\vec{r})]$ [25].

II-3.3.Équations de Kohn-Sham :

Les équations de Kohn-Sham publiées en 1965 [26], ont permis de faire de la DFT un outil pratique pour obtenir l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique. Ils ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif V_{eff} . Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie Hohenberg et Kohn peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{\text{ext}}(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II. 25})$$

Où : $T_0[\rho(\vec{r})]$:est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction.

$E_H[\rho(\vec{r})]$:désigne le terme de Hartree des électrons.

$E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$:Est l'énergie d'échange-corrélation.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons sans interaction ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange-corrélation

$$E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] = \left[T[\rho(\vec{r})] - T_0[\rho(\vec{r})] + [V_{ee}[\rho(\vec{r})] - E_H[\rho(\vec{r})]] \right] \quad (\text{II. 26})$$

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

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

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 27})$$

Où le potentiel effectif est défini par :

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{H}}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 28})$$

$$V_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} : \text{est le potentiel d'échange et de corrélation.}$$

$\psi_i(\vec{r})$: sont les états d'une seule particule et la densité électronique est donnée par la somme des orbitales occupées

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\text{occ}} |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II. 29})$$

II-3.4.Echange et corrélation

L'énergie d'échange corrélation est simplement l'énergie d'interaction électrostatique entre l'électron et le trou d'échange corrélation qui l'entoure. Le trou d'échange corrélation sert à traduire la diminution de densité électronique dans tous l'espace entraînée par la présence d'un électron en un point particulier. Le trou d'échange corrélation est créé par trois effets:

- Un effet de correction de " Self-interaction ". Qui est un effet classique qui garantit qu'un électron ne peut pas interagir avec lui-même.
- Le principe d'exclusion de Pauli, qui tend à éloigner dans l'espace deux électrons possédant des spins parallèles.- La répulsion de coulomb, qui maintient deux électrons quelconques séparés en terme de distance.

Les deux premiers effets sont responsables de l'énergie d'échange, tandis que le troisième terme est responsable de l'énergie de corrélation.

L'expression exacte de potentiel d'échange-corrélation est inconnue. Pour déterminer la forme de potentiel d'échange-corrélation on utilise seulement des approximations qui traitent l'effet

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

d'échange et de corrélation entre les électrons. Les approximations les plus commodes sont:

- L'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation).
- L'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation).

II-4.Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA) consiste à traiter un système inhomogène, comme localement homogène [27,28](gaz uniforme d'électrons en interaction où ρ est constante), par suite l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement la densité électronique en un point r , négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système (on considère que la densité varie très lentement).

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}[\rho] \quad (\text{II. 30})$$

Où $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz d'électrons de densité uniforme ρ . Il existe également une version de la LDA qui permet de prendre en compte le spin électronique : c'est l'approximation de la densité de spin locale. Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta \left(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r})) \right)}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II. 31})$$

II-4.Approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA[29,30]. Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ mais aussi de son gradient $|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|$ pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons. Elle s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA} = \int f[\rho(\vec{r}), |\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (\text{II. 32})$$

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Les différentes GGA qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle $\int f[\rho(\vec{r}), |\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|]$. La forme de GGA la plus souvent employée est celle proposée par Perdew-Burke et Enzerhoft en 1996 [19-21].

L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et elle est connue pour donner de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques. Les systèmes avec de fortes variations de densité électronique sont ainsi décrits plus correctement [24].

II-5. Le schéma d'auto-cohérence du calcul du potentiel :

Afin de calculer le potentiel auto-cohérent, ou d'une densité électronique auto-cohérente, il faut résoudre les équations de Kohn et Sham de façon auto-cohérente (Self Consistent Field « SCF ») [31]. La procédure habituelle est décrite sur le schéma de la figure II.1.

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

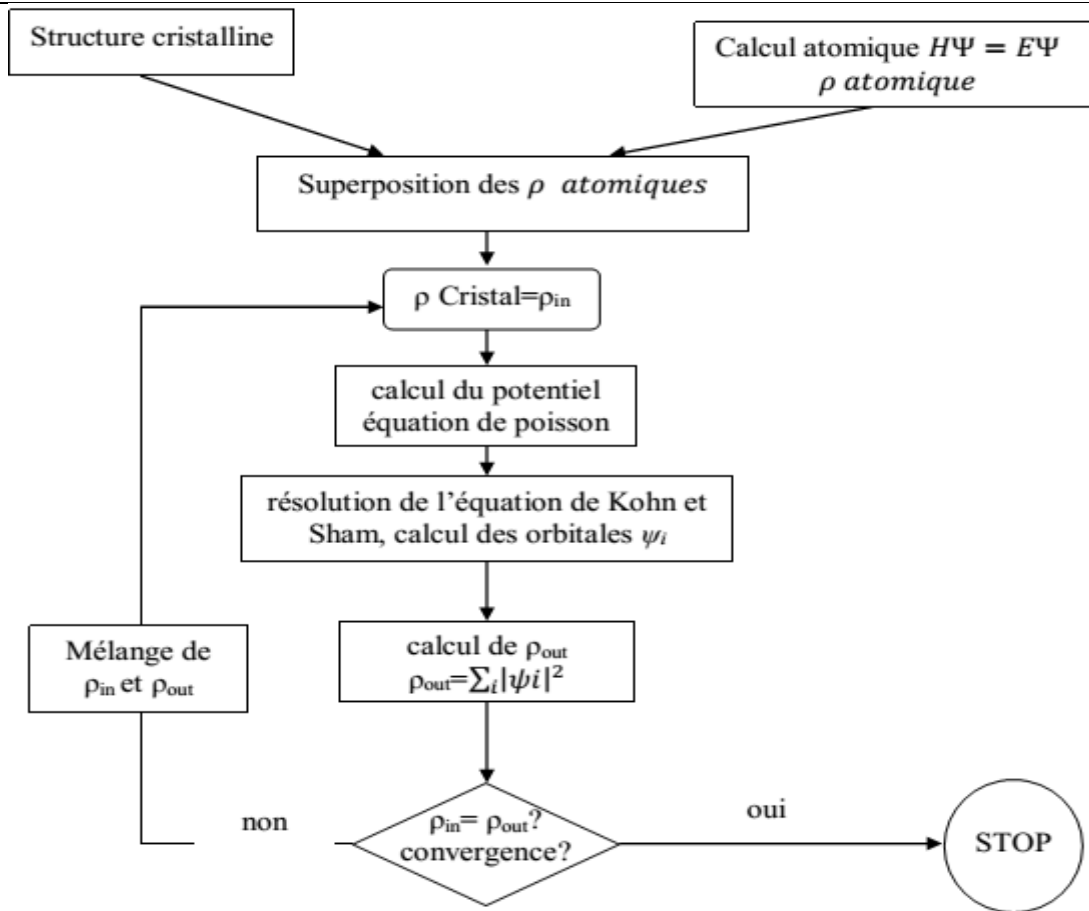


Figure -II.1: Schéma général de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.

On commence le calcul d'auto-cohérence à partir d'une structure cristalline, ou plus souvent à partir des positions atomiques dans une cellule donnée (on peut donc traiter une structure désordonnée si l'on a des positions atomiques). Pour chaque type d'atome du système étudié, on calcule une densité de charge à la base d'un calcul atomique. Ensuite, compte tenu de la position des atomes dans le système, on superpose les densités de charge atomiques, ce qui mène à une densité du cristal qu'on appelle ρ_{int} , qui de vient le point de départ du cycle d'auto-cohérence.

Le cycle d'auto-cohérence commence à partir de ρ_{int} , en premier lieu, on calcule un potentiel pour faire la résolution numérique de l'équation de Poisson. Ce potentiel est ensuite utilisé dans les équations de Kohn-Sham (Eq.II.27), que l'on résout par une technique de diagonalisation aux valeurs propres du système d'équations. Les vecteurs propres obtenus sont les fameuses

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

orbitales Ψ_i de Kohn et Sham, à partir de là, on détermine une nouvelle densité électronique ρ_{out} (Eq. II.29). On compare ensuite ρ_{out} à ρ_{int} si $\rho_{out} \neq \rho_{int}$ ce qui est le cas à l'issue de la première itération), on détermine un nouveau ρ_{int} en mélangeant ρ_{int} et ρ_{out} . On recommence le cycle à nouveau. Le moyen le plus simple d'effectuer ce mélange est de calculer :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II. 33})$$

i : représente la $i^{\text{ème}}$ itération.

α : un paramètre de mixage.

La procédure a de fait convergé quand $\rho_{int} = \rho_{out}$.

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Références bibliographiques

- [1] D. Singh plane waves, pseudopotentials and the LAPW method (1994)
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964)
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B 864 (1964).
- [6] Jenő Sólyom, Volume 1, Structure and Dynamics, Translated by Attila Piróth, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007).
- [7] Ulrich Rössler, Solid State Theory “An Introduction”, Springer (2004).
- [8] Yves Quéré, physique des matériaux, paris (1988).
- [9] Jens P Dahl, Introduction to the Quantum World of Atoms and Molecules, World Scientific (2001).
- [10] Michael Tinkham, “Group Theory and Quantum Mechanics”, Dover Publications (2003).
- [11] Hans A. BETHE. Intermediate Quantum Mechanics. W. A. Benjamin, (1964).
- [12] John C. SLATER. Quantum Theory of Atomic Structure Volume 1. Mc Graw Hill, (1960).
- [13] M. Lannoo, J. Phys, 44, 1355. (1983).
- [14] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc., 24, 328 (1928).
- [15] J. L. Basdevant, Mécanique Quantique, edition ellipse, Paris (1986).
- [16] V.A. Fock, Z. Phys., 15, 126 (1930).
- [17] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [18] J. C Slater, Phys. Rev, 34, 1293 (1929); 38, 38, (1931).
- [19] E.P. Wigner, Trans. Faraday Soc, 34, 678 (1938).
- [20] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1927).
- [21] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928)
- [22] N.S. Xing, H. Li, J.M. Dong, R. Long and C.W. Zhang, Comput. Mater. Sci. 42, 600 (2008).
- [23] Fakhim Lamrani, A., Modélisation et Simulation par la DFT des Propriétés Magnétiques et Structures Electroniques des Oxydes Magnétiques Dilués. 2015.
- [24] Fock, V., Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. Zeitschrift für Physik, 1930. 61(1-2): p. 126-148.

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

- [25].ZENASNI, H., ETUDE THEORIQUE DES PROPRIETES MAGNETIQUES, ELECTRONIQUES ET STRUCTURALES DES ALLIAGES HEUSLER.
- [26]. H. Luo, G. Liu, Z. Feng, Y. Li, L. Ma, G. Wu, X. Zhu, C. Jiang and H. Xu, J. Magn. Magn. Mater. 321,4063 (2009).
- [27].Hamann, D., *Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials*. Physical review letters, 1979. **42**(10): p. 662.
- [28].McLaren, A., *Optimal numerical integration on a sphere*. Mathematics of Computation, 1963. **17**(84): p. 361-383.
- [29].Burke, K., J.P. Perdew, and M. Ernzerhof, *Why semilocal functionals work: Accuracy of the on-top pair density and importance of system averaging*. The Journal of chemical physics, 1998. **109**(10): p. 3760-3771.
- [30].Perdew, J.P., *JP Perdew, K. Burke, and Y. Wang, Phys. Rev. B 54, 16533 (1996)*. Phys. Rev. B, 1996. **54**: p. 16533.
- [31] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev, 140: A1133-A1138, (1965).

Chapitre III

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

Chapitre III

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

III -1.Introduction:

L'objectif commun à toutes les études théoriques effectuées dans la physique de la matière condensée, est de déterminer les propriétés physiques des matériaux à l'aide d'un très grand nombre de méthodes, en utilisant comme étant un outil de base les méthodes *ab-initio*, elles utilisées en planétologie, qu'en chimie-physique et dans l'étude des plasmas et dans la physique du solide, ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés structurales et électroniques des systèmes les plus complexes. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen, ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul, ces méthodes originales de calcul sont développées, en pratique dans le contexte de la (DFT) avec ses fameuses approximations la LDA et la GGA, qui montrent leur puissance d'accord avec l'expérience, surtout dans le domaine de la matière condensée. Il est important de noter que le meilleur choix des fonctions de base à une bonne efficacité sur les méthodes basées sur la DFT, le code qui est réalisé pour les solide cristallins de plus de vingt ans, appelé WIEN, maintenant une nouvelle version, WIEN2k est disponible [1].

III-2.La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

III-2.1.Introduction:

En 1937, Slater [2] a développé la méthode des ondes planes augmentées (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson [3], cette méthode devienne la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), elle est l'une des plus précises et très employée aujourd'hui, elle est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

III-2.2.La méthode des ondes planes augmentées (APW)

L'objectif de la méthode des ondes planes augmentées (APW) [4] introduite en 1937 par Slater dans son article [2] est de résoudre l'équation de Schrödinger à un électron dans un potentiel périodique dans un solide.

Pour faciliter la résolution de cette équation, Slater proposa une procédure radiale par l'introduction de l'approximation muffin-tin dans la description du potentiel cristallin [5].L'idée

Chapitre III

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

de cette approximation est que le cristal est divisé en deux régions, une région sphérique et une autre interstitielle (voir la figure III.1).

Le potentiel est développé sous la forme suivante :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(\vec{r}) < R_{MT} \\ 0 > R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

Les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée.

- Solution radiale de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère muffin-tin.
- Ondes planes dans la région interstitielle.

Donc la fonction d'onde peut être écrite sous la forme :

$$\begin{cases} \varphi(r) = \sum_{l,m} A_{l,m} U_l(r) Y_{l,m}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère } R_{MT} \\ \varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} & \text{hors de la sphère } R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III.2})$$

Ω : Volume de la maille unitaire.

A_{lm} : coefficients de développement harmonique sphérique Y_{lm}

CG : Coefficients de développement en ondes planes.

U (r) : La solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{III.3})$$

V (r) : représente le potentiel et E_l l'énergie de linéarisation.

Chapitre III

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

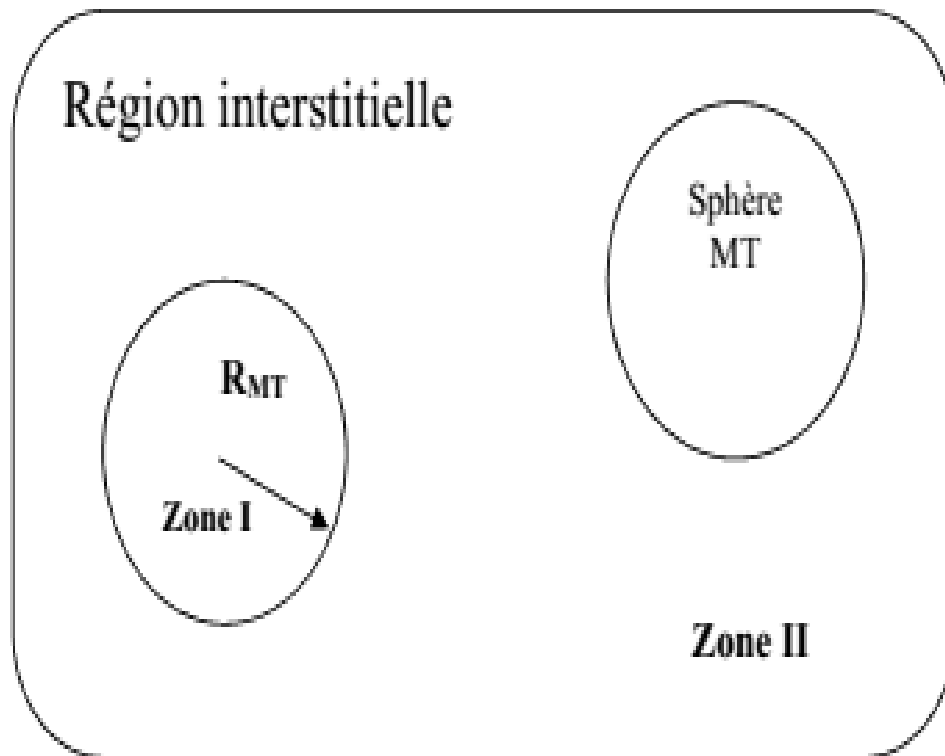


Figure -III.1: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle [5].

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente (II.3), sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [2]. Comme le montre l'équation suivante:

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{III.4})$$

U_1, U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 respectivement. Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que E_1 est égale à la valeur propre E .

Chapitre III

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [6], nous trouvons que :

$$A_{l,m} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R_{MT})} \sum_G C_G j_l(|K + G|R_{MT}) Y_{l,m}^*(\vec{K} + G) \quad (\text{III .5})$$

j_l : sont Les fonctions de Bessel sphériques.

Où l'origine est prise au centre de la sphère, R est son rayon, Ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, les paramètres d'énergie E_l sont des coefficients variationnelle dans la méthode (APW). Les fonctions d'indice G deviennent ainsi compatibles aux fonctions radiales dans les sphères, et on obtient donc des ondes planes augmentées APW. Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger pour les énergies E_l seulement. En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G , ce qui signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

Le problème de la méthode APW est qu'on trouve dans le dénominateur de la fonction $U_l(R_{MT})$ le paramètre E_l qui peut prendre la valeur zéro à la surface de la sphère MT, entraînant ainsi une séparation entre les fonctions radiales et les fonctions d'onde plane. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, les plus répandues sont celles de Koelling [7] et Andersen [3].

La modification d'Andersen consiste à représenter les fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie E_l , soit donnant ainsi naissance à la méthode LAPW. La puissance et l'exactitude de cette méthode ont été largement démontrées à travers des séries de calculs de surfaces et de

Chapitre III

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

structure électronique, surtout avec ses versions récents FP-LAPW et LAPW+lo comme nous allons le voir.

III-2.3 La méthode LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$ $Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (II.3) et la fonction $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = U_l(r) \quad (\text{III .6})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère MT la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{l,m} [A_{l,m} U_l(r) + \dot{U}_l(r)] Y_{l,m}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III .7})$$

Où les coefficients $B_{l,m}$ correspondent à la fonction \dot{U}_l ils sont de la même nature que les coefficients $A_{l,m}$. Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs, par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (\text{III .8})$$

Où $0((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW

Chapitre III

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre $(E - E_l)^2$ et une autre sur l'énergie de bandes de l'ordre $(E - E_l)^4$ malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW.

En générale, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

Takeda et Kubler [8] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans la quelle N fonctions radiales et leurs (N-1) dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_l de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que la méthode FPLAPW standard. Singh [9] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locale s à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

III-2.3.1. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) :

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence [10, 13]. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns

Chapitre III

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

III-2.3.2. Construction des fonctions radiales :

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT [10]. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW consiste à déterminer :

- Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$.
- Les coefficients $A_{l,m}$ et $B_{l,m}$ qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire l_{max} et pour la représentation du cutoff G_{max} des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon R_α . Un choix judicieux consiste à prendre ce cutoff, tels que $G_{max} = l_{max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour $R_\alpha G_{max}$ compris entre 7 et 9.

III-3. Le code Wien2k

Le code Wien2k est une implémentation de la méthode FP-LAPW. Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [15]. Ses applications sont nombreuses, telles que le gradient du champ électrique, les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques.

Le code Wien2k est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré sur la figure (III.2) Le calcul se fait en trois étapes :

1. Initialisation : pour déterminer les propriétés d'un matériau donné, il faut générer les données de départ qui se trouvent dans le fichier case.struct. Ce dernier contient le paramètre

Chapitre III

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

du réseau, la structure cristalline, les rayons muffin-tin, les opérations de symétrie...etc. Cette étape est faite pour la préparation du cycle SCF. Ces éléments sont générés par une série de petits programmes:

NN : donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon de la sphère muffin-tin.

LSTART : génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande (c'est à dire états de cœur et états de valence, avec ou sans orbitales locales ...).

SYMMETRY : génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEM : génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART: génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

2. Calcul SCF : le cycle SCF comprend les étapes suivantes :

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres).

LAPW2 : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

LCORE : calcule les états de cœur et les densités.

MIXER : mélange les densités de valence et du cœur pour produire la nouvelle densité.

3. Calcul des propriétés : le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

OPTIMISE :détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

TETRA : calcule la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

Chapitre III

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

XSPEC : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

Chapitre III

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

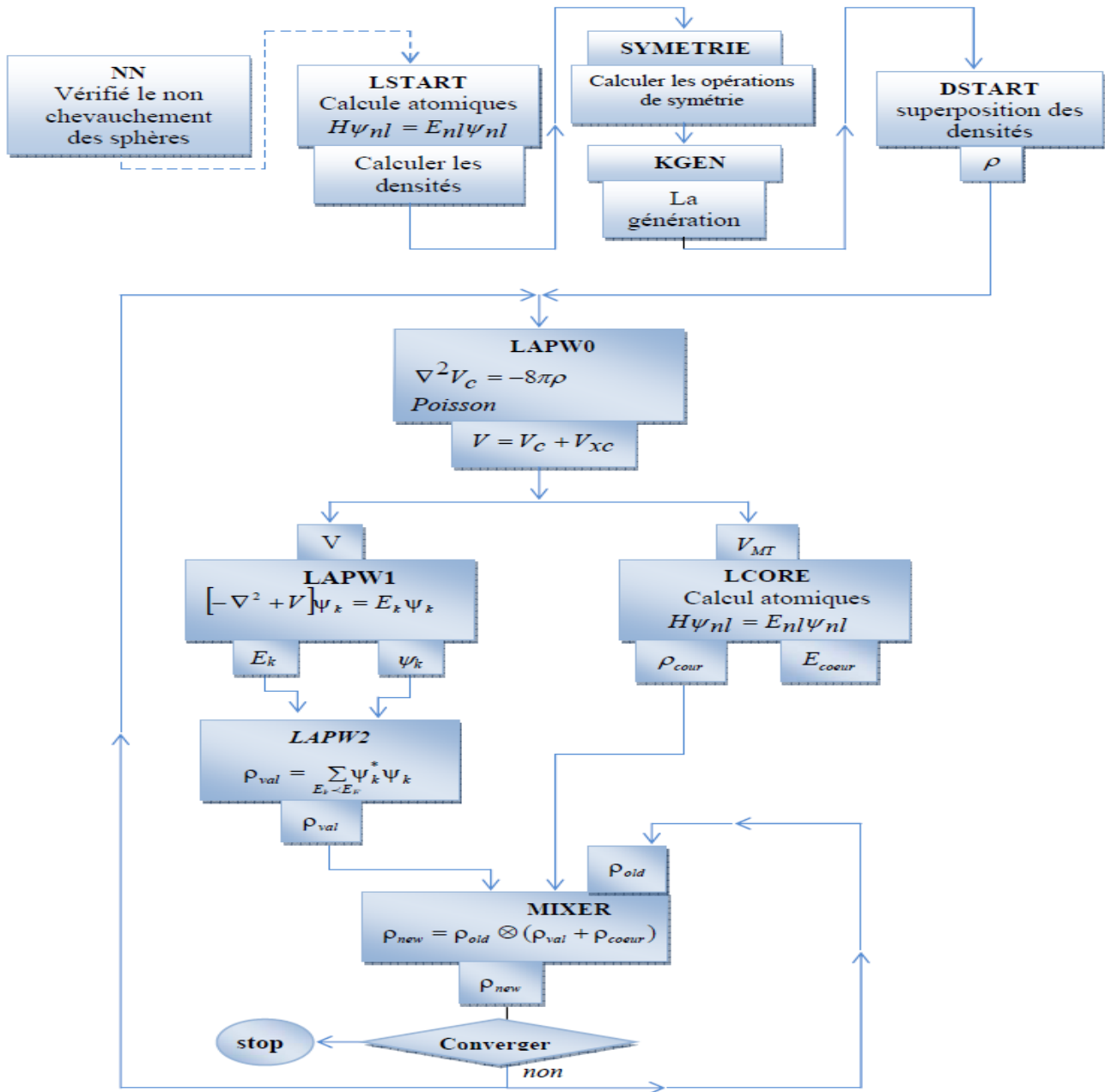


Figure -III.2: Structure du code Wien2k

Chapitre III

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

Références bibliographiques

- [1] Fundamentals of ceramics. M. W. Barsoum.
- [2] J. C. Slater, Phys. Rev. 51,846 (1937).
- [3] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [4] D.Singh, Plane waves , pseudopotentiels and LAPW method (1994)
- [5] J.C.Slater, Advances in Quantum Chemistry 1,35 (1964)
- [6] M. B. Kanoun. thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, univesité de Tlemcen.(2004).
- [7] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [8] T. Takeda and J. Kubler, J.Phys. F 5, 661 (1979).
- [9] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [10]D. J. Singh. Plane waves, pseudo potentials and the LAPW method, Kluwer Academic Publishers, Boston, (1994).
- [11]M. Weinert, E.Wimmer, A.J. Freeman, Phys. Rev. B 26, 4571 (1982)
- [12] H.J.F. Jansen, A.J. Freeman, Phys. Rev. B 30, 561 (1984).
- [13]A. Canning, W. Mannstadt, A.J. Freeman, Comput. Phys. Commun. 130, 233–243 (2000).

Chapitre IV

Résultats et interprétations

IV-1. Détails des méthodes de calculs :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) (FP-LAPW)[1] dans le cadre de la théorie de la fonction fonctionnelle de la densité (DFT) [2, 3] implémentées dans le code WIEN2k. Pour calculer les paramètres structuraux, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé du potentiel d'échange et corrélation de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA -PBE) [4]. Les propriétés électroniques et magnétiques de $Ba_{1-x}Nb_xSe$ aux concentrations $x = 0.125$ et 0.25 sont calculées à l'aide de (GGA -PBE), et avec la nouvelle méthode favorisée et améliorée, connue sous le nom d'approche potentielle TB-mBJ [5], qui nous permet de représenter parfaitement la structure électronique des solides. [6-7]. Pour l'évaluation de la bande interdite, Tran [8] a prouvé que cette théorie était meilleur que le potentiel de corrélation d'échanges GGA et LDA.

Dans la présente étude, nous avons choisis les rayons muffin-tin (R_{MT}) pour les atomes (Ba, Nb et Se) à 2.50, 2.40 et 2.20, unités atomiques (a.u.) respectivement. $K_{max} = 9 (R_{MT})^{-1}$ (K_{max} est la coupure d'onde plane et R_{MT} est la plus petite de toutes les sphères atomiques).

L'expansion de Fourier de la densité de charge a été tronqué à $G_{max} = 12 (Ry)^{1/2}$, l'expansion l du potentiel non sphérique et la densité de charge ont été réalisés jusqu'à $l_{max} = 10$. L'énergie de coupure est réglée sur -7 Ryd pour séparer le noyau des états de valence.

Nous avons effectué l'intégration sur les points k spéciaux de la zone de Brillouin par l'utilisation du maillage de Monkhorst et Pack [9, 10] de points k de $(4 \times 4 \times 4)$ pour les composés BaSe, $Ba_{0.75}Nb_{0.25}Se$, et de $(4 \times 4 \times 3)$ pour le $Ba_{0.875}Nb_{0.125}Se$. Les calculs auto cohérents sont évalués de manière à converger lorsque l'énergie totale du système est stable à 0,0001 Ryd.

L'équation de Murnaghan [11] 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 BaSe, $Ba_{0.875}Nb_{0.125}Se$ et $Ba_{0.75}Nb_{0.25}Se$.

Chapitre IV

Résultats et interprétations

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) :

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

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

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right) - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad \text{IV. 3}$$

IV-2 Propriétés structurales des matériaux BaSe et Ba_{1-x}Nb_xSe:

IV-1.2. Structures cristallines :

Le sélénure de baryum (BaSe) cristallise dans la structure Rock-Salt de type NaCl (B1) avec le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. No. 225. sa structure conventionnelle contient deux atomes Ba et Se 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 Ba et 8 pour Se). Nous avons substitué un et deux atomes de Ba par des impuretés de Nb pour créer la structure de Ba_{0.875}Nb_{0.125}Se et Ba_{0.75}Nb_{0.25}Se

Les structures Ba_{0.875}Nb_{0.125}Se et Ba_{0.75}Nb_{0.25}Se possèdent des structures cubiques avec le groupe des espace $F-43m$ (n °216) (zinc blende). Les structures sont présentées par la Figure IV.1

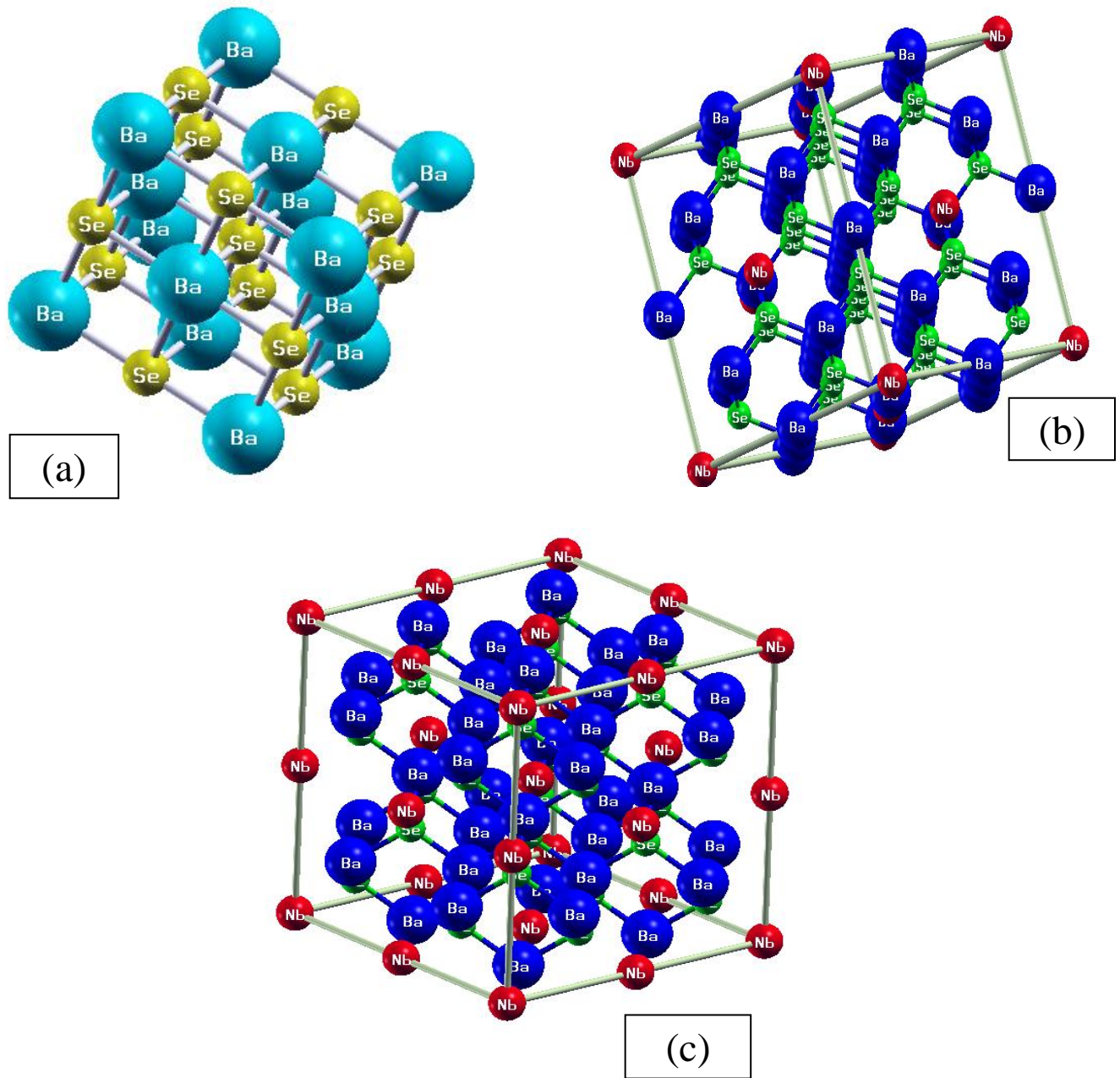


Figure –IV.1: Structures cristallines des composés $BaSe$ (a), $Ba_{0.875}Nb_{0.125}Se$ (b) et $Ba_{0.75}Nb_{0.25}Se$ (c)

IV-2.2. Paramètres structuraux :

Après optimisation de toutes les structures de $Ba_{1-x}Nb_xSe$, avec $x = 0,125$ et $0,25$ nous 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) [11] pour évaluer les propriétés structurales, telles que le paramètre réseau a , le module de compressibilité B_0 et sa dérivé par rapport à la pression B' .

La Figure IV.2 illustre la variation d'énergie en fonction du volume, l'étude des paramètres structuraux de $Ba_{1-x}Nb_xSe$ pour divers concentrations est indiquée dans le tableau-IV.1, il compris les données théoriques et expérimentales disponibles. Le tableau-IV.1 montre que nos résultats sont en accord par rapport à d'autres résultats.

La stabilité thermodynamique pour la synthèse des alliages est déterminée par l'énergie de formation. Afin d'obtenir la stabilité de phase des structures $Ba_{0,875}Nb_{0,125}Se$ et $Ba_{0,25}Nb_{0,75}Se$, nous avons calculé les énergies de formation en utilisant la formule suivante [12, 13] .

$$E_f = E_{Ba_{1-x}Nb_xSe}^{total} - [E_{Se}^{Bulk} + xE_{Nb}^{Bulk} + (1 - x)E_{Ba}^{Bulk}]$$

Où :

$E_{Ba_{1-x}Nb_xSe}^{total}$ est l'énergie totale par atome de $Ba_{1-x}Nb_xSe$, x est la concentration de Nb dans la supercellule.

E_{Ba}^{Bulk} , E_{Nb}^{Bulk} et E_{Se}^{Bulk} sont les énergies totales du substrat Ba, Nb et Se, respectivement.

Nos valeurs calculées de l'énergie de formation pour les alliages ternaires sont -1,35 et -2,18 eV pour $Ba_{0,875}Nb_{0,125}Se$ et $Ba_{0,25}Nb_{0,75}Se$, respectivement. Par conséquent, les valeurs négatives des énergies de formation signifient que les alliages ternaire $Ba_{1-x}Nb_xSe$ ($x = 0.125$ et 0.250) sont thermodynamiquement stables et peuvent être synthétisés.

Chapitre IV

Résultats et interprétations

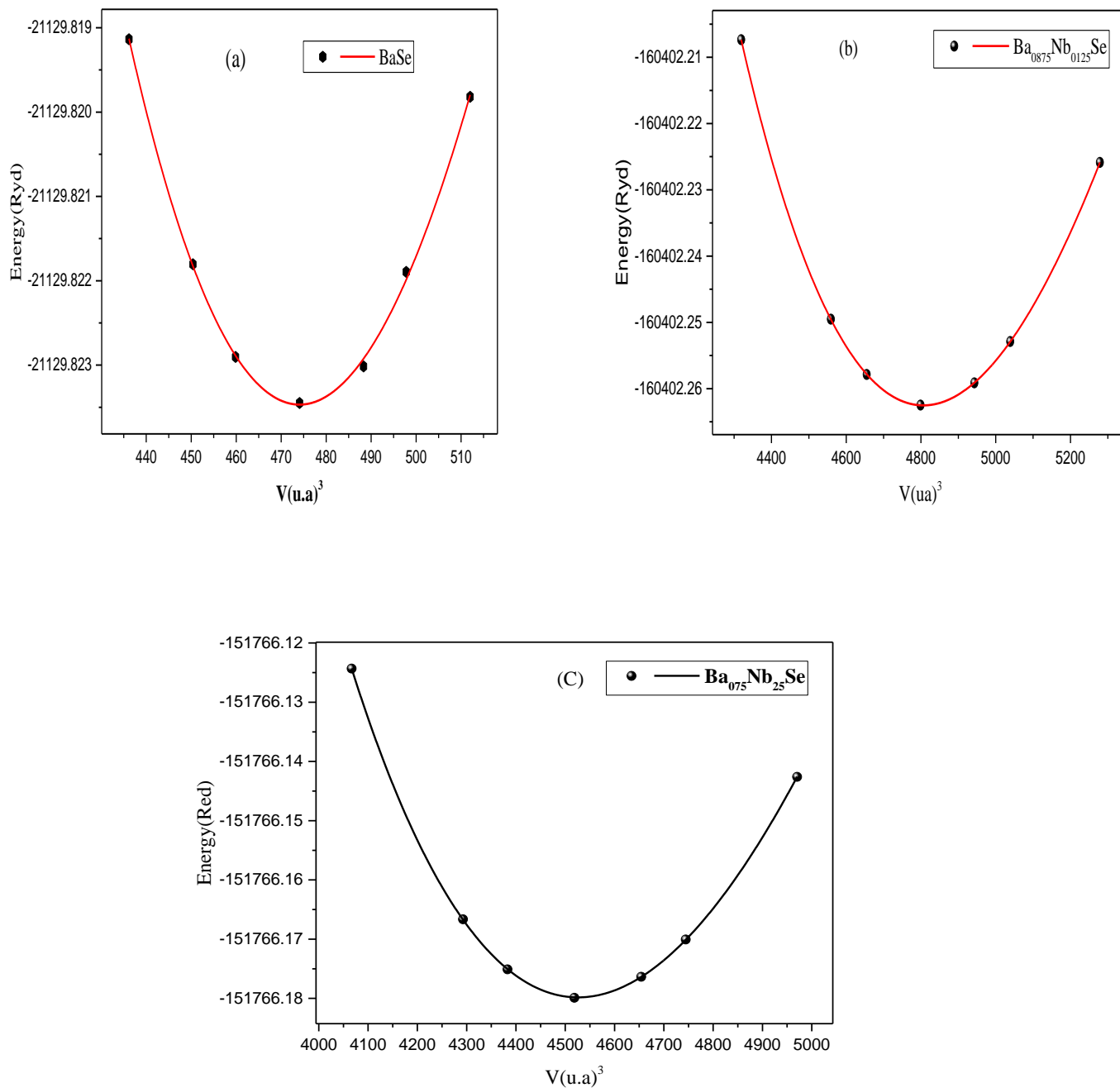


Figure –IV.2: Variation de l'énergie totale des matériaux (a) BaSe et (b) $\text{Ba}_{0.875}\text{Nb}_{0.125}\text{Se}$, (c) $\text{Ba}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{Se}$ en fonction du volume

Chapitre IV
Résultats et interprétations

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 BaSe, Ba_{0.875}Nb_{0.125}Se et Ba_{0.75}Nb_{0.25}Se

Structure	a (Å)	B(GPa)	B'	Méthode
Nos calculs				
Ba _{0.875} Nb _{0.125} Se	7.08825	27.2992	4.1559	GGA – PBE _{sol}
Ba _{0.75} Nb _{0.25} Se	6.94755	29.3391	3.9762	
BaSe	6.5500	38.6737	2.1317	
Autres calculs				
BaSe	6.563 [14]	40.89 [14]	4.534 [14]	GGA-WC
	6.561[15]	38.667 [15]	6.561 [15]	

Les résultats du paramètre réseau a (Å), le module de compressibilité (B) et (B') de BaSe obtenu avec l'approche GGA- PBE_{sol} est en bon accord avec les calculs théorique [14,15] trouvés par l'utilisation de l'approximation GGA-WC. On remarque que lorsque la concentration augmente de Niobium (Nb) entraîne la diminution de la constante de réseau, à cause de la différence entre les rayons atomiques de Ba et l'impureté substituée de Niobium (Nb). Il n'existe au caune études théorique et expérimentale, réalisée sur le binaire BaSe dopé par le Niobium Ba_{1-x}Nb_xSe pour comparer à nos résultats.

IV-3. Propriétés électroniques et demi-métalliques de BaSe et $Ba_{1-x}Nb_xSe$:

Dans cette section, nous avons calculé les structures des bandes électroniques, les densités d'états totales et partielles pour $Ba_{1-x}Nb_xSe$ avec différentes concentrations x ($x = 0, 0.125$ et 0.25) en utilisant GGA- GGA- PBE_{sol} avec les approches modifiées de Becke-Johnson (TB-mBJ) de Tran-Blaha pour étudier le comportement demi-métalliques de $Ba_{1-x}Nb_xSe$ en fonction de la concentration x de l'impureté du Niobium (Nb). 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 IV.3, IV.4 et IV.5 représentent les structures de bandes polarisées en spin des matériaux BaSe, $Ba_{0.875}Nb_{0.125}Se$ et $Ba_{0.75}Nb_{0.25}Se$, respectivement.

Dans la figure IV.3, nous avons remarqué que les spins majoritaires et minoritaires démontrent clairement que BaSe possèdent les mêmes structures de bandes (semi-conductrices), qui sont caractérisées par un gap interdit indirect ($E^{\Gamma-X}$) de 2.85 eV, qui se produit entre les points de haute symétrie Γ et X.

D'après la IV.4(a) et IV.5(a) 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.4 (b) et IV.5 (b), on remarque deux gaps, le gap ferromagnétique demi-métallique (G_{DMF}) et le gap demi-métallique, G_{DMF} est la différence d'énergie entre le maximum de la bande de valence (V_{BM}) et le minimum de bande de conduction (C_{BM}) tandis que G_{DM} 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 $Ba_{0.875}Nb_{0.125}Se$ et $Ba_{0.75}Nb_{0.25}Se$ possède un caractère demi-métallique avec un gap indirect ($E^{\Gamma-W}$) et ($E^{\Gamma-X}$) de 1.20343 et 1.26485 eV, respectivement. Par conséquent, les composés $Ba_{1-x}Nb_xSe$ sont demi-métalliques avec une polarisation en spin de 100 %, donc ils sont des candidats promoteurs pour les applications en spin

Chapitre IV
Résultats et interprétations

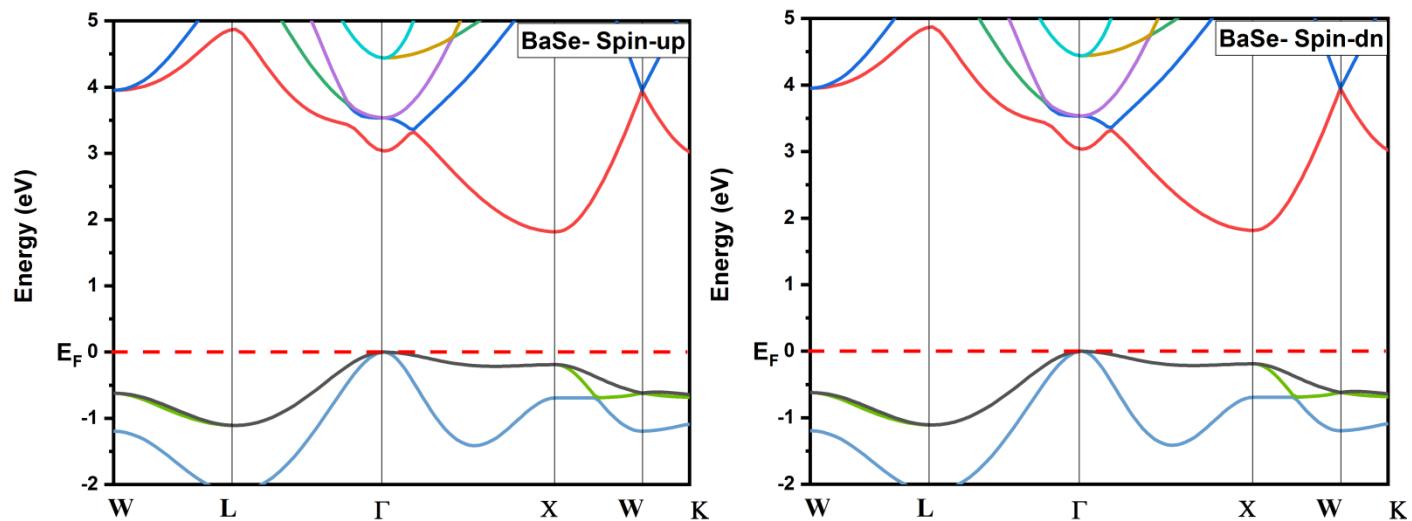


Figure –IV.1 : Les structures des bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de BaSe

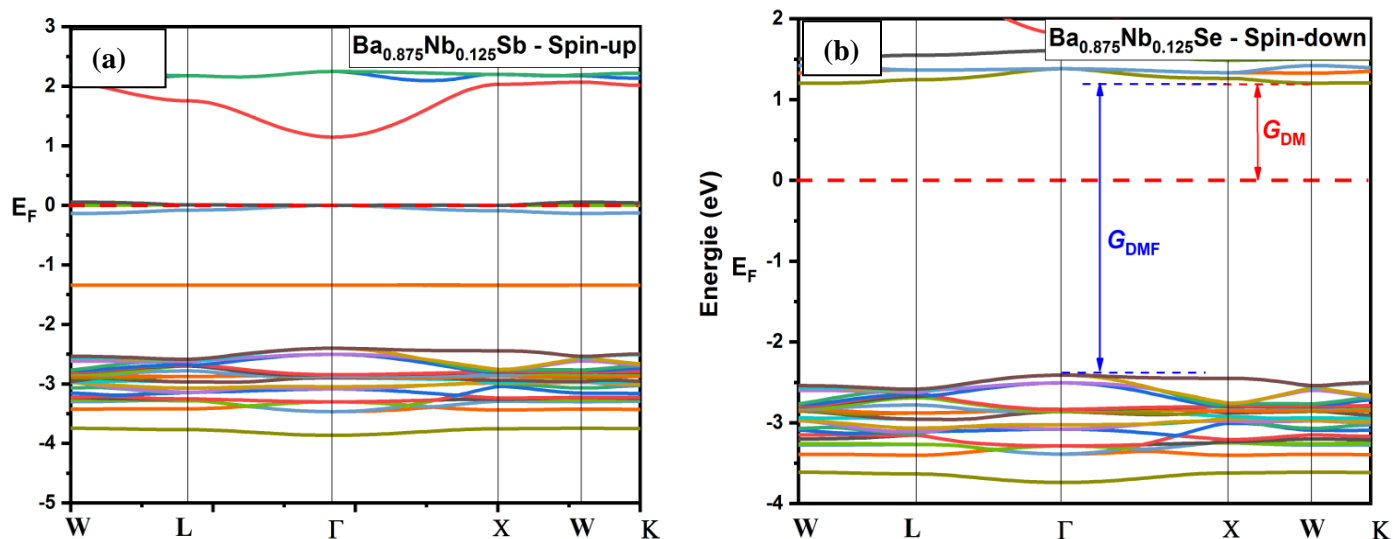


Figure –IV.4 : Les structures des bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de Ba_{0.875}Nb_{0.125}Se

Chapitre IV

Résultats et interprétations

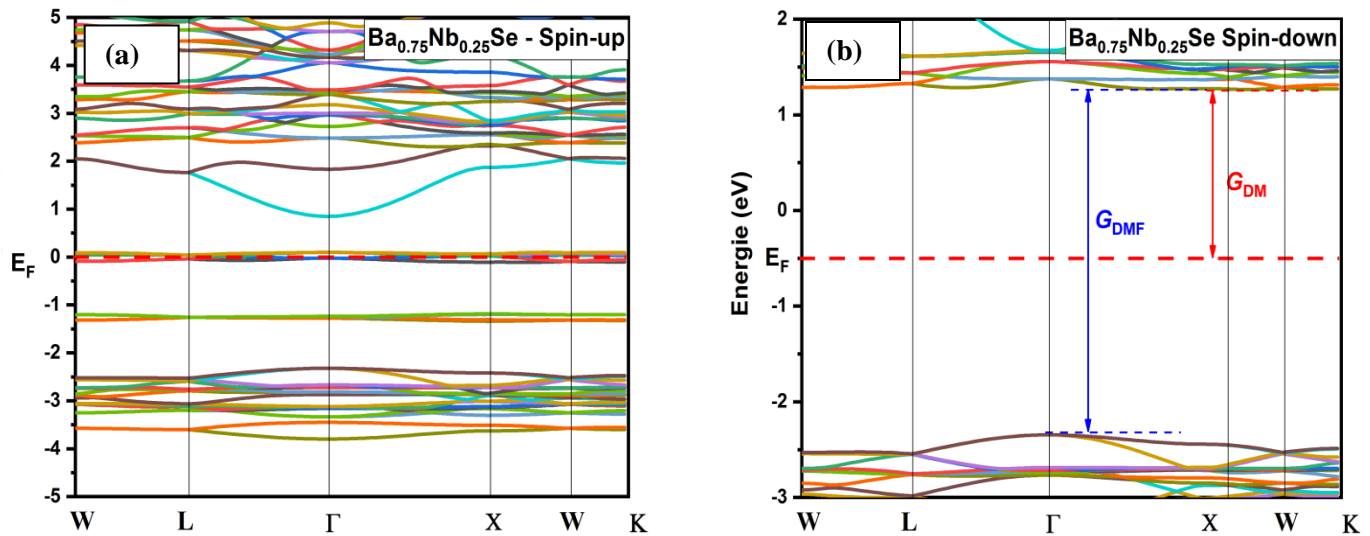


Figure –IV.2 : Les structures des bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de $Ba_{0.75}Nb_{0.25}Se$

Tableau –IV.2: Les calculs de la bande interdite indirecte ($E^{\Gamma-X}$) de BaSe, les gaps demi-métalliques ferromagnétiques (G_{DMF}) et les gaps demi-métalliques (G_{DM}) des spins minoritaires des composés $Ba_{0.875}Nb_{0.125}Se$ et $Ba_{0.75}Nb_{0.25}Se$

Composé	$G_{DMF}(ev)$	$G_{DM}(ev)$	$E^{\Gamma-X}(ev)$	Méthode	Comportement
Nos calculs					
BaSe			2.85	GGA-PBEsol	SC
$Ba_{0.875}Nb_{0.125}Se$	3.61317	1.20343			DM
$Ba_{0.75}Nb_{0.25}Se$	3.60999	1.26485			DM
Autre calculs					
BaSe			2.028[15] 1.986 [16]	GGA-WC	SC

Chapitre IV

Résultats et interprétations

Le Tableau IV.2 montre nos calculs de la bande interdite indirecte E^{T-X} de BaSe et les gaps demi-métalliques (G_{DM}) de $Ba_{1-x}Nb_xSe$ avec d'autres résultats théoriques [15-16]. La bande indirecte prédite de BaSe est loin de celle des valeurs théoriques [15-16] car en utilisant 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 $Ba_{1-x}Nb_xSe$, 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 $Ba_{0.875}Nb_{0.125}Se$ et $Ba_{0.75}Nb_{0.25}Se$, 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 (Se) et d de (Nb), simultanément. Les spins minoritaires n'ont pas de densité d'états au niveau E_F .

La polarisation (P) d'un matériau est déterminée par les contributions des densités d'états électroniques des spins majoritaires (spin up) $N_{\uparrow}(E_F)$ et 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] :

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \times 100 \quad (IV4)$$

Chapitre IV
Résultats et interprétations

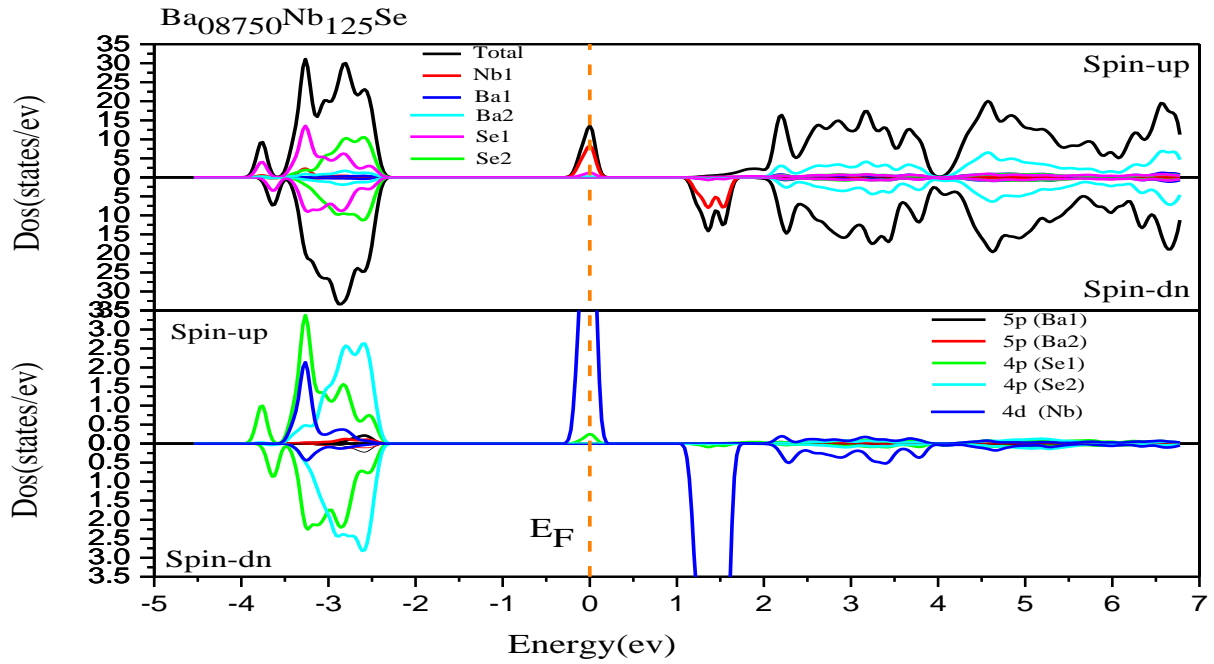


Figure –IV.3: Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de $Ba_{0.875}Nb_{0.125}Se$.

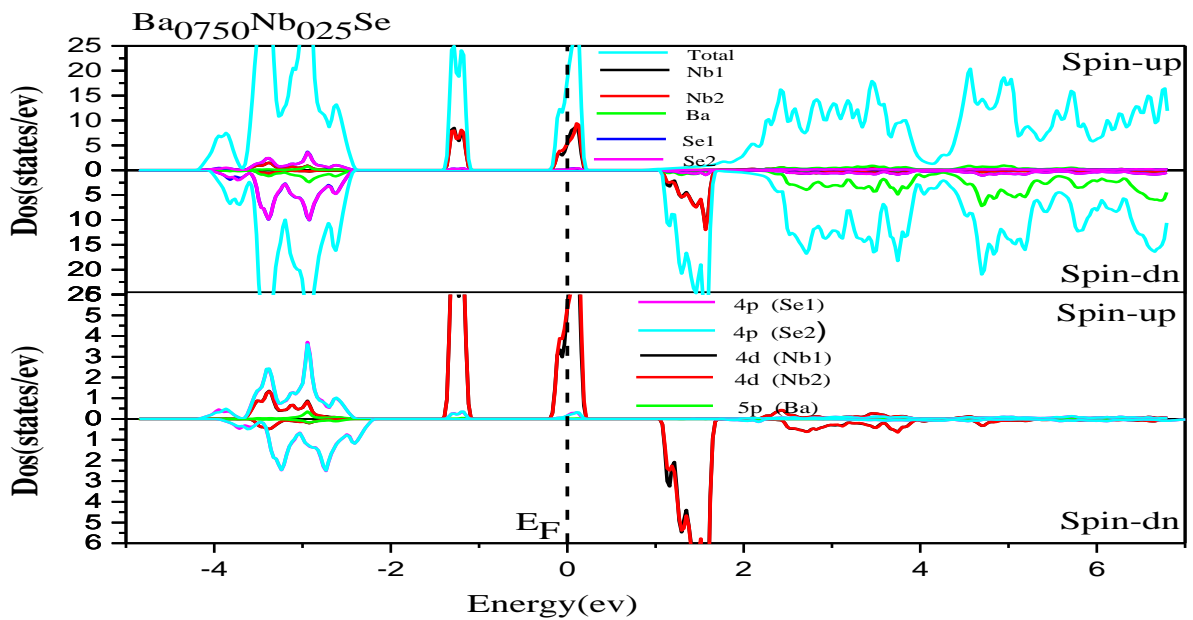


Figure –IV.4: Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de $Ba_{0.75}Nb_{0.25}Se$

Chapitre IV

Résultats et interprétations

Conclusion :

Dans cette étude, nous avons utilisé les calculs du premier principe pour prédire les propriétés structurales, électronique et magnétique des alliages $Ba_{1-x}Nb_xSe$, pour $x= 0.125$ 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 $Ba_{0.875}Nb_{0.125}Se$ et $Ba_{0.75}Nb_{0.25}Se$ sont thermodynamiquement stables et peut être synthétisé.

Le calcul des structures de bande et de la densité d'états détermine le comportement demi-métallique $Ba_{0.875}Nb_{0.125}Se$ et $Ba_{0.75}Nb_{0.25}Se$ avec un gap demi-métallique ferromagnétique de 3.6 eV pour les deux structures avec une polarisation en spin de 100 %,

Par conséquent, les alliages ternaires $Ba_{0.875}Nb_{0.125}Se$ et $Ba_{0.75}Nb_{0.25}Se$ sont des candidats appropriés pour les applications possibles dans le domaine spintronique. À notre connaissance, il n'existe aucunes études théoriques ou expérimentales sur les matériaux $Ba_{1-x}Nb_xSe$ et nous espérons donc que nos résultats peuvent servir de référence pour les études théoriques et expérimentales dans le futur.

Références bibliographiques

- [1] Hohenberg, P., Kohn, W.: Phys. Rev. 136, B864–871 (1964)
- [2] Kohn, W., Sham, L.J.: Phys. Rev. 140, A1133–1138 (1965)
- [3] Singh, D.J.: Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method, Kluwer Academic Publishers, Boston, (1994)
- [4] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- [5] Fabien Tran and Peter Blaha: Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. Phys. Rev. Lett., 102 226401 1-4 (2009)
- [6] O. Yassin: Electronic and optical properties of $\text{Zn}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{S}_{1-z}\text{Se}_z$ first-principles calculations based on the Tran–Blaha modified Becke–Johnson potential. Optik Int. J. Light Electron. Optics. 127, 1817-1821 (2016)
- [7] B.U. Haq, R. Ahmed, F.E.H. Hassan, R. Khenata, M.K. Kasmin, S. Goumri-Said: Mutual alloying of XAs (X = Ga, In, Al) materials: Tuning the optoelectronic and thermodynamic properties for solar energy applications. Sol. Energy. 100, 1-8 (2014)
- [8] F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz: Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential. J. Phys. Condens. Matter. 19 196208 1-8 (2007)
- [9] Monkhorst, H.J., Pack, J.D.: Phys. Rev. B 13, 5188 (1976)
- [10] Pack, J.D., Monkhorst, H.J.: Phys. Rev. B 16, 1748 (1977)
- [11] Murnaghan, F. D.: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944)
- [12] Bhattacharjee, R., Chattopadhyaya, S.: Mater. Chem. Phys. 199, 295-312 (2017)
- [13] Chattopadhyaya, S., Bhattacharjee, R.: J. Alloy. Compd. 694, 1348-1364 (2017)
- [14] Drablia, S., Boukhris, N., Boulechfar, R., Meradji, H., Ghemid, S., Ahmed, R., Bin Omran, S., El Haj Hassan, F., Khenata, R.: Phys. Scr. 92, 105701 (8pp) (2017)
- [15] Hajar Nejatipour and Mehrdad Dadsetani.: Phys. Scr. 90, 085802 (16pp) (2015)
- [16] Soulen, R.J. Jr, Byers, J.M., Osofsky, M.S., Nadgorny, B., Ambrose, T., Cheng, S.F., Broussard, P.R., Tanaka, C.T., Nowak, J., Moodera, J.S., Barry, A., Coey, J.M.D.: Science 282, 85-88 (1998)

Chapitre IV
Résultats et interprétations

[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 (1998).