

N° d'ordre :

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

Université de Saida– Dr. Moulay Tahar
Faculté des Sciences

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat de 3^{ième} Cycle

Spécialité : Physique des matériaux

Filière : Physique

Par :

TABTI Messaoud

Thème :

**Calculs ab-initio des propriétés (structurales, élastiques,
électroniques, magnétiques. des Alliages ZnMO₂ (M: Cr, Mn, Fe, Co
et Ni : métal de Transition)**



Thèse soutenue le 08 /07 / 2020 devant le jury composé de :

N° m et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01 DJAAFRI Tayeb	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	président
02 BOUDALI Abdelkader	prof	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03 DRISS KHODJA Mohammed	prof	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Co-rapporteur
04 BERBER Mohamed	MCA	Centre Universitaire – El-Bayadh	Examineur
05 ZEMOULI Mostefa	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur

Année Universitaire 2019-2020

*Un très grand merci au bon DIEU qui est toujours présent avec moi dans
le bonheur et dans le pire.*



Remerciement

Au nom d'ALLAH, le tout clément, le tout miséricordieux. Louange à ALLAH seul et unique, et bénédiction et paix sur le dernier des prophètes, sur sa famille et ses compagnons, ainsi que sur tous ceux qui suivent son voie.

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Etudes Physico-Chimiques (**LEPC**) de l'université Dr. Taher Moulay de Saïda, sous la direction de monsieur **Abdelkader BOUDALI**, Professeur à l'université de Saïda. Je tiens à le remercier vivement, pour sa patience et ses judicieux conseils, qui a contribué à alimenter ma réflexion. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon Co-Directeur de thèse monsieur **Mohammed DRISS KHODJA**, Professeur à l'université de Saïda. Je le remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je voudrais aussi remercier monsieur **DJAAFRI Tayeb**, Maitre de conférences A à l'université de Saïda pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider ce jury. Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude aux messieurs : **BERBER Mohamed**, Maitre de Conférence A au centre universitaire d'EL BAYADH,, **ZEMOULI Mostefa**, Maitre de Conférence A à l'université de Saïda, d'avoir acceptés d'examiner et juger ce travail et également pour le profond intérêt qu'ils ont exprimés à l'égard de mes recherches.*

*Je remercie spécialement monsieur **Mohammed El KEURTI**, Professeur à l'université de Saïda et **Kadda AMARA**, Maitre de Conférence A à l'université de Saïda, **Allel MOKADDEM**, Maitre de Conférence A au centre universitaire d'EL BAYADH, **Saidi Boubakr** Maitre de Conférence B à l'université Ibn Khaldoune de Tiaret, pour leur soutien et pour la qualité de leur collaboration. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde et sincère reconnaissance.*

J'aimerais, par ailleurs, remercier vivement les collègues chercheurs du laboratoire d'études physico-chimique du département de physique de l'université de Saïda.

Dédicace

*A l'aide de dieu le tout puissant qui m'éclaire le droit chemin et
grâce à la prière de ceux qui m'ont mis au monde, ceux qui ont
tout*

fait pour faire de moi ce que je suis devenu

« Ma mère et mon père que le bon dieu les protège »

*A mon trésor, ma famille pour sa patience, son soutien et son
sacrifice tout le long de mon cheminement c'est grâce à leur
présence*

que j'ai pu voir la lumière au bout du tunnel !

A la source de tendresse et l'ange arrivant au fond du ciel

Mes frères et les familles « TABTI »

*A mes amis qui sont toujours à mes côtés dans le mal et dans le
bien*

A mes tantes et à mes oncles et chaque cousins et cousines.

Et surtout à ma grande mère, mes sœurs .

Mes collègues

Toute la promotion de physique 2014/2015.

TABTI

Résumé

Nous avons effectué une étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques de chalcopyrites ZnMO_2 (M- Cr, Mn, Fe, Co, Ni) en utilisant la méthode des ondes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons traité l'énergie d'échange et de corrélation avec l'approximation de gradient généralisée (GGA-PBEsol), le GGA-PBEsol + U et le méta-GGA de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mBJ). Nous avons obtenu de nouvelles prévisions pour les propriétés élastiques. Nous avons montré que ces composés sont des demi-métaux et une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi. À partir de ces nouveaux résultats, nous avons prédit que ces composés conviennent aux applications spintroniques et optoélectroniques.

Abstract

We have performed a study of the structural, elastic, electronic and magnetic properties of ZnMO_2 (M- Cr, Mn, Fe, Co, Ni) chalcopyrite, using the Full-potential linearized augmented wave method (FP-LAPW), as part of the density functional theory (DFT). We have treated the exchange and correlation energy with the generalized gradient approximation (GGA-PBEsol), GGA-PBEsol+U and the Tran-Blaha modified Becke-Johnson (TB-mBJ) meta-GGA. We have obtained new predictions for elastic properties. We have shown that these compounds are half-metals, and a spin polarization of 100 % at the Fermi level. From these new results, we have predicted that these compounds are suitable in spintronic and optoelectronic applications.

النتائج:

في هذه الأطروحة، نقدم دراسة المبادئ الأولى للخصائص الميكانيكية، المر ونية، الإلكترونية، و المغناطيسية لمركبات الزنك كوبيراييت $ZnMO_2$ (M ; Cr, Mn, Fe, Co, Ni) باستخدام طريقة الأمواج المتناجدة الخطية (FP-LAPW) التي يتم تنفيذها في برنامج المحاكاة *WIEN2K* تمت معالجة التبادل و الارتباط في اطار

التقريب GGA-PBESol و هو نسخة محسنة للتدرج المعموم.

تشير النتائج التي حصلنا عليها و الثوابت المر ونية على توقعات جديدة للخصائص المرنة، فهي مستقرة ميكانيكيا و صلبة . الخصائص الإلكترونية و المغناطيسية كانت أيضا موضوع هذه الدراسة حيث تبين أن هذه المركبات هي نصف معادن، و الاستقطاب الدوار بنسبة 100% في مستوى الطاقة لفيرمي. بناءً على هذه النتائج الجديدة، توقعنا أن هذه المركبات مناسبة للتطبيقات الإستثنائية و تطبيقات التكنولوجيا الحديثة التي تعتمد على العزم الدوار للإلكترون

الكلمات المفتاحية: الزنك كوبيراييت.... أنصاف المعادن... الخصائص الإلكترونية

Liste des figures

Figure 1-1: l'Origine de la structure chalcopyrite	7
Figure 1-2: La structure cristalline du CuFeS_2	7
Figure 1-3: Structure de (a) zinc blende (ZnS) (cellule double) (b) chalcopyrite (CuInS_2) structure (cellule unique).	10
Figure 1-4: maille élémentaire d'un composé ternaire de type chalcopyrite	19
Figure 1-5: Représentation graphique de la structure chalcopyrite effective ainsi que la distorsion c/a et les positions internes x , y et z selon la direction des axes x , y , z .	21
Figure 1-6: Illustration de la première zone de Brillouin pour les deux structures (a) : Zinc blende et (b) : chalcopyrite.	22
Figure 1-7: Site anionique et le déplacement latéral u dans la structure chalcopyrite ABC_2 .	22
Figure 1-8: Structure chalcopyrite des composés ZnMO_2 , ($M = \text{Cr, Mn, Fe, Co et Ni}$).	23
Figure 2-1: Représentation schématique d'un espace CASSCF.	49
Figure 2-2: Schéma de cycle auto-cohérent (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham.	58
Figure 3-1: à droite Approximation de la forme du potentiel (Muffin-tin), à gauche Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).	72
Figure 4-1 : Structure chalcopyrite des composés ZnMO_2 , ($M = \text{Cr, Mn, Fe, Co et Ni}$).	88
Figure 4-2 : (a) la variation de l'énergie totale en fonction du produit $R_{\text{mt}} \times K_{\text{max}}$, (b) la variation de l'énergie totale en fonction des points spéciaux k pour les composés chalcopyrites ZnMO_2 .	91
Figure 4-3: (a) Variations de l'énergie totale en fonction du volume V , (b) Variations de l'énergie totale en fonction du rapport c/a de composé chalcopyrite ZnCrO_2	92
Figure 4-4: (c) Variations de l'énergie totale en fonction du volume V , (d) Variations de l'énergie totale en fonction du rapport c/a de composé chalcopyrite ZnMnO_2 .	92
Figure 4-5: (E) Variations de l'énergie totale en fonction du volume V , (F) Variations de l'énergie totale en fonction du rapport c/a de composé chalcopyrite ZnFeO_2 .	93
Figure 4-6 : (G) Variations de l'énergie totale en fonction du volume V , (K) Variations de l'énergie totale en fonction du rapport c/a de composé chalcopyrite ZnCoO_2 .	93
Figure 4-7: (L) Variations de l'énergie totale en fonction du volume V , (M) Variations de l'énergie totale en fonction du rapport c/a de composé chalcopyrite ZnNiO_2 .	94
Figure 4-8: Représentation graphique de la première Zone de Brillouin de chalcopyrite ZnMO_2	106
Figure 4-9 : les structures de bandes up et down de composés chalcopyrites ZnCrO_2	107
Figure 4-10 : les structures de bandes up et down de composés chalcopyrites ZnMnO_2	108
Figure 4-11 : les structures de bandes up et down de composés chalcopyrites ZnFeO_2	108
Figure 4-12: les structures de bandes up et down de composés chalcopyrites ZnCoO_2	109
Figure 4-13: les structures de bandes up et down de composés chalcopyrites ZnNiO_2	109
Figure 4-14 : Densités d'états partiels de spin up et spin bas down de composé ZnCrO_2	113
Figure 4-15 : Densités d'états totales de spin up et spin bas down de composé ZnCrO_2 .	114
Figure 4-16 : Densités d'états partiels de spin up et spin bas down de composé ZnMnO_2	114
Figure 4-17 : Densités d'états totales de spin up et spin bas down de composé ZnMnO_2 .	115
Figure 4-18 : Densités d'états partiels de spin up et spin bas down de composé ZnFeO_2	115
Figure 4-19: Densités d'états totales de spin up et spin bas down de composé ZnFeO_2 .	116
Figure 4-20 : Densités d'états partiels de spin up et spin bas down de composé ZnCoO_2	116
Figure 4-21 : Densités d'états totales de spin up et spin bas down de composé ZnCoO_2 .	117
Figure 4-22 : Densités d'états partiels de spin up et spin bas down de composé ZnNiO_2 .	117

Figure 4-23 : Densités d'états totales de spin up et spin bas dawn de composé ZnNiO₂. 118

Liste des tableaux

Tableau 1-1: Les positions des structures chalcopyrites selon Wyckoff.....	20
Tableau 2-1: présente de déferent de Bases STO : fonctions de Salter ; GTO : fonctions gaussiennes.....	45
Tableau 2-2 : Valeurs théoriques de l'énergie de gap comparées à d'autres valeurs (GW et expérience) (en eV), et les valeurs de c obtenues par l'équation (II.51) et celle de c_{opt} qui mènent au gap expérimental.....	65
Tableau 4-1 : Les positions atomiques de composé $ZnMO_2$ (M : élément de transition).....	87
Tableau 4-2: Les paramètres de maille a et c , les positions internes après relaxation u , x , y et z , B ainsi que B'	94
Tableau 4-3: Les constantes élastiques calculées C_{ij} des composés chalcopyrites $ZnMO_2$..	103
Tableau 4-4 : les constantes élastiques du module de masse B , du module de cisaillement G , du module de Young E , du coefficient de Poisson et de l'anisotropie pour les composés $ZnCrO_2$	103
Tableau 4-5: les constantes élastiques du module de masse B , du module de cisaillement G , du module de Young E , du coefficient de Poisson et de l'anisotropie pour les composés $ZnMnO_2$	104
Tableau 4-6: les constantes élastiques du module de masse B , du module de cisaillement G , du module de Young E , du coefficient de Poisson et de l'anisotropie pour les composés $ZnFeO_2$	104
Tableau 4-7 : les constantes élastiques du module de masse B , du module de cisaillement G , du module de Young E , du coefficient de Poisson et de l'anisotropie pour les composés $ZnCoO_2$	105
Tableau 4-8 : les constantes élastiques du module de masse B , du module de cisaillement G , du module de Young E , du coefficient de Poisson et de l'anisotropie pour les composés $ZnNiO_2$	105
Tableau 4-9 : le moment magnétique des composés chalcopyrites $ZnMO_2$ ($M= Cr, Mn, Co, Fe, Ni$).....	119

Table des matières

Remerciement

Liste des figuresxi

Liste des tableauxxii

Introduction générale..... 13

 Références 5

CHAPITRE I 6

 1.1 Introduction 7

 1.2 Complexité dans la structure cristalline de Chalcopyrite 9

 1.3 Examen des travaux antérieurs 11

 1.3.1 Travail expérimental 11

 1.3.2 Travaux théoriques 14

 1.4 Motivation 17

 1.4.1 Pur Chalcopyrite Semi-conducteur 18

 1.4.2 Semi-conducteur de chalcopyrite de remplacement/de défaut 19

 1.4.3 Notre composé chalcopyrites $ZnMO_2$ ($M = Cr, Mn, Co, Fe, Ni$) étudiés 21

 1.5 Conclusion..... 24

 Références 25

CHAPITRE II 32

 2.1 Introduction 33

 2.2 Equation de Schrödinger (l'équation à plusieurs corps) 34

 2.3 Approximation de Born-Oppenheimer 36

 2.4 Méthode de Hartree-Fock 38

 2.5 Fonctions de base 42

 2.6 Formulation de la Corrélation Electronique..... 46

 2.7 Les Méthodes Post-Hartree-Fock..... 47

 2.7.1 La Méthode Perturbative Møller-Plesset 47

 2.7.2 Les Méthodes Multi-Configurationnelles 49

 2.8 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)..... 50

 2.8.1 La Densité Electronique 51

 2.8.2 Equations de Kohn-Sham : Approche orbitalaire 54

 2.9 Traitement de l'échange et de la corrélation 57

 2.9.1 Approximation de la densité locale (LDA) 58

 2.9.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) 60

2.9.3	<i>Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ</i>	62
	<i>Référence</i>	66
	CHAPITRE III	69
3.1	<i>Introduction</i>	70
3.2	<i>méthode des ondes planes augmentées (APW)</i> :	71
3.3	<i>La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)</i>	74
3.4	<i>La base LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)</i> :	76
3.5	<i>Méthode APW+lo</i> :	77
3.6	<i>Le concept de la méthode FP-LAPW</i>	79
3.7	<i>Conclusion</i>	79
	<i>Références</i>	82
	CHAPITRE IV	84
4.1	<i>Introduction</i>	85
4.2	<i>Structure chalcopyrite et détails de calcul</i>	87
4.2.1	<i>Structure chalcopyrite</i>	87
4.2.2	<i>Détails de calcul</i>	88
4.3	<i>Les propriétés structurales</i>	89
4.3.1	<i>Paramètres de convergence</i>	89
4.3.2	<i>L'optimisation géométrique ou structurale</i>	91
4.4	<i>Les propriétés élastiques</i>	95
4.5	<i>Calcul des propriétés élastiques des composés chalcopyrites ZnMO₂</i>	97
4.5.1	<i>Les constantes élastiques</i>	98
4.6	<i>Calcul de la structure de bande et densités d'états</i>	105
4.6.1	<i>Zone de Brillouin des structures chalcopyrites</i>	105
4.6.2	<i>La densité d'états</i>	110
4.7	<i>Propriétés magnétiques</i>	119
4.8	<i>Conclusion</i>	119
	<i>Références</i>	121
	<i>Conclusion générale</i>	124

Introduction générale

Actuellement le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'avancement des matériaux. La conception des matériaux par ordinateur est devenue actuellement le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux. Ceci reflète les développements récents dans la théorie électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été conçus. En plus la technologie des semi-conducteurs a donné la possibilité de mettre en œuvre des matériaux artificiels, tels que les super-réseaux, puits quantiques, couches minces..., fabriquées par plusieurs techniques de croissance des couches cristallines.

En ce moment on peut fabriquer des matériaux avec de nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature. Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des modélisation ou «des expériences virtuelles » qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum.

Les premières méthodes «quantiques » développées dans ce but, sont celles de Hartree et de Hartree-Fock. Moyennant certaines approximations, on transforme la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients : elles nécessitent un calcul énorme pour un solide, et surtout, elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons. Ces problèmes ont pu être contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de densité « DFT » qui est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964), où l'équation de Schrödinger est remplacée par une autre équivalente mais ayant pour seule variable la densité électronique. Parmi les méthodes ab-initio les plus connues est les plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW) utilisée pour le calcul des propriétés physiques des matériaux. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant

plusieurs années. Son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes.

D'autre part depuis les débuts de la microélectronique avec la découverte du transistor en 1948, les fonctions de traitement de l'information et de stockage des données sont dissociées. Cette séparation s'est imposée naturellement pour des raisons technologiques. Les composants utilisant des transistors à base de matériaux semi-conducteurs, dans lesquels l'information est véhiculée par des courants de charges dans des canaux de conduction, assurent la fonction de calcul et de traitement de l'information. Alors que, la fonction de stockage des données est réalisée par des composants magnétiques. Dans ce cas, l'information est contenue dans l'aimantation des matériaux magnétiques. Dans ces matériaux, les propriétés de conduction des électrons ne sont pas mises à profit et les propriétés de spin des porteurs ne sont pas utilisées dans les unités de calculs et de traitement de l'information [1].

La mise en évidence expérimentale en 1988 d'un transport électrique dépendant du spin dans des multicouches Fe/Cr [2] était le point de départ d'une nouvelle discipline de la physique de l'état solide : L'électronique de spin ou spintronique [3.4.5.6]. L'utilisation d'un nouveau degré de liberté qui est fourni par le spin en plus de la charge de l'électron a permis à de nouveaux dispositifs de voir le jour dans le domaine du transport et du traitement de l'information et d'envisager une diminution de la consommation en énergie et une amélioration des performances. Les deux effets principaux de la spintronique étudiés jusqu'à présent sont la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR) [7.8]. L'impact de cette nouvelle branche est déjà considérable, dans la mesure où toutes les têtes de lecture des disques durs actuels sont à base de TMR. Cet effet est également exploité dans des Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM) [9].

La croissance et l'étude d'hétérostructures semi-conductrices intégrant des matériaux magnétiques représentent un axe de recherche plus exploratoire qui amènera probablement une nouvelle génération de composants électroniques [10]. Associer matériaux magnétiques et semi-conducteurs doit permettre d'intégrer dans un même dispositif les fonctions mémoires, détection et traitement du signal. Cependant, la réalisation de tels dispositifs rencontre de sérieux problèmes qui sont celui de l'injection de spin polarisé dans un semi-conducteur à partir d'un métal en

raison de la différence de conductivité entre les deux matériaux et de la compatibilité technologique.

L'injection de spin polarisé à partir de semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), dans lesquels une partie de la matrice semi-conductrice est remplacée par des ions magnétiques pourrait être une solution pour contourner ce problème [1].

Les DMS jouent un rôle important car ils permettent d'intégrer certains composants de la spintronique dans les technologies de la microélectronique classique, mais doivent surmonter un inconvénient majeur qui est celui d'être ferromagnétiques et fonctionner à température ambiante. Des études théoriques ont prédit que le ZnO et le GaN dopés avec 5 % de Mn en présence de trous seraient ferromagnétiques au-dessus de la température ambiante [1], ceci a motivé les études sur ces matériaux et plus spécialement le ZnO dopé au cobalt. Par ailleurs, certaines études ont déjà montré que le $Zn_{1-x}Co_xO$ est ferromagnétique à température ambiante [11.12]. Cependant, en plus de la difficulté d'obtenir un signal reproductible, l'origine du ferromagnétisme qui est soit induit par la présence des porteurs de charges libres soit lié à la présence des clusters de cobalt reste controversée. Cependant, il a été montré l'existence d'un comportement antiferromagnétique (AFM), ou spin-verre, ou même l'absence de ferromagnétisme dans les échantillons $Zn_{1-x}Co_xO$ préparés par différentes techniques. De ce fait, les résultats s'avèrent contradictoires et nécessitent des éclaircissements expérimentaux et théoriques.

Aujourd'hui, l'électronique de spin est à la recherche de nouveaux matériaux permettant de répondre à un certain nombre de défis technologiques qui conditionnent la réalisation de nouveaux dispositifs. Parmi eux, Les ferromagnétiques semi-métalliques (HMF) Ces composés présentent une polarisation de spin complète de 100% autour du niveau de Fermi (E_F) La demi-métallicité (HM) dans le demi-alliage NiMnSb Heusler a été découverte pour la première fois par De Groot et al. Selon cette découverte, de nombreux matériaux à base de HMF ont été théoriquement prédits et synthétisés expérimentalement, comme par exemple les composés de zinc-blende, les composés hybrides organiques, les composés organiques purs et les oxydes de métaux de transition [13.14]. Les différentes familles de semiconducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique sont par exemple les chalcopyrites

Les chalcopyrites ont été explorées pour des applications pratiques dans les dispositifs spintroniques, en raison de leur comportement à la température de Curie élevée et de leur comportement antiferromagnétique et de leur similarité structurelle par rapport aux semi-conducteurs conventionnels.

Le but de notre travail est d'étudier les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques de chalcopyrite $ZnMO_2$ (M : Cr, Mn, Fe, Co, Ni) en utilisant la méthode des ondes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La présentation de ces travaux va s'articuler autour de plusieurs chapitres.

Dans *le premier chapitre*, nous essayons de rassembler l'essentiel d'une littérature assez rare sur les matériaux chalcopyrites étudiés de la forme ABC_2 , mais aussi sur les chalcopyrites les plus proches de la famille, parfois pour la comparaison, ou par manque de données sur ces matériaux chalcopyrites considérés. *Le second chapitre*, nous exposons au fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). *Le troisième chapitre*, est destiné de rappeler le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Dans *le quatrième chapitre*, nous présentons les principaux résultats obtenus tels que les propriétés structurales (pas de réseau, le paramètre interne,), les propriétés élastiques, les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états électronique), et les propriétés magnétiques du composé $ZnMO_2$ ou M est un élément de transition ($M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) dans la phase chalcopyrite. Par ailleurs, nous avons comparé nos résultats avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles en littérature.

Finalement, on terminera par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Références

- [1] S. Lardjane, *Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué: ZnO dopé au cobalt*, Ph.D. thesis, Belfort-Montbéliard (2013).
- [2] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petro_, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Physical review letters* 61, 2472 (1988).
- [3] G. A. Prinz, *Journal of magnetism and magnetic materials* 200, 57 (1999).
- [4] S. Wolf, D. Awschalom, R. Buhrman, J. Daughton, v. S. von Molnár, M. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. Treger, *science* 294, 1488 (2001).
- [5] A. Barthélémy, M. Bowen, and J. Cibert, *Reflète de la physique*, 6 (2009).
- [6] A. Fert, J.-M. George, H. Ja_rès, R. Mattana, and P. Seneor, *Europhysics news* 34,227 (2003).
- [7] A. Barthélémy, A. Fert, and F. Petro_, *Handbook of magnetic materials* 12, 1 (1999).
- [8] E. Y. Tsymbal, O. N. Mryasov, and P. R. LeClair, *Journal of Physics: Condensed Matter* 15, R109 (2003).
- [9] J. De Boeck, W. Van Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessen, and G. Borghs, *Semiconductor science and technology* 17, 342 (2002).1
- [10] Y. Zhao, S. Shinde, S. Ogale, J. Higgins, S. Lofland, C. Lanci, J. Buban, N. Browning, S. D. Sarma, A. Millis, et al., *arXiv preprint cond-mat/0209267* (2002).
- [11] P. Sharma, A. Gupta, K. Rao, F. J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J. O. Guillen, B. Johansson, and G. Gehring, *Nature materials* 2, 673 (2003).
- [12] J.-J. Wu, S.-C. Liu, and M.-H. Yang, *Applied Physics Letters* 85, 1027 (2004).
- [13] R. De Groot and F. Mueller, *Phys. Rev. Lett* 50, 2024 (1983).
- [14] H. Huang, *J. Supercond. Nov. Magn* 27, 257 (2014).

CHAPITRE I

Généralité sur les composés de la forme ABC_2

1.1 Introduction

La structure cristalline de chalcopyrite a été décrite pour la première fois par Burdick et Ellis en 1917 [1]. Cette structure est déduite de la structure du diamant selon la règle Grimm-Sommerfeld [2] qui stipule que si le nombre moyen d'électrons de valence par atome est égal à quatre, une structure tétragonale est formée. La figure 1.1 montre la déduction de la structure chalcopyrite de la structure du diamant selon la règle Grimm-Sommerfeld.

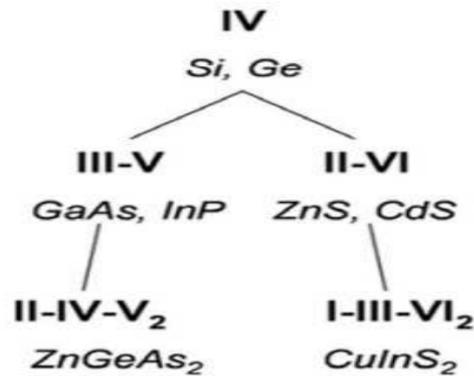


Figure 1-1: l'Origine de la structure chalcopyrite

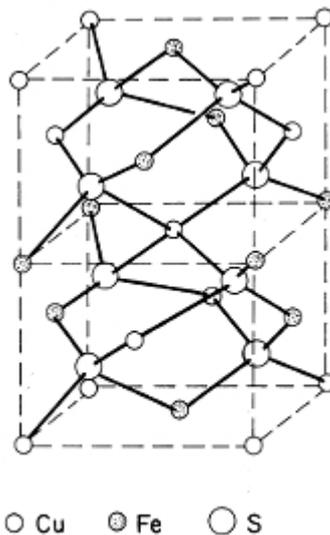


Figure 1-2: La structure cristalline du $CuFeS_2$

Le premier chalcopyrite est un minéral sulfuré de fer et de cuivre ayant la formule chimique $CuFeS_2$ a été synthétisé par [1]. Il se cristallise dans la structure tétragonale avec le groupe spatial $122 (I\bar{4}2d)$. Les paramètres de la maille élémentaire sont : $a=5.289 \text{ \AA}$ et $c=10.423 \text{ \AA}$

Un groupe de matériaux qui présente une structure de chalcopyrite avec une composition de I-III-VI₂ (I= Cu, Ag, III= Al, Ga, In, Ti, VI= S, Se, Te) ont été synthétisés par Hahn et al en 1953 [3]. Il a effectué la croissance et la caractérisation structurelle de ces composés par diffraction de rayon X. Ces matériaux ont été nommés d'après le chalcopyrite minérale (CuFeS₂) en raison d'une structure tétragonale similaire. En 1954, Goodman et Douglass [4] ont discuté de la possibilité d'une semiconductivité dans ces matériaux. Par la suite, ces matériaux sont connus sous le nom de semi-conducteurs de type chalcopyrite. On sait aujourd'hui que plus de cinquante de ces composés appartiennent au groupe I-III-VI₂ et II-IV V₂. De nombreux systèmes de ce type de semi-conducteurs chalcopyrite effective ont également été synthétisés et étudiés. Une série de chalcopyrites de défaut de cristal simple telles que HgAl₂Se₄ ont été d'abord cultivées par Hahn et al en 1955 [5]. Ces semi-conducteurs de type chalcopyrite ont été largement étudiés depuis 1953 en raison de leur large éventail d'applications. La plupart des travaux antérieurs étaient basés sur le spécimen de cristal unique. Mais les récentes études expérimentales ont été axées sur la cellule solaire à couches minces de ces matériaux. Les propriétés et les applications prometteuses de ces matériaux sont examinées par Shay et Wernick [2]. Les composés de type chalcopyrite et leur défaut et les alliages dopés/substitués sont les candidats d'un point de vue expérimental et théorique en raison de leurs applications potentielles dans l'électro-optique, opto-électronique, dispositifs optiques non linéaires, cellules solaires, etc [2, 6-35]. Ils forment un grand groupe de matériaux semi-conducteurs avec diverses propriétés optiques, électriques et structurelles [2, 6-12]. Ces composés sont étudiés à l'origine en raison de leur faible conductivité thermique. Mais ils sont maintenant les candidats prometteurs comme matériaux optiques non linéaires et cellules solaires [13], détecteurs photovoltaïques, modulateurs des filtres tels que les filtres d'éliminateur de lumière optique [14], les diodes électroluminescentes [15], les optiques non linéaires [16], et les applications de conversion de fréquence optique dans tous les systèmes laser réglables à l'état solide [17]. Parmi les chalcopyrites AgGaS₂ et CuGaS₂ ont des lacunes de bande dans la partie visible du spectre optique. Par conséquent, il est facile d'étudier avec des lasers visibles tels que les lasers Ar et HeCd [2]. L'étroite bande d'AgGaSe₂ le rend approprié comme détecteur infrarouge, y compris les applications dans les cellules solaires photovoltaïques et aussi dans les diodes électroluminescentes [18, 19]. Les

cristaux $AgGaS_2$ et $AgGaSe_2$ ont reçu plus d'intérêt pour les applications infrarouges moyennes et profondes en raison de leurs grands coefficients optiques non linéaires (NLO) et de leur transmission élevée dans la région IR [20-24]. Ce sont donc des candidats appropriés pour les matériaux optiques non linéaires [25]. $AgGaS_2$ est utilisé comme oscillateur paramétrique optique pompé proche infrarouge (OPO) [17]. $AgGaSe_2$ est utilisé comme doubleur de fréquence et tripleur des lignes laser CO_2 [17] en raison de la gamme de transparence dans l'infrarouge.

Peu de composés de chalcopyrite effective comme $CdGa_2Se_4$ et $CdAl_2S_4$ ont trouvé des applications pratiques comme filtres réglables et photodétecteur ultra-violet [26, 27]. Peu de chalcopyrites effective de type II-III₂-VI₄ sont bien connues pour des dispositifs acousto-optiques ou thermoélectriques [28, 29]. Al contenant des composés de chalcopyrite de défaut, tels que $CdAl_2Se_4$, $CdAl_2S_4$, $ZnAl_2Se_4$ etc. sont les matériaux appropriés pour les applications dans l'opto-électronique en raison de leur large gamme de transparence, haute sensibilité à la photo, haute résistance optique et fortes propriétés de luminescence [30, 31]. Divers types d'impuretés, y compris les impuretés magnétiques, peuvent être dopés/substitués au défaut et aux composés de chalcopyrite pure pour concevoir une nouvelle classe de matériaux, comme les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) pour l'application de spintronique [32], les dispositifs optoélectroniques [33] et les cellules solaires [13]. $CdGa_2S_4$ dopé avec Cr est utilisé comme matériau actif laser [34]. couches minces $Cu(In,Ga)Se_2$ dans les cellules solaires à ont attiré l'attention de la technologie pour devenir un membre de premier plan du futur marché des cellules solaires [35]. Il existe donc une série d'applications de chalcopyrite et de leur défaut connexe et des semi-conducteurs de chalcopyrite dopés/substitués.

1.2 Complexité dans la structure cristalline de Chalcopyrite

Les composés de chalcopyrite des deux types " $A^I B^{III} C^{VI}_2$ " et " $A^{II} B^{IV} C^V_2$ " sont des analogues ternaires des composés binaires de type zinc blende $A^{II} B^{VI}$ et $A^{III} B^V$ respectivement [2, 36, 37]. Les chalcopyrites ternaires présentent des anomalies structurelles intéressantes [38, 39] par rapport à leur analogie binaire (figure I.3).

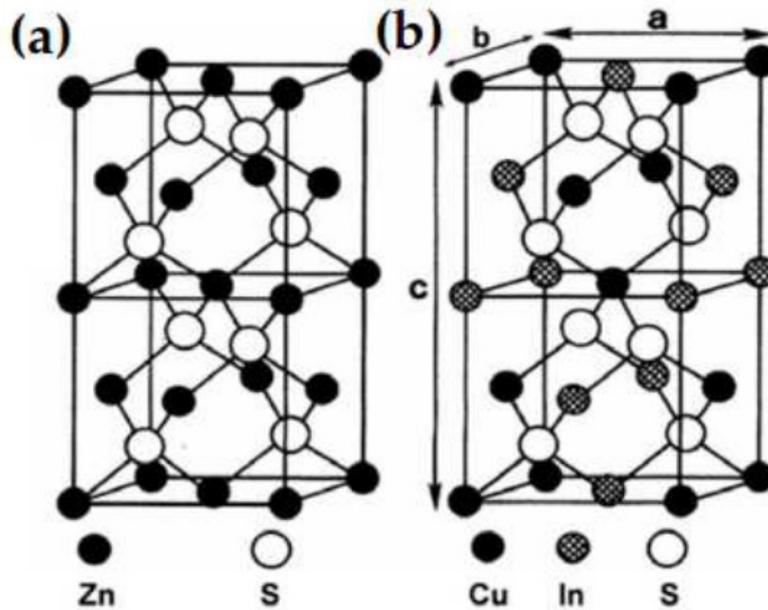


Figure 1-3: Structure de (a) zinc blende (ZnS) (cellule double) (b) chalcopyrite ($CuInS_2$) structure (cellule unique).

La cellule d'unité tétragonale d'un semi-conducteur typique de chalcopyrite sont composé d'un mélange entre deux structures *Zinc-Blende* (ZnS). Il y a quatre atomes de groupe I/II, quatre atomes de groupe III/IV et huit atomes de groupe VI/V par maille élémentaire. Tout d'abord, il peut être vu à partir de la figure (1. 3) que la structure de chalcopyrite peut être dérivée de deux structures de zinc blende superposés l'une au dessus de l'autre si la moitié des cations (Zn) sont remplacés par du cuivre et l'autre moitié par des atomes d'indium, mais les atomes de soufre restent inchangés dans la même position.

Il y a donc une seule cation dans une structure de zinc blende où le chalcopyrite ternaire a deux cations avec différentes propriétés chimiques. Si A et B sont deux cations différents alors dans la direction verticale, à travers des intervalles de $c/2$, la séquence ABABAB . . . est trouvée. Considérant que la translation horizontale avec un intervalle d'un pas a , la séquence AAA . . . peuvent être trouvés [36]. Deuxièmement, en raison des deux types différents d'atomes occupant les sites de cation, le réseau est légèrement déformé ou distorsue. Généralement les distances interatomiques entre l'anion C et les cations respectives A et B ne sont pas égales dans la structure chalcopyrite. C'est ce qu'on appelle la distorsion tétragonale (mD) η lorsque le rapport entre les paramètres du réseau ($\eta \equiv c/2a$) diffère de 1 [36]. Troisièmement, les

anions sont déplacés de leurs positions de zinc-blende. Dans les composés binaires (AC) zinc-blende, chaque cation A a quatre anions C comme voisins les plus proches (et vice versa), mais dans la chalcopyrite ternaire ABC_2 chaque cation A et B a quatre anions C comme voisins les plus proches, et chaque anion a deux cations A et deux B comme voisins les plus proches. En conséquence, l'anion C adopte généralement une position d'équilibre proche d'une paire de cations que de l'autre. C'est ce qu'on appelle le déplacement d'anion (u). Il en résulte des longueurs des liaisons inégales, connues sous le nom d'alternance des liaisons. Ainsi, le déplacement de l'anion mesure l'étendue de l'alternance des liaisons dans les composés [36].

1.3 Examen des travaux antérieurs

1.3.1 Travail expérimental

Une étude détaillée sur la croissance des semi-conducteurs chalcopyrites de type I-III- VI_2 , et II-IV- V_2 , des études luminescentes, des propriétés optiques non linéaires, des propriétés de transport électrique, ont été réalisées par Shay et al [2]. Lerner [40] a développé des cristaux simples de douze membres du groupe I-III- VI_2 et a rapporté leurs propriétés semi-conductrices. La croissance et les propriétés telles que l'écart énergétique et l'indice de réfraction de cinq membres du groupe de cristaux uniques de la famille I-III- VI_2 ($CuGaS_2$, $CuAlTe_2$, $AgGaS_2$, $AgAlS_2$, $AgAlSe_2$) ont été étudiées par Honeyman et al. [41]. TELL et al [42] ont étudiés la structure de la bande et le spectre électro-réflectance pour $AgMTe_2$ (M- Al, Ga, Te) à 77 K. Les propriétés électriques à température ambiante de dix composés de la famille I-III- VI_2 ont également été discutées par Tell et al. [43]. Tang et al. [44] ont étudiés les propriétés électroniques et optiques d' $AgGaS_2$ et d' $AgGaSe_2$ par technique théorique et expérimental. La transition de phase dans $AgGaS_2$ et $AgGaSe_2$ [45], l'absorption optique, la diffraction à rayons X en cristal unique et le calcul de la structure électronique d' $AgGaSe_2$ [46], la mesure de diffraction des rayons X à haute pression d' $AgGaTe_2$ [47] et les structures, électronique et optique, les propriétés des films minces $CuInSe_2$ ont été rapportées par de nombreux chercheurs [48-51]. Migliorato et al ont réalisés une étude de la dépendance des paramètres de hall sur la température des cristaux simples $CuInSe_2$, les propriétés électriques et luminescentes du $CuInSe_2$ en vrac [52] et Horig et al [53] respectivement. Les propriétés électriques de quelques composés de chalcopyrite I-III- VI_2 cultivés selon la méthode de croissance à

l'état solide ont été rapportées par Ashida et al [54]. Les propriétés optiques d'une série de semi-conducteurs chalcopyrite tels que $AgGaS_2$, $ZnGeAs_2$, $ZnGeP_2$, $CuGaS_2$, $CuAlS_2$, $CuInSe_2$ et $AgInSe_2$ ont également été étudiées par Boyd et al [55], et Rife et al. [56]. Luciano [57], a discuté des mesures d'émission de photos à rayons X, de la densité de la bande de valence des états et des niveaux de base de $CuAlS_2$. Plusieurs études ont été menées sur les propriétés électroniques, électriques et optiques de $CuAlX_2$ ($X=S, Se, Te$) à pression ambiante [58, 59]. Les fonctions optiques et la structure électronique de $CuInSe_2$, $CuInS_2$, $CuGaS_2$ et $CuGaSe_2$ à température ambiante ont été étudiées par Alonso et son groupe [60]. L'EPR et les propriétés optiques ont été étudiées pour $Cu-III-VI_2$ [61], $CuAlS_2$ [62, 63, 64] pour étudier les défauts ponctuels de ces semi-conducteurs, ont été réalisés par à l'aide d'un modèle d'hybridation linéaire Artus et al ont effectués une recherche sur Le champ cristallin et les interactions spin orbite au gap fondamental d' $AgGaS_2$ [65]. Ils avaient estimé le pourcentage d'hybridation au niveau d'orbital d, et après Shay et al ont publié un article et démontrés l'existence de l'hybridation p-d des bandes de valence des composés I-III-VI₂ [66]. Ils ont découvertes que les bandes de valence des composés I-III VI₂ résultent de l'hybridation d'orbital d de métal de transition avec l'orbital p des atomes d'anion. Ils ont estimé que les bandes de valences supérieures sont résulté de la contribution de 40% d'orbital d de l'élément Cu et de 20% d'orbital d de l'élément Ag. Hsu [67] a étudié l'hybridation p-d dans $CuInS_2$ par photorélectance. Dans son travail, il a utilisé un modèle simple pour mesurer l'énergie de séparation entre les niveaux p et d, la force d'interaction entre ces niveaux et la contribution des électrons d'orbital d à différents niveaux d'énergie. Il a également montré que la contribution d diminue lorsque la température augmente. Shay et son groupe ont étudié la division négative du champ cristallin de la bande de valence dans $CdSnP_2$, et Leur Propriétés électroniques et optiques [68, 69]. Les propriétés électroniques et l'émission au niveau Fermi dans les semi-conducteurs II-IV-V₂ ont été étudiées par Brudnyi [70]. D'importants travaux expérimentaux ont été effectués sur les chalcopyrites effectives (defect chalcopyrites) semi-conducteurs du type II-III₂-VI₄ [71-84]. Le raffinement structurel du cristal unique $ZnIn_2S_4$ [71], la structure et les transitions de phase du défaut-stannite $ZnGa_2Se_4$ et de la chalcopyrite effective $CdGa_2S_4$ [72], la structure cristalline et le paramètre structurel de $HgAl_2Se_4$ [73] et la croissance de $CdIn_2S_4$, $ZnIn_2S_4$ et les cristaux simples $CdGa_2S_4$ [74] font l'objet d'une

enquête approfondie. S. Ozaki et al, ont réalisé des études expérimentales et théoriques pour calculer les propriétés optiques et la structure de la bande électronique de $ZnIn_2Te_4$, $CdGa_2Te_4$ et $CdIn_2Te_4$ [75-77]. Différentes études sur $CdIn_2Te_4$ telles que les propriétés optiques et de transport [78], l'écart de bande et le fractionnement de bande de valence [79], la mesure constante diélectrique [80], le transport de champ électrique faible et élevé [81], les spectres infrarouges et Raman [82] ont été effectués par différents travailleurs. Spectres Raman et infrarouges de $CdIn_2S_4$ et $ZnIn_2S_4$ et les défauts de point dans $CdIn_2Te_4$ de type p ont été étudiés par Unger et. al. [83] et You [84] respectivement. Au cours de la dernière décennie, les travaux sur les semi-conducteurs de chalcopyrite dopés/substitués se sont accélérés en raison de leur large gamme d'applications d'appareils. Albornoz et.al, ont constaté des changements significatifs dans les propriétés électroniques et optiques de $CuInSe_2$ lorsque l'oxygène est inclus par l'annealing [85]. Ishida et. al. ont synthétisé avec succès système $ZnGeP_2$ dopé l'élément Mn [86] et ils ont étudié les différents états Mn et l'interaction d'échange p-d. Les propriétés optiques de la couche mince de $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ ont été déterminées par la méthode spectroscopique d'ellipsométrie (SE) [87], les différentes propriétés de $CuInS_2$ incorporé par Na ont été effectuées par plusieurs chercheurs [88-90]. Les propriétés magnétiques de $CuInS_2$ dopé par Mn [91] et $ZnSiAs_2$ [92] sont étudiées. Souilah et.al. [93] ont réexaminé la structure cristalline du composé CIGS en vrac pour la composition stoechiométrique et pauvre en Cu. Les propriétés structurales, électriques et optiques des films minces $CuInS_2$ dopés par Zn, Sb et Na ont été étudiés par différents chercheurs [94, 95, 96, 97,98]. Des constantes optiques des films minces De $CuInS_2$ dopés par Na ont été calculées par.al et Zribi [99]. Plusieurs autres œuvres telles que coefficient Seebeck et l'étude des propriétés optiques de composé $CuInS_2$ dopé par Cd[100], la préparation de films minces $CuInS_2$ dopé par Sn, N, P par la technique de Co-évaporation [101] études d'absorption et de photoluminescence de $CdGa_2S_4$ dopé par Cr [102], propriétés optiques et de transport de charge de la cellule solaire $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ [103], étude structurale de $CuGaSe_2$ dopé par Ge [104], croissance, structure et propriétés optiques des films minces $Li_xCu_{1-x}InSe_2$ [105], calculs structurels, électroniques et optiques de chalcopyrite $Cu(In,Ga)Se_2$ [106], caractérisation structurale du semi-conducteur magnétique dilué $CuGa_{(1-x)}Mn_xSe_2$ [107], les propriétés magnétiques du semi-conducteur $Zn_{(1-x)}Mn_xIn_2Te_4$ pour la concentration $0.3 < x < 1.0$ [108], effet du dopage

de sodium et d'oxygène sur la conductivité des films minces $CuInS_2$ [109] ont été réalisés par différents chercheurs.

1.3.2 Travaux théoriques

En 1972, J.L. Shay et al. [110] avaient souligné que la réduction anormale des écarts de bande des chalcopyrites par rapport à leur analogue binaire est due à l'existence liaison d'orbital d dans ces derrières composés. Ils avaient suggéré que $CuAlS_2$, $CuGaS_2$, $CuGaSe_2$ et $CuInSe_2$ ont un pourcentage presque constant de caractère d vu que $CuInS_2$ a le plus grand% de caractère d dans ce groupe. Ils avaient proposés que le décrément dans les écarts de bande de chalcopyrite ternaire par rapport à leur analogue binaire soit largement lié à l'existence de caractère d dans les composés de chalcopyrite. Leur corrélation a montré que 75% de caractaire d pour $CuAlS_2$ en contraste avec la valeur expérimentale qui est de 35%. Ce désaccord avec les résultats expérimentaux indique que le caractère d ne pouvait pas être le seul facteur qui contrôle l'anomalie de l'écart de bande. Il peut donc y avoir d'autres facteurs qui influencent l'écart de bande des composés de chalcopyrite. En 1984, Jaffe et al. [36, 38] ont comblé cette lacune. Ils ont utilisé des méthodes de structure de bande auto-cohérentes pour analyser les anomalies remarquables (50 %) dans les écarts de bande d'énergie des composés $I^A-III^B-VI^C_2$ (p. ex. $CuGaS_2$) par rapport à leur analogue zinc blende II^A-VI^B (par exemple ZnS). Ils ont suggéré que cela se produise en raison de l'hybridation p-d, électronégative de cation et les effets de distorsion structurelle. Ils ont essentiellement donné une idée qualitative sur l'effet des trois facteurs ci-dessus sur la densité des états et la structure de bande de ces semi-conducteurs. Ils ont également montré comment le déplacement d'anion non idéal et les paramètres de réseau de tous les chalcopyrites ternaires peuvent être obtenues à partir de coordonnées élémentaires sans utiliser de données expérimentales. Dans un autre travail, Jaffe et al [39] se sont calculé uniformément la structure électronique de six semi-conducteurs de chalcopyrite ternaire à base de Cu dans le formalisme fonctionnel de densité. Ils ont utilisé l'approche de la base mixte de variation potentielle (PVMB) pour analyser les tendances chimiques dans la structure de la bande, la densité de charge électronique, la densité des états, la liaison chimique et le pourcentage de caractère d pour tous ces chalcopyrites. Contrairement à les résultats de Shay et al. [110], qui ont montré que l'anomalie d'écart de bande est en partie

induite par le caractère orbital d. Ils ont montré aussi que $CuAlS_2$ a le plus haut de la série et $CuInS_2$ et $CuInSe_2$ ont le plus bas de caractère d. Poplavnoi et.al. [111] ont utilisés la méthode auto cohérente de pseudo_potentiel non empirique, négligeant les orbitales d d'atomes de transitions et le déplacement d'anion pour calculer la structure de bande qui a mené à produire des lacunes plus grandes et des bandes plus étroites que la structure de bande calculée par Jaffe. et.al.[39]. De plus, Poplavnoi [112] inclut l'effet structurel et calculé la structure de la bande pour $CuAlS_2$, $CuAlSe_2$ et $CuInS_2$, $CuInSe_2$. Yooder et.al [113] a étudié l'effet de l'hybridation p-d de la bande de valence des chalcopyrites I-III-VI₂ à l'aide d'un modèle développé, en ajoutant l'effet de l'hybridation p-d et du champ cristallin au Hamiltonien du modèle Kane [114]. Oguchi et.al. [115] avait appliqué l'approche numérique auto-cohérente de LCAO pour étudier la structure de la bande de $CuAlS_2$ et $CuGaS_2$. Plusieurs études de premières principe de différentes propriétés des semi-conducteurs de chalcopyrite, dans le formalisme fonctionnel de densité, telles que les décalages de bande et les arcs optiques de chalcopyrite [116], l'énergie de formation de défaut dans $CuInSe_2$, $CuGaSe_2$ et $CuAlSe_2$ [117], défaut propriétés de $CuInSe_2$ et $CuGaSe_2$ [118], anomalies de structure de bande de $CuGaX_2$ contre $AgGaX_2$ (X-S, Se, Te) et leurs alliages [119], transition de phase structurelle, propriétés élastiques et propriétés électroniques de $CuAlX_2$ (X-S, Se, Te) [120], propriétés électroniques et structurelles de $CuAlX_2$ (X-S,Se,Te) [121, 122], propriétés dynamiques élastiques et le volume de $CuGaSe_2$ [123], le calcul des spectres vibratoires d' $AgInSe_2$ [124], des propriétés structurelles, électroniques et optiques de $CuGaS_2$ et $AgGaS_2$ [125] ont été réalisés par différents chercheurs. Module de compressibilité [126, 127], microdurté [126], propriétés diélectriques [128] d'une série de semi-conducteurs de chalcopyrite I-III-VI₂ et II-IV-V₂ ont également été réalisées. Structure électronique de $SloP_2$, $ZnGeP_2$, $ZnSnP_2$, $ZnSiAs_2$ et $MgSiP_2$ et des changements structurels et chimiques dans le chalcopyrite De $MgSiP_2$ par rapport à son analogue binaire ont été effectués par Jaffe et.al. [129] et Martins et.al. [130] respectivement utilisant la théorie fonctionnelle de densité de premier principe.

Plusieurs documents sont rapportés pour les propriétés structurelles, électroniques et optiques des semi-conducteurs de chalcopyrite du groupe II-IV-V₂ [131-136]. Certaines propriétés intéressantes telles que la limite anormale du grain dans le

polycrystalline $CuInSe_2$ [137] et les centres DX intrinsèques de $CuInSe_2$ [138] ont été étudiées par Zunger et son groupe.

L'étude électronique de la structure de bande d'une série de composés de la famille II-III₂-VI₄ a été réalisée par Jiang et al. [139]. Ils ont clarifié la relation de la structure de bande des quelques composés ternaires chalcopyrites de la famille II-III₂-VI₄, I-III-VI₂ avec les composés binaires II-VI. Ils ont introduit une correction empirique dans la méthode LDA basé sur des paramètres structuraux expérimentaux pour étudier les lacunes de bande des chalcopyrites effectives II-III₂-VI₄. Étude électronique de la structure de bande de $CdGa_2Se_4$ [140], module en vrac et structure de bande de $ZnGa_2X_4$ [141], propriétés électroniques de $CdIn_2Se_4$ [142], calculs ab-initio de la structure électronique de $CdGa_2S_4$ [143], étude ab-initio des propriétés structurales, propriétés optiques linéaire et non linéaire de $CdAl_2Se_4$ [144], propriétés structurales, électroniques et optiques de $HgAl_2Se_4$ [145], biréfringence, susceptibilités linéaires et non linéaires de deuxième ordre de $HgGa_2S_4$ [146] sont rapportées dans la littérature pour une meilleure compréhension des propriétés physiques et chimiques des semi-conducteurs de chalcopyrite effective. Ganguli et al. [147] avaient étudié la structure de bande et les propriétés optiques des semi-conducteurs de chalcopyrite effective de $ZnIn_2Te_4$ utilisant la base de TB-LMTO et de NMTO dans la DFT de premier principe. Ils avaient utilisé les paramètres de réseaux expérimentaux [75] et excluaient la distorsion structurale dans leur calcul. Ayeb et al ont été utiliser la méthode FP-LAPW pour effectuer une étude des propriétés, structurales, électroniques, optiques linéaires et non linéaires du même composé de chalcopyrite effective [148]. Mahadevan et al. [149] et Zhao et al. [150] ont étudié les propriétés magnétiques des semi-conducteurs de chalcopyrite de II-IV-V₂ dopé de Mn. Aguilera et al ont été étudiées Les propriétés optiques du matériau $CuGaS_2$ pour améliorer le rendement de la cellule photovoltaïque et remplacés des atomes Ga par des atomes Ti [151]. Leur étude a montré que la substitution de l'atome Ti est capable d'absorber les photons d'énergie inférieurs à l'écart de bande de $CuGaS_2$. Structure électronique de bande de chalcopyrites substitués au métal de transition ($Cu_4MGa_3S_8$ avec M ' Ti, V, Cr, Mn) [152] et les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $BeSiAs_2$ et $BeGeAs_2$ dopé par Mn [153] ont été étudiés par un calcul ab-initio. Yamamoto et al ont étudié les structures électroniques de Na incorporés Dans la

matrice $CuInS_2$ [154] et film mince $CuInS_2$ [155] basé sur le calcul de la structure de bande ab-initio et l'étude XPS. Ils ont effectué des calculs théoriques et des expériences et ont conclu que pour films minces $CuInS_2$ de type p, l'incorporation de Na dans le site de Cu est stable, mais dans d'autres sites, il est instable. Yi et.al. [156] avaient présenté des calculs ab-initio utilisant la DFT et la méthode pseudo potentielle de la structure électronique et magnétique de semi-conducteur chalcopyrite $CdGeP_2$ dopé par Cr. *Ces matériaux offrent un potentiel pour les applications de spintronics à température ambiante.* Plusieurs travaux remarquables avaient été signalés pour différents matériaux chalcopyrite dopés [157-160-161]

1.4 Motivation

Notre étude documentaire montre que ces systèmes sont très importants du point de vue de l'application que du point de vue de la physique et de la chimie. L'enquête documentaire montre qu'il est évident qu'en raison de la présence de métal de transition de groupe IB, les électrons d participent à la liaison chimique dans le groupe I-III-VI₂. Par conséquent, il est important de savoir combien de contribution des électrons d présence et comment ils influencent les propriétés électroniques, optiques et les propriétés magnétiques. Les effets de la distorsion structurelle, de l'hybridation p-d et électronégativité du cation se trouvent dans les systèmes du groupe I-III-VI₂ et II-IV-V₂. Ces effets rendent ces systèmes intéressants du point de vue de la physique et de la chimie. Une étude qualitative de l'effet des trois facteurs ci-dessus sur l'écart de bande et les propriétés électroniques sont rapportées dans la littérature. Mais nous ne trouvons pas de calcul quantitatif détaillé de ces effets. Le détail de structure de bande et le module de compressibilité ne sont pas également rapportés dans la littérature pour beaucoup de composés de chalcopyrite purs.

Les chalcopyrites effectives du type AB_2C_4 et A_2BC_4 sont plus poreux et donc ils ont une chimie riche. Ces structures ont des lacunes à certains sites. Mais ces défauts ne brisent pas la symétrie et la translation. Étant donné qu'ils ont des défauts de réseaux, des éléments d'impureté, y compris les impuretés magnétiques qui peuvent être dopées/substituées par des éléments appropriés pour synthétiser de nouveaux matériaux. Nous ne trouvons pas de calculs suffisants de structure de bande pour les chalcopyrites substitués où la substitution est de 50% en position de cation. Comme les chalcopyrites pures, aucun effet quantitatif de l'hybridation p-d, structurelle, et

l'électronégativité de cation sur les propriétés électroniques, et les propriétés optiques sont rapportées dans la littérature pour chalcopyrites effectives dopés. Pour beaucoup de ces systèmes les modules de compressibilités ne sont pas valables. Bien que quelques études de propriétés optiques soient trouvées pour des systèmes effectifs, nous ne trouvons aucune étude qui montre les effets structurels et d'hybridation de p-d sur les propriétés optiques. Nous ne trouvons aucune étude optique des chalcopyrites effectives ou substitués où l'effet des éléments de matrice optique sur les fonctions de réponse optique est discuté en détail.

Actuellement, il existe une recherche approfondie de nouveaux matériaux pour la prochaine génération de semi-conducteurs dispositifs qui exploiteraient également les propriétés électroniques, optiques et magnétiques. Notre travail serait d'une grande importance dans ces directions.

1.4.1 Pur Chalcopyrite Semi-conducteur

La structure des groupes de semi-conducteurs chalcopyrite de type $A^I-B^{III}-C^{IV}_2$ et $A^{II}-B^{IV}-C^V_2$ est tétragonale. Les positions des différents atomes de la maille tétragonale sont (dans la notation Wyckoff) : atome du groupe I/II à 4a : 0 0 0 ; atome du groupe III/IV à 4c : 0,0 0,0 0,5 et l'atome du groupe VI/V à 8d : u 0,25 0,125, où le « u » est un paramètre de déplacement d'anion, u n'influe que sur les anions suivant l'axe x pour ces systèmes purs, tandis que, les composantes y, z restent invariant pour le cas idéal. Dans une structure idéale zinc-blende d'un composé binaire comme GaAs chaque anion est entouré par quatre cations similaires les plus proches voisins. Ainsi, toutes les quatre longueurs de liaisons sont égales et la distribution de charge est identique autour de chaque liaison. Par conséquent, dans le composé binaire, ayant la structure de zinc blende, u est de 0,25 et $\eta(c/2a)=1$. Nous appelons cela un cas idéal. Mais dans les deux types de systèmes de chalcopyrite ABC_2 chaque anion a deux cations de groupes I / II et deux cations de groupe III/IV comme voisins les plus proches comme indiqué dans la figure I.4.

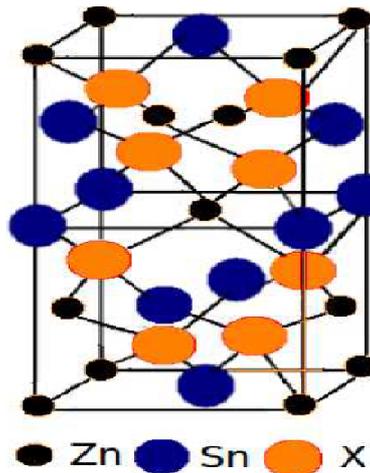


Figure 1-4: maille élémentaire d'un composé ternaire de type chalcopyrite

En raison d'atomes différents que les voisins de l'anion acquièrent une position d'équilibre plus proche d'une paire de cation que d'autres. Cette nouvelle position d'anion est appelée déplacement d'anion qui est la principale cause de l'alternance de liaison ($R_{AB} \neq R_{BC}$). Nous renvoyons ce cas comme cas non idéal ($u \neq 0.25$ et $\eta \neq 1$). La quantité $u - 1/4 = (R_{AC}^2 - R_{BC}^2)/a^2$ évalue la mesure dans laquelle la liaison modifie dans un système. L'alternance de liaison donne lieu à des anomalies de structure par rapport à la structure idéale de zinc blende et elle a un effet significatif sur l'écart de bande.

Les semi-conducteurs chalcopyrites, y compris les défauts et les chalcopyrites substitués, sont des cristaux amplement emballés (fraction d'emballage faible). Par conséquent, il est nécessaire d'introduire des sphères vides dans les sites interstitiels choisis appropriés pour un calcul auto-cohérent. Cela est en effet possible si nous utilisons la base mixte dans les calculs. Nous veillons à ce qu'il y ait un chevauchement approprié des sphères muffin-tin pour assurer la cohérence et que le pourcentage de chevauchement se trouve.

1.4.2 Semi-conducteur de chalcopyrite de remplacement/de défaut

Hahn et Klinlgler ont synthétisés Les chalcopyrites effectives (*defect chalcopyrites*) de type $II-III_2-VI_4$ pour la première fois par en 1950 [162]. Ces composés peut être classés comme des dérivés de composés binaires $A^{II} B^{VI}$ dont les atomes substituant possèdent les valences de deux et trois [163]. On peut déduire la structure par substitution successive dans la structure Zinc blende. La structure chalcopyrite

s'obtient par le doublement de la structure sphalérite et le remplacement de deux atomes A^{II} par A^I et A^{III} . Le remplacement à partir de cette cellule de quatre atomes A^I par deux A^{II} , peuvent d'obtenir la maille $A^{II}B^{III}_2C_4^{VI}$. Aussi cette nouvelle cellule diffère de structure chalcopirite par la présence de deux sites métalliques vacants [164]. pour *Hahn*, la présence des atomes métalliques en coordinence tétraédrique fait que la structure *thologallate* apparait uniquement l'existence d'un anion fortement polarisé sur ces atomes. Un rapport c/a supérieur à 1, jusqu'à $c/a = 2$ pour le $CdAl_2Se_4$ résulte de l'ordre des cations et des lacunes. Les lacunes des tétraèdres, relativement petites, sont déformées pour les sélénures. Une distribution plus régulière des électrons entre différents plans du réseau explique l'existence de $I\bar{4}$ (D_{2d}^{11}) (par rapport à ($I\bar{4}2m$)) avec ordre, ce qui donne un caractère plus proche de celui du Zinc blende. Cette structure se caractérise par ces trois positions libres internes x , y et z (Tableau. I.1) [165].

Tableau 1-1: Les positions des structures chalcopirites selon Wyckoff [165].

	x	y	z
	0	0	0
$(I\bar{4}2d)$	0	0	1/2
			a
	0	1/2a	1/4
			a
	1/2a	1/2a	0
	xa	ya	z
			a

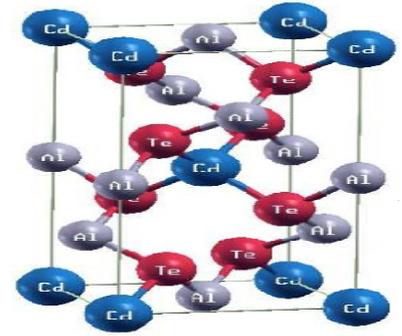
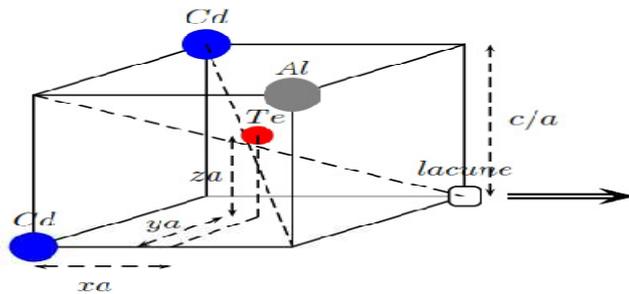


Figure 1-5: Représentation graphique de la structure chalcopyrite effective ainsi que la distorsion c/a et les positions internes x , y et z selon la direction des axes x , y , z [165].

1.4.3 Notre composé chalcopyrites $ZnMO_2$ ($M = Cr, Mn, Co, Fe, Ni$) étudiés

En général, la structure d'un composé ternaire ABC_2 , est un mélange entre deux structures Zinc-Blende superposées suivant l'axe z , et avec alternativement deux plans cationiques différents suivant cette direction et la direction (110) . Cette structure produit un changement de groupe de symétrie du $(F-43m)$ au $(I\bar{4}2d)$ elle caractérise ainsi une structure quadratique chalcopyrite pour ces types de cristaux : le paramètre de maille c devrait être le double du paramètre a [6], or de par l'alternance des cations, les chalcopyrites présentent des modifications structurales qui sont : un déplacement anionique u et une compression quadratique c/a [165]. Le paramètre u n'influe que sur les distances entre premier voisin (d_{A-X} et d_{B-X}). De plus, en raison des différences de rayon entre les deux cations, le réseau est distordu avec une hauteur de cellule unie légèrement inférieure au double de la base. Le cristal se trouve entièrement comprimé suivant l'axe c . au grand groupe des ternaires semi-conducteurs avec formule molécule ABC_2 . Sa structure cristalline est chalcopyrite ternaire avec huit atomes par maille primitive. une superposition de la structure zinc-blende Td_2 avec deux atomes par chaque maille élémentaire, donne naissance à la structure chalcopyrite, Comme la cellule primitive d'un cristal de chalcopyrite est quatre fois plus grande que la maille élémentaire d'un cristal de zinc blende comprimé le long de l'axe z , la zone de Brillouin analogue de chalcopyrite représente le quart de celle de la zone de Brillouin de zinc blende (figure I.6).

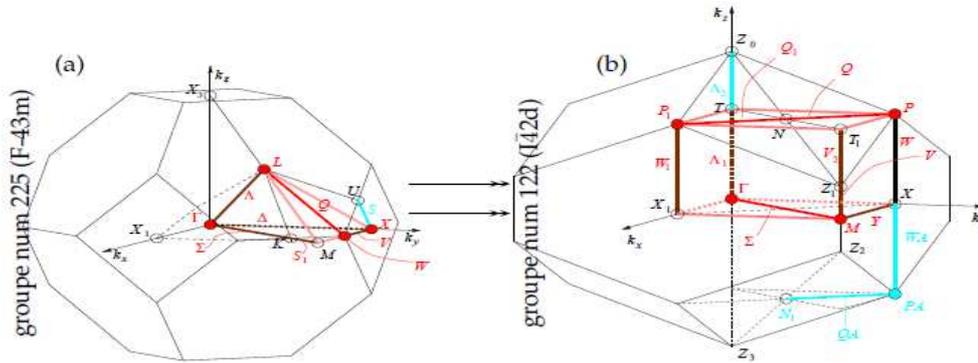


Figure 1-6: Illustration de la première zone de Brillouin pour les deux structures (a) : Zinc blende et (b) : chalcopyrite [9].

En outre, Dans chaque cellule chalcopyrite l’anion C à quatre liaisons deux avec l’atome A et deux liaisons avec B, tandis que chaque cation est relié à quatre anion C. La présence de deux cations différents dans la structure mène à deux liaisons chimiques différentes A-C et B-C, de longueurs de liaisons différentes. ($R_{AC} \neq R_{BC}$). Pour un chalcopyrite idéal, $c = 2a$, et $\tau = 0$, et $u = 1/4$ [165]. L’écart par rapport à l’idéalité est provoqué par la différence de la longueur de la liaison atomique entre l’A-C et la B-C. un tétraèdre formé où l’atome c est au centre et les deux atomes A et B sont au sommet de ce tétraèdre. La longueur de cellule et la position interne libre de l’atome C sont les facteurs qui déterminent les deux distances les plus importantes d_{A-C} et d_{B-C} . Le fait de remplacer un cation unique dans la structure blende par deux cations différents crée deux distorsions majeures dans la structure «mère». L’une est le déplacement des anions par rapport à leur position $(a/4, a/4, a/4)$ dans la blende. L’autre est la compression de la maille élémentaire suivant l’axe z. ces deux distorsions confèrent à la structure chalcopyrite une anisotropie qui n’était pas présente dans la structure blende (Figure I.7).

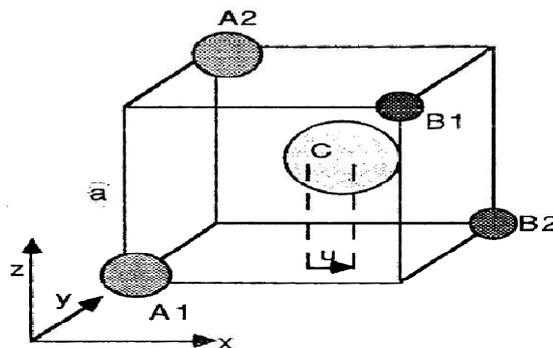


Figure 1-7: Site anionique et le déplacement latéral u dans la structure chalcopyrite ABC_2 [166, 167].

Le cristal entier se trouve compressé le long de l'axe cristallographique c . Cette compression quadratique est caractérisée par τ , tel que [165]:

$$u = \frac{1}{4} + \frac{d_{AX}^2 - d_{BX}^2}{a^2} \quad (I.1)$$

$$\tau = 2 - \frac{c}{a} \leq 0 \quad (I.2)$$

$$\eta = \frac{c}{2a} \quad (I.3)$$

Pour une chalcopyrite idéale, $u = 1/4$, $c/a = 2$, $\tau = 0$, et $\eta = 1$ [168]. Les deux atomes A et B sont coordonnés par un tétraèdre d'atomes C . Les deux distances les plus importants d_{AC} et d_{BC} sont liées à la longueur de cellule et l'atome C par sa position interne libre par la relation [165]:

$$R_{AC} = a \left[u^2 + \frac{(1+\eta^2)}{16} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (I.4)$$

$$R_{BC} = a \left[\left(u - \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{(1+\eta^2)}{16} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (I.5)$$

Les positions atomiques de nos composés étudiés $ZnMO_2$ (M : est un élément de transition) sont représentées par : $4A (0, 0, 0), (0, 1/2, 1/4)$

$$4B (0, 0, 1/2), (0, 1/2, 3/4)$$

$$8C (u, 1/4, 1/8), (-u, 3/4, 1/8), (3/4, u, 7/8), (1/3, -u, 7/8)$$

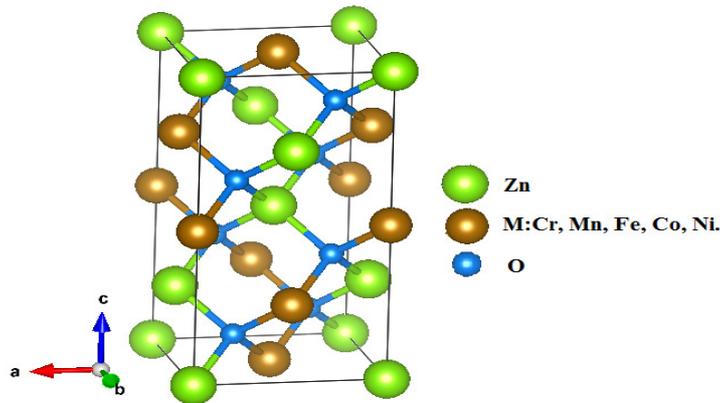


Figure 1-8: Structure chalcopyrite des composés $ZnMO_2$, ($M = Cr, Mn, Fe, Co$ et Ni).

1.5 Conclusion

Les chalcopyrites sont des matériaux prometteurs dans plusieurs domaines et applications et surtout en cellule photovoltaïque, Après la découverte du ferromagnétisme à température élevée dans les semiconducteurs magnétique dilués (DMS) par l'introduction des métaux de transitions [169], une attention considérable et particulière a été accordée aux semi-conducteurs ternaires de la structure chalcopyrite avec des ions magnétiques, en raison de l'existence de l'état ferromagnétique à température ambiante dans ces matériaux [170]. En outre, il est possible d'obtenir la demi-métallicité (en anglais half metallic (HM)) dans les chalcopyrites dopés par les métaux de transition. Sarkisov et Silvia Picozz ont trouvé que la plupart de chalcopyrites magnétiques diluées sont demi-métalliques (HM) [171], cette demi-métallicité (HM) joue un rôle important dans le domaine spintronique.

Dans cette étude on va calculer les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des ternaires chalcopyrites de la forme $ZnMO_2$ ou (M est un élément de transition) avec la méthode FP-LAPW qui est basée sur la DFT.

Références

- [1] C. L. Burdick and J. H. Ellis, *Journal of the American Chemical Society* 39, 2518 (1917).
- [2] J. L. Shay and H. Jack, (1975).
- [3] C. Goodman, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 6, 305 (1958).
- [4] C. Goodman, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 6, 305 (1958).
- [5] H. Götte, H. Becker, and F. Weigel, in *Allgemeine Untersuchungsmethoden* (Springer, 1955) pp. 773-890.
- [6] E. Parthé, *Crystal chemistry of tetrahedral structures* (CRC Press, 1964).
- [7] R. Piontelli, (1966).
- [8] U. Kaufmann and J. Schneider, *Braunschweig: Vieweg* 229 (1974).
- [9] J. Wagner, "Electroluminescence edited by: Pankove jo," (1977).
- [10] A. Mackinnon, *Dortmund: Vieweg* 149 (1981).
- [11] D. Berényi, *Advances in Electronics and Electron Physics* 56, 411 (1981).
- [12] B. R. Pamplin, T. Kiyosawa, and K. Masumoto, *Progress in Crystal Growth and Characterization* 1, 331 (1979).
- [13] F. Abou-Elfotouh, D. Dunlavy, D. Cahen, R. Noufi, L. Kazmerski, and K. Bachmann, *Progress in Crystal Growth and Characterization* 10, 365 (1984).1
- [14] S. Chichibu, S. Shirakata, S. Isomura, and H. Nakanishi, *Japanese journal of applied physics* 36, 1703 (1997).
- [15] J. Shay, L. Schiavone, E. Buehler, and J. Wernick, *Journal of Applied Physics* 43,2805 (1972).
- [16] B. Levine, *Physical Review B* 7, 2600 (1973).
- [17] A. Reshak, M. Brik, and S. Auluck, *Journal of Applied Physics* 116, 103501 (2014).
- [18] J. L. Shay and J. H. Wernick, *Ternary chalcopyrite semiconductors: growth, electronic properties, and applications: international series of monographs in the science of the solid state, Vol. 7* (Elsevier, 2017).
- [19] C. Czernik, (2014).
- [20] A. Wolf and H.-H. Schmidtke, *International Journal of Quantum Chemistry* 18, 1187 (1980).
- [21] R. P. Norris, A. M. Hopkins, J. Afonso, S. Brown, J. J. Condon, L. Dunne, I. Feain, R. Hollow, M. Jarvis, M. Johnston-Hollitt, et al., *Publications of the Astronomical Society of Australia* 28, 215 (2011).
- [22] S. N. Rashkeev and W. R. Lambrecht, *Physical Review B* 63, 165212 (2001).
- [23] C. Jue-Xian, Y. Xiao-Hong, X. Yang, and D. Jian-Wen, *Chinese Physics* 12, 1440 (2003).
- [24] M.-H. Lee, C.-H. Yang, and J.-H. Jan, *Physical Review B* 70, 235110 (2004).
- [25] D. Chemla, P. Kupecek, D. Robertson, and R. Smith, *Optics Communications* 3, 29 (1971).
- [26] S. Radautsan and I. Tiginyanu, *Japanese Journal of Applied Physics* 32, 5 (1993).2

- [27] J. D. Caldwell, I. Aharonovich, G. Cassabois, J. H. Edgar, B. Gil, and D. Basov, *Nature Reviews Materials* 4, 552 (2019).
- [28] V. Riede, H. Neumann, V. Krämer, and M. Kittel, *Solid state communications* 78, 211 (1991).
- [29] M. E. Cifuentes and P. J. Pagano, *Current opinion in nephrology and hypertension* 15, 179 (2006).
- [30] Z. Bi, R. Zhang, X. Wang, S. Gu, B. Shen, Y. Shi, Z. Liu, and Y. Zheng, *Journal of the American Ceramic Society* 86, 2059 (2003).
- [31] O. V. Bogdankevich, *Quantum Electronics* 24, 1031 (1994).
- [32] A. Baturin, V. Gorelkin, and V. Solovâev, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* 99, 352 (2004).
- [33] T.-Y. Park, J.-Y. Lim, S.-K. Oh, K.-H. Park, H.-J. Song, W.-T. Kim, S.-H. Choe, C.-D. Kim, and C.-S. Yoon, *Journal of applied physics* 84, 1567 (1998).
- [34] M. Johnson, S. Mirov, V. Fedorov, M. Zvanut, J. Harrison, V. Badikov, and G. Shevirnyaeva, *Optics communications* 233, 403 (2004).
- [35] H. Miyazaki, R. Mikami, A. Yamada, and M. Konagai, *Journal of physics and chemistry of solids* 64, 2055 (2003).
- [36] J. Ja_e and A. Zunger, *Physical Review B* 29, 1882 (1984).
- [37] A. Shaukat and R. Singh, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 39, 1269 (1978).
- [38] J. Ja_e and A. Zunger, *Physical Review B* 27, 5176 (1983).
- [39] J. Ja_e and A. Zunger, *Physical Review B* 28, 5822 (1983).
- [40] L. S. Lerner, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 27, 1 (1966).
- 3
- [41] W. Honeyman and K. Wilkinson, *Journal of Physics D: Applied Physics* 4, 1182 (1971).
- [42] B. Tell, J. Shay, and H. Kasper, *Physical Review B* 9, 5203 (1974).
- [43] J. Von Bardeleben, B. Meyer, A. Goltzene, and C. Schwab, *Le Journal de Physique Colloques* 35, C3 (1974).
- [44] L. Tang, M. Lee, C. Yang, J. Y. Huang, and C. Chang, *Journal of Physics: Condensed Matter* 15, 6043 (2003).
- [45] T. Tinoco, A. Polian, J. Itié, E. Moya, and J. González, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 56, 481 (1995).
- [46] J. Gonzalez, C. Power, E. Calderon, F. Capet, and A. Munoz, *physica status solidi (b)* 223, 299 (2001).
- [47] Y. Mori, S.-I. Iwamoto, K.-I. Takarabe, S. Minomura, and A. L. Ruo_, *physica status solidi (b)* 211, 469 (1999).
- [48] E. Elliot, R. Tomlinson, J. Parkes, and M. Hampshire, S25 (1974).
- [49] G. Padam, *Materials research bulletin* 22, 789 (1987).
- [50] M. S. Tuttle, W. R. Smith, A. E. Williams, J. F. Agudelo, C. J. Hartshorn, E. E. Moore, and S. J. Morgan, *Journal of Trauma and Acute Care Surgery* 67, 602 (2009).
- [51] A. Ashida, Y. Hachiuma, N. Yamamoto, T. Ito, and Y. Cho, *Journal of materials science letters* 13, 1181 (1994).

- [52] P. Migliorato, J. Shay, H. Kasper, and S. Wagner, *Journal of Applied Physics* 46, 1777 (1975).
- [53] W. Hörig, H. Neumann, H. Sobotta, B. Schumann, and G. Kühn, *Thin solid films* 48, 67 (1978). 4
- [54] H. Keum, *Transfer printing based microassembly and colloidal quantum dot film integration*, Ph.D. thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign (2017).
- [55] G. Boyd, H. Kasper, and J. McFee, *IEEE Journal of Quantum Electronics* 7, 563 (1971).
- [56] A. J. Levi, G. R. Dalton, J. C. Hancox, J. S. Mitcheson, J. Issberner, J. A. Bates, S. J. Evans, F. C. Howarth, I. A. Hobai, and J. V. Jones, *Journal of cardiovascular electrophysiology* 8, 700 (1997).
- [57] M. Luciano and C. Vesely, *Applied Physics Letters* 23, 453 (1973).
- [58] R. T. Sibatov and V. V. Uchaikin, *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation* 16, 4564 (2011).
- [59] S. Chichibu, M. Shishikura, J. Ino, and S. Matsumoto, *Journal of applied physics* 70, 1648 (1991).
- [60] M. Alonso, K. Wakita, J. Pascual, M. Garriga, and N. Yamamoto, *Physical Review B* 63, 075203 (2001).
- [61] K. Sato, *Materials Science in Semiconductor Processing* 6, 335 (2003).
- [62] B. Schultrich, in *Tetrahedrally Bonded Amorphous Carbon Films I* (Springer, 2018) pp. 373-452.
- [63] M. Takeda, N. Hayashida, K. Honda, N. Inoue, K. Kadota, F. Kakimoto, K. Kamata, S. Kawaguchi, Y. Kawasaki, N. Kawasumi, et al., *The Astrophysical Journal* 522, 225 (1999).
- [64] L. Santambrogio, A. K. Sato, G. J. Carven, S. L. Belyanskaya, J. L. Strominger, and L. J. Stern, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 96, 15056 (1999). 5
- [65] L. Artus, Y. Bertrand, and C. Ance, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 19, 5937 (1986).
- [66] J. Shay, B. Tell, H. Kasper, and L. Schiavone, *Physical Review B* 5, 5003 (1972).
- [67] Y.-C. Lin, H.-P. Komsa, C.-H. Yeh, T. Bjorkman, Z.-Y. Liang, C.-H. Ho, Y.-S. Huang, P.-W. Chiu, A. V. Krasheninnikov, and K. Suenaga, *ACS nano* 9, 11249 (2015).
- [68] J. Shay, E. Buehler, and J. Wernick, *Physical Review Letters* 24, 1301 (1970).
- [69] J. Shay, B. Tell, H. Kasper, and L. Schiavone, *Physical Review B* 5, 5003 (1972).
- [70] V. Brudnyi, *semiconductors* 43, 1146 (2009).
- [71] L. Gastaldi, M. Simeone, and S. Viticoli, *Journal of Solid State Chemistry* 66, 251(1987).
- [72] D. Errandonea, R. S. Kumar, F. J. Manjón, V. Ursaki, and I. Tiginyanu, *Journal of applied Physics* 104, 063524 (2008).
- [73] H. Schwer and V. Krämer, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* 190, 103 (1990).
- [74] W. Shand, *Journal of Crystal Growth* 5, 203 (1969).

- [75] S. Ozaki and S. Adachi, *Physical Review B* 64, 085208 (2001).
- [76] S. Ozaki, K.-I. Muto, H. Nagata, and S. Adachi, *Journal of applied physics* 97, 043507 (2005).
- [77] S. Ozaki, Y. Take, and S. Adachi, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 18, 347 (2007).
- [78] H. Abdalla, A. Abramowski, F. Aharonian, F. A. Benkhali, A. Akhperjanian, E. Angüner, M. Arrieta, P. Aubert, M. Backes, A. Balzer, et al., *Astronomy & Astrophysics* 612, A10 (2018).6
- [79] J. Park, Y. S. Ok, S. Kim, J. Cho, J. Heo, R. Delaune, and D. Seo, *Environmental geochemistry and health* 37, 969 (2015).
- [80] G. Couturier, A. El Farji, F. Lestournelle, and J. Launay, *Journal of applied physics* 70, 4472 (1991).
- [81] C. A. Yao and E. Nâguessan, *Afrique Science: Revue Internationale des Sciences et Technologie* 1 (2005).
- [82] V. Riede, H. Neumann, V. Krämer, and M. Kittel, *Solid state communications* 78, 211 (1991).
- [83] I. D. Manger, C. C. Hao, and M. A. Unger, “Microfluidic-based electrospray source for analytical devices with a rotary fluid flow channel for sample preparation,” (2008), uS Patent 7,442,556.
- [84] M. Sumets, V. Dybov, and V. Ievlev, *Inorganic Materials* 53, 1361 (2017).
- [85] J. Albornoz, S. Wasim, and C. Rincón, *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography* 34, 1191 (1999).
- [86] Y. Ishida, D. Sarma, K. Okazaki, J. Okabayashi, J. Hwang, H. Ott, A. Fujimori, G. Medvedkin, T. Ishibashi, and K. Sato, *Physical review letters* 91, 107202(2003).
- [87] S. Theodoropoulou, D. Papadimitriou, K. Anestou, C. Cobet, and N. Esser, *Semiconductor Science and Technology* 24, 015014 (2008).
- [88] T. Watanabe, H. Nakazawa, M. Matsui, H. Ohbo, and T. Nakada, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 49, 357 (1997).
- [89] T. Yamamoto, *Japanese journal of applied physics* 37, L1478 (1998).
- [90] T. Yamamoto, K. Fukuzaki, and S. Kohiki, *Applied surface science* 159, 345 (2000).7
- [91] J. Yao, C. N. Kline, H. Gu, M. Yan, and J. A. Aitken, *Journal of Solid State Chemistry* 182, 2579 (2009).
- [92] L. I. Koroleva and Zashchirinski \tilde{i} , .
- [93] M. Souilah, X. Rocquefelte, A. Lafond, C. Guillot-Deudon, J.-P. Morniroli, and J. Kessler, *Thin solid films* 517, 2145 (2009).
- [94] M. B. Rabeh, M. Kanzari, and B. Rezig, *Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials Volume 1*, 70 (2009).
- [95] M. B. Rabeh, N. Chaglabou, M. Kanzari, and B. Rezig, *Physics Procedia* 2, 745 (2009).
- [96] M. B. Rabeh, N. Chaglabou, and M. Kanzari, *Chalcogenide Letters* 6, 83 (2009).
- [97] M. Zribi and M. Kanzari, *Thin Solid Films* 519, 3865 (2011).

- [98] W.-J. Tsai, C.-H. Tsai, C.-H. Chang, J.-M. Ting, and R.-R. Wang, *Thin Solid Films* 519, 1712 (2010).
- [99] M. Zribi, M. Kanzari, and B. Rezig, *Materials Letters* 60, 98 (2006).
- [100] S. Chaki, *Acta Physica Polonica-Series A General Physics* 116, 221 (2009).
- [101] R. Scheer, I. Luck, M. Kanis, M. Matsui, T. Watanabe, and T. Yamamoto, *Thin Solid Films* 392, 1 (2001).
- [102] M. Johnson, S. Mirov, V. Fedorov, M. Zvanut, J. Harrison, V. Badikov, and G. Shevirnyaeva, *Optics communications* 233, 403 (2004).
- [103] A. Slobodskyy, D. Wang, T. Scherer, C. Kübel, Z. Zhang, E. Müller, D. Gerthsen, M. Powalla, and U. Lemmer, *Physical Review B* 82, 201105 (2010).
- [104] V. Koteski, S. Doka-Yamigno, J. Hofstetter, M. Rusu, H.-E. Mahnke, M. C. Lux-Steiner, T. Schedel-Niedrig, and E. Arushanov, *Physical Review B* 81, 245213 (2010).8
- [105] S. Mitaray, G. Kühn, B. Schumann, A. Tempel, W. Hörig, and H. Neumann, *Thin solid films* 135, 251 (1986).
- [106] M. Belhadj, A. Tadjer, B. Abbar, Z. Bousahla, B. Bouhaf, and H. Aourag, *physica status solidi (b)* 241, 2516 (2004).
- [107] G. D. Moon, S. Ko, Y. Xia, and U. Jeong, *Acs Nano* 4, 2307 (2010).
- [108] G. F. Goya and V. Sagredo, *Physical Review B* 64, 235208 (2001).
- [109] R. Scheer, I. Luck, M. Kanis, R. Kurps, and D. Krüger, *Thin solid films* 361, 468 (2000).
- [110] J. Shay and H. Kasper, *Physical Review Letters* 29, 1162 (1972).
- [111] A. Poplavnoi and Y. I. Polygalov, *Neorg Mater* 7, 1706 (1971).
- [112] H. Y. Lam, (1976).
- [113] K. Yoodee, J. C. Woolley, and V. Sa-Yakanit, *Physical Review B* 30, 5904 (1984).
- [114] E. O. Kane, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1, 249 (1957).
- [115] T. Oguchi, T. Hamajima, T. Kambara, and K. Gondaira, *Tokyo, Japan J. Appl. Phys* 19, 19 (1980).
- [116] M. Li, (2016).
- [117] T. Maeda and T. Wada, *Journal of Physics and Chemistry of solids* 66, 1924 (2005).
- [118] S.-H. Wei and S. Zhang, *Journal of Physics and Chemistry of solids* 66, 1994 (2005).
- [119] S. Chen, X. Gong, and S.-H. Wei, *Physical Review B* 75, 205209 (2007).
- [120] A. Abdellaoui, M. Ghaour, M. Bouslama, S. Benalia, A. Ouerdane, B. Abidri, and Y. Monteil, *Journal of Alloys and Compounds* 487, 206 (2009).9
- [121] U. Verma, P. Jensen, M. Sharma, and P. Singh, *Computational and Theoretical Chemistry* 975, 122 (2011).
- [122] A. H. Reshak and S. Auluck, *Solid state communications* 145, 571 (2008).
- [123] C. Parlak and R. Eryigit, *Physical Review B* 73, 245217 (2006).
- [124] A. Kopytov and A. Kosobutsky, *Physics of the Solid State* 51, 2115 (2009).
- [125] S. Laksari, A. Chahed, N. Abbouni, O. Benhelal, and B. Abbar, *Computational*

- materials science* 38, 223 (2006).
- [126] V. Kumar, A. Shrivastava, and V. Jha, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71, 1513 (2010).
- [127] Q.-B. Meng, C.-Y. Xiao, Z.-J. Wu, K.-a. Feng, Z.-D. Lin, and S.-Y. Zhang, *Solid state communications* 107, 369 (1998).
- [128] D. Xue, K. Betzler, and H. Hesse, *Physical Review B* 62, 13546 (2000).
- [129] J. Ja_e and A. Zunger, *Physical Review B* 30, 741 (1984).
- [130] J. L. Martins and A. Zunger, *Physical Review B* 32, 2689 (1985).
- [131] F. Chiker, Z. Kebbab, R. Miloua, and N. Benramdane, *Solid state communications* 151, 1568 (2011).
- [132] F. Chiker, B. Abbar, A. Tadjer, H. Aourag, and B. Khelifa, *Materials Science and Engineering: B* 98, 81 (2003).
- [133] Y. M. Basalaev, A. Gordienko, and A. Poplavnoi, *Russian physics journal* 48, 78 (2005).
- [134] R. John, in *Solid State Phenomena, Vol. 124 (Trans Tech Publ, 2007) pp. 57-60*.
- [135] J. R. Miller, L. Calcaterra, and G. Closs, *Journal of the American Chemical Society* 106, 3047 (1984).10
- [136] J. R. Miller, L. Calcaterra, and G. Closs, *Journal of the American Chemical Society* 106, 3047 (1984).
- [137] F. G. Fedele, B. Giaccio, R. Isaia, and G. Orsi, *Geophysical Monograph-American Geophysical Union* 139, 301 (2003).
- [138] J. Chan, S. Lany, and A. Zunger, *Physical review letters* 103, 016404 (2009).
- [139] X. Jiang and W. R. Lambrecht, *Physical Review B* 69, 035201 (2004).
- [140] A. Lavrentyev, B. Gabrelian, B. Kulagin, I. Y. Nikiforov, and O. Y. Khyzhun, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* 73, 1140 (2009).
- [141] X.-S. Jiang, S. MI, P.-J. Sun, Y. LU, and J.-Q. Liang, *Chinese Physics Letters* 26, 77102 (2009).
- [142] A. Baldereschi, F. Meloni, F. Aymerich, and G. Mula, *Solid State Communications* 21, 113 (1977).
- [143] A. Lavrentyev, B. Gabrelian, I. Y. Nikiforov, J. Rehr, and A. Ankudinov, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64, 1251 (2003).
- [144] T. Ouahrani, A. H. Reshak, R. Khenata, B. Amrani, M. Mebrouki, A. Otero-de-la Roza, and V. Luana, *Journal of Solid State Chemistry* 183, 46 (2010).
- [145] P. Singh, U. Verma, and P. Jensen, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 72,1414 (2011).
- [146] S. Nazir, N. Ikram, S. Siddiqi, Y. Saeed, A. Shaukat, and A. H. Reshak, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 14, 1 (2010).
- [147] S. Mishra and B. Ganguli, *Solid state communications* 151, 523 (2011).
- [148] Y. AyeB, T. Ouahrani, R. Khenata, A. H. Reshak, D. Rached, A. Bouhemadou, and R. Arrar, *Computational materials science* 50, 651 (2010).11
- [149] P. Mahadevan and A. Zunger, *Physical review letters* 88, 047205 (2002).

- [150] A. J. Freeman and Y.-J. Zhao, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64, 1453(2003).
- [151] I. Aguilera, P. Palacios, and P. Wahnón, *Thin Solid Films* 516, 7055 (2008).
- [152] P. Palacios, K. Sánchez, J. Conesa, J. Fernández, and P. Wahnón, *Thin Solid Films* 515, 6280 (2007).
- [153] A. Krivosheeva, V. Shaposhnikov, F. A. dâAvitaya, V. Borisenko, and J. Lazzari, *Journal of Physics: Condensed Matter* 21, 045507 (2009).
- [154] H. Yamamoto, R. Butera, Y. Gu, and D. H. Waldeck, *Langmuir* 15, 8640 (1999).
- [155] T. Yamamoto, K. Fukuzaki, and S. Kohiki, *Applied surface science* 159, 345 (2000).
- [156] H. Yi and H. Park, *Physica B: Condensed Matter* 359, 1466 (2005).
- [157] S. Lany and A. Zunger, *Physical review letters* 100, 016401 (2008).
- [158] Ç. Kılıç and A. Zunger, *Applied physics letters* 83, 2007 (2003).
- [159] S. Lany and A. Zunger, *Journal of Applied Physics* 100, 113725 (2006).
- [160] A. Zunger, *Applied Physics Letters* 83, 57 (2003).
- [161] S. Lany, Y.-J. Zhao, C. Persson, and A. Zunger, *Applied Physics Letters* 86, 042109 (2005).
- [162] T. OUAHRANI, (2011).
- [163] E. Mooser and W. Pearson, *The Journal of Chemical Physics* 26, 893 (1957).
- [164] T. Komleva, A. Plotnikov, and N. Skripnik, *Ukrainian Mathematical Journal* 60, 1540 (2008).12
- [165] T. OUAHRANI, (2011).
- [166] O. Brisson, *Elaboration et caractérisation de monocristaux de AgGaX₂ (X= S, Se) pour l'optique non-linéaire dans l'infrarouge. Approche par simulation numérique de l'hydrodynamique dans la phase fluide*, Ph.D. thesis (1995).
- [167] O. Brisson, *Elaboration et caractérisation de monocristaux de AgGaX₂ (X= S, Se) pour l'optique non-linéaire dans l'infrarouge. Approche par simulation numérique de l'hydrodynamique dans la phase fluide*, Ph.D. thesis (1996).
- [168] D. Chemla, *Physical Review B* 12, 3275 (1975).
- [169] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and e. D. Ferrand, *science* 287, 1019 (2000).
- [170] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and e. D. Ferrand, *science* 287, 1019 (2000).
- [171] S. Y. Sarkisov and S. Picozzi, *Journal of Physics: Condensed Matter* 19, 016210(2006).

CHAPITRE II

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

2.1 Introduction

La physique de la matière condensée et les sciences des matériaux sont intimement liées à la compréhension et à l'exploitation des systèmes d'électrons et de noyaux en interaction. En principe, toutes les propriétés des matériaux peuvent être répertoriées si l'on dispose d'outils de calcul efficaces pour la résolution de ce problème de mécanique quantique. En fait, la connaissance des propriétés électroniques permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques structurales, mécaniques, électroniques, vibrationnelles, thermiques et optiques...ect.

Cependant, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à corps multiples en fortes interactions, ce qui fait que la résolution directe de l'équation de Schrödinger est impossible. Ainsi, selon l'expression employée par P.A.M. Dirac en 1929 [1], « tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation les plus précises possible ». Il existe différentes méthodes théoriques ont été proposer pour traiter ce problème, Citons dans ce travail de thèse sont issues principalement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) qui s'appuie sur les lois de la mécanique quantique. Ces lois sont regroupées sous l'appellation de Premiers Principes de la physique, d'où le nom *ab initio* donné au calcul reposant sur ces principes. L'une des premières méthodes de calcul de structure électronique a été dérivée à la fin des années 30 par Hartree et Fock. D'abord Hartree considéra les électrons indépendants les uns des autres dans un potentiel central dû aux autres électrons et au noyau [2], puis Fock introduisit le principe d'exclusion de Pauli en mettant les fonctions d'ondes sous la forme d'un déterminant de Slater [3]. Sans rentrer dans le détail de la méthode d'Hartree-Fock notons que cette méthode peut être affinée en écrivant la fonction d'onde comme une somme de déterminants de Slater (méthode appelée configuration d'interaction). Le système devient alors rapidement très lourd à calculer. L'idée introduite par Thomas [4] et Fermi [5] en 1927, puis améliorée par Dirac [6] en 1930, fut d'approcher l'équation de Schrödinger en remplaçant la fonction d'onde du système (fonction à N variables, N étant le nombre de particules) par sa densité (fonction à une seule variable). Cette approche est plus facile à calculer mais s'est révélée moins précise que la méthode d'Hartree-Fock. Cependant en 1964 Hohenberg et Kohn [7] ont tout d'abord démontré (par le

théorème qui porte leurs noms) que la densité est suffisante pour décrire l'état fondamental d'un système électronique. Puis en 1965 Kohn et Sham [8] ont mis en place une méthode pour calculer cette densité, la théorie de la fonctionnelle de la densité est alors établie sur le plan théorique et sur le plan pratique. Cette méthode est devenue l'une des méthodes les plus populaires du traitement de l'interaction atomes-électrons dans la matière condensée, notamment grâce aux efforts effectués dans les années 80 pour l'amélioration de la fonctionnelle de la densité.

2.2 Equation de Schrödinger (l'équation à plusieurs corps)

La description quantique non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte (l'équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce problème à plusieurs corps en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions l'équation de Schrödinger suivante :

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

où H est l'opérateur hamiltonien, E représentant l'énergie totale du système.

$$H_T = T_n + T_e + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{II.2})$$

Dans laquelle les termes T_n , T_e , V_{n-e} , V_{e-e} et V_{n-n} correspondent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités S.I :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^M \frac{\nabla^2}{M_n} : \text{Énergie cinétique des } N \text{ noyaux de masse } M_n$$

$$T_e = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla^2}{m_e} : \text{Énergie cinétique des } M \text{ électrons de masse } m_e$$

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_j|} : \text{Interaction coulombienne attractive noyau-électron}$$

$V_{e-e} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i=1 \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: Interaction coulombienne répulsive électron –
électron

$V_{n-n} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^M \frac{e^2 Z_I Z_j}{|\vec{R}_I - \vec{R}_j|}$: Interaction coulombienne répulsive noyau –
noyau

Soit :

$$H_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_I}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_I}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \frac{e^2 Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_I Z_j}{|\vec{R}_I - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.3})$$

Dans le présent chapitre, les effets relativistes seront négligés et par conséquent l'équation de Dirac ne sera pas présentée. Dans les calculs de premiers principes, la quantité primordiale est l'énergie de l'état électronique fondamental pour un arrangement de géométrie donnée. Si nous pouvons obtenir une énergie totale de façon précise, alors d'autres propriétés pourront en être déduites. La difficulté dans un calcul de premiers principes réside dans la forte interaction interélectronique. Le déplacement d'un électron est corrélé à celui des autres électrons du système et pour cette raison, la fonction d'onde de l'état fondamental vrai ne pourra pas être exprimée comme un produit de fonctions d'onde d'électrons individuels. Cette dépendance de la fonction d'onde du système vis-à-vis des coordonnées de tous les électrons est à ce point complexe que seul le cas de l'atome d'hydrogène peut être traité de manière exacte. Au cours de ce chapitre, nous allons discuter des différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. Ces approximations communes aux deux méthodes HF et DFT sont les suivantes. L'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) consiste en la séparation des mouvements nucléaires et électroniques. L'équivalence entre un système de particules en interaction et un système de particules indépendantes amène à faire l'approximation "orbitale", de Hartree-Fock qui se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spinorbitales monoélectroniques, alors qu'en DFT c'est la densité électronique du

système qui est exprimée comme une somme des densités associées à chaque particule.

2.3 Approximation de Born-Oppenheimer

La résolution de l'équation (II-3) pose un problème à N particules et pour le traiter d'une manière rigoureuse on devrait utiliser l'approximation de Born Oppenheimer qui consiste à séparer le mouvement nucléaire du mouvement électronique [9] et puisque nous sommes dans le domaine : physique des matériaux alors on devrait étudier le mouvement électronique des électrons en négligeant l'énergie cinétique des noyaux et en considérant l'énergie potentielle noyau-noyau comme constante. Avec ce nouveau concept en réécrivant notre fonction d'onde comme :

$$\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) = \psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \psi_N(\vec{R}_I) \quad (\text{II.4})$$

L'équation de Schrödinger deviendrait :

$$H\psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \psi_N(\vec{R}_I) = E\psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \psi_N(\vec{R}_I) \quad (\text{II.5})$$

$$(T_n + T_e + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n})\psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \psi_N(\vec{R}_I) = \psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \psi_N(\vec{R}_I) \quad (\text{II.6})$$

$$\begin{aligned} &\psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i)(T_n + V_{n-n})\psi_N(\vec{R}_I) + \psi_N(\vec{R}_I)(T_e + V_{e-e})\psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i) + \\ &(V_{n-e})\psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \psi_N(\vec{R}_I) = E\psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \psi_N(\vec{R}_I) \end{aligned} \quad (\text{II.7})$$

On multiplie l'équation (II.7) par $\frac{1}{\psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \psi_N(\vec{R}_I)}$

On obtient :

$$\frac{(T_n + V_{n-n})\psi_N(\vec{R}_I)}{\psi_N(\vec{R}_I)} + \frac{(T_e + V_{e-e})\psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i)}{\psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i)} + V_{n-e} \quad (\text{II.8})$$

On suppose que le noyau soit dans son état fondamental, notre fonction d'onde totale se restreint à la fonction électronique et l'équation (II.8) se simplifie à :

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{II.9})$$

$$V_{n-n} = V_{ext} = C^{ste} \quad (\text{II.10})$$

Soit :

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \left(+ \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_I Z_j}{|\vec{R}_I - \vec{r}_j|} = C^{ste} \right) \quad (\text{II.11})$$

On obtient l'équation de Schrödinger électronique sous la forme :

$$(T_e + V_{e-e} + V_{n-e})\psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = (E - V_{n-n})\psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad (\text{II.12})$$

$(E - V_{n-n}) = E'$: est appelé l'énergie translater

Le terme d'énergie cinétique nucléaire, indépendant des électrons, s'annule ($T_n = 0$), la corrélation dans l'énergie potentielle attractive électron-noyau est éliminée et le terme d'énergie potentielle de répulsion noyau-noyau devient une constante évaluée simplement pour une géométrie, déterminée. Les parties non constante de l'hamiltonien issues de cette double approximation de Born-Oppenheimer sont ainsi l'énergie cinétique du gaz d'électrons, l'énergie potentielle due aux interactions électron-électron et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel désormais externe des noyaux. L'hamiltonien n'est de ce fait constitué que par des contributions de type électronique (mono-électronique : T_e , V_{n-e} et bi-électronique : V_{e-e}). En dehors du nombre d'électrons propre au système, ces parties peuvent être considérées comme étant universelles. L'information spécifique au système, nature des noyaux et dispositions atomiques, est contenue entièrement dans $V_{ext} \propto V_{n-n}$. Dans la majeure partie des systèmes, cette approximation correspond à une simplification raisonnable étant donné que les termes négligés sont de l'ordre du rapport entre la masse électronique effective et la masse ionique, m_e/M_n et sont par conséquent inférieurs à 10^{-4} [10]. Cet ordre de grandeur est plus faible que les erreurs commises généralement à partir des autres approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger précédente.

2.4 Méthode de Hartree-Fock

Cette approximation est très importante car elle est à la base de presque toutes les méthodes *ab initio* (basées sur la fonction d'onde). Il n'existe de solutions exactes à l'équation (II.1) que pour des systèmes triviaux tel que l'atome d'hydrogène. Ceci est lié à la complexité intrinsèque des systèmes poly électroniques et notamment à la présence de termes de répulsion coulombienne "termes de la forme $(\frac{1}{r_{ij}})$ " qui couplent le mouvement des électrons entre eux. Afin de contourner cette difficulté, une première approximation consiste à ramener le problème à une seule particule se déplaçant au sein d'un potentiel moyen causé par la présence de ses autres partenaires. La répulsion électron-électron se voit donc incluse comme un effet moyen. Cette approximation est nommée principe du champ moyen. La méthode Hartree-Fock (HF) tire avantage de cette simplification en l'appliquant aux électrons d'une molécule.

En prévision de tenir compte du principe d'antisymétrie imposant à la fonction d'onde ψ de changer de signe au cours de la permutation de deux électrons, une bonne approximation de celle-ci est obtenue sous la forme d'un déterminant de Slater [11]. Ce déterminant est constitué de fonctions monoélectroniques nommées spin-orbitales et s'applique aux systèmes à couches dites "fermées" correspondant au cas où tous les électrons sont appariés. Chaque spin-orbitale est le produit d'une fonction d'espace φ_i (orbitale) dépendant des coordonnées spatiales de l'électron et d'une fonction de spin pouvant prendre deux valeurs opposées : $\alpha(S) = 1/2$ et $\beta(S) = (-1/2)$. La densité de spin étant nulle pour un système à couches fermées, le système est ainsi symétrique par rapport à ces deux valeurs ce qui rend possible la description d'une paire d'électrons en fonction d'une même orbitale φ_i .

De cette manière, le déterminant polyélectronique associé au système à N électrons est constitué de $N/2$ orbitales $\{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N/2}\}$ sachant que deux spin-orbitales du déterminant comportant la même fonction spatiale possèdent des fonctions de spins différentes. Ceci permet donc de vérifier le principe de Pauli [12] qui postule que deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace.

La fonction d'onde polyélectronique s'écrit donc :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1)\Psi_1(2) \dots \dots \Psi_1(n) \\ \cdot \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\ \cdot \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\ \cdot \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\ \Psi_n(1) \dots \quad \cdot \quad \dots \quad \Psi_n(n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.13})$$

Le formalisme basé sur une telle fonction d'onde Ψ est appelé Hartree-Fock Restreint [13,14]. Le modèle HF fournit un point de départ, soit pour faire des approximations supplémentaires comme dans le cas des méthodes semi-empiriques, soit pour ajouter des déterminants supplémentaires générant des solutions qui convergent vers une solution aussi proche que possible de la solution exacte de l'équation de Schrödinger électronique. La théorie Hartree-Fock utilise le principe variationnel [15] permettant d'affirmer que, pour l'état fondamental, la valeur de l'énergie associée à n'importe quelle fonction d'onde normalisée et antisymétrique Ψ sera toujours supérieure ou égale à l'énergie associée à la fonction d'onde exacte Ψ_0 d'où $\langle \Psi | H | \Psi \rangle \geq E_0$, E_0 représentant la plus basse valeur propre associée à la fonction propre exacte.

Pour un système non dégénéré, l'égalité n'est atteinte que lorsque Ψ est identique à Ψ_0 . L'énergie de la fonction d'onde exacte peut ainsi servir de borne limite inférieure à l'énergie calculée pour n'importe quelle autre fonction d'onde antisymétrique normalisée. Ainsi, le déterminant de Slater optimal est obtenu en cherchant le minimum énergétique et en minimisant le terme $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$.

A partir de la fonction d'onde définie en (II.13), on aboutit pour les orbitales à des équations monoélectroniques de la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} f(1)\phi_i(1) = \phi_i \epsilon_i(1) \\ f(1) = h(1) + V_{eff} = h(1) + \sum_a^{N/2} 2j_a(1) - K_a(1) \end{array} \right\} \quad (\text{II.14})$$

L'index 1 renvoie à la position d'un électron et insiste sur le caractère monoélectronique des différents opérateurs. Le terme V_{eff} représente le potentiel moyen dans lequel se déplacent les électrons. Il est constitué d'une somme d'opérateurs de Coulomb J_a et d'échange K_a définis comme suit :

$$\begin{cases} j_a(1) = \int_2^N \varphi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_a(2) dr_2 \\ k_a(1)\varphi_i(1) = \left[\int_2^N \varphi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(2) dr_2 \right] \varphi_a(1) \end{cases} \quad (\text{II.15})$$

L'opérateur de Coulomb $j_a(i)$ a représente le potentiel lié à la distribution de charge moyenne des électrons. L'opérateur d'échange $K_a(i)$, le paramètre a n'a pas d'interprétation physique au sens classique du terme mais il est présent car les particules élémentaires, telles que les électrons, ne sont pas discernables. De plus, une partie importante de l'opérateur d'échange sera une correction à l'erreur d'auto-interaction présente dans le terme de Coulomb.

Il sera donc possible d'écrire l'expression de l'énergie électronique en fonction de h, J et K :

$$E^{RHF} = \langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{HF} \rangle = 2 \sum_{i=1}^{N/2} h_{ii} + \int_{i,j}^{N/2} (2j_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{II.16})$$

Les équations de Hartree-Fock ((II.16)) sont trop complexes pour permettre une résolution directe par des techniques d'analyse numérique. Il est donc nécessaire d'effectuer une transformation supplémentaire qui sera plus adaptée. Pour ce faire, une nouvelle approximation consiste à exprimer les orbitales moléculaires (OM) comme des combinaisons linéaires de jeux prédéfinis de fonctions monoélectroniques $\{ \chi_\mu \}$: c'est l'approximation LCAO de l'anglais *Linear Combination of Atomic Orbitals*. Ces fonctions de base sont en général centrées sur les noyaux des différents atomes de la molécule. Ainsi, les orbitales peuvent s'écrire sous la forme :

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \cdot \chi_\mu \quad i=1,2,\dots,K \quad (\text{II.17})$$

Le calcul des OM se ramène donc à la détermination des coefficients $C_{\mu i}$. Le

déterminant de Slater, solution de l'équation à N électrons, est construit à partir des $N/2$ orbitales de plus basses énergies.

A partir de l'équation précédente, il est possible de réécrire l'égalité (II.14) sous la forme :

$$\sum_V C_{vi} \int \chi_\mu^*(1) f(1) \chi_v(1) dr_1 = \varepsilon_i \sum_V C_{vi} \int \chi_\mu^*(1) \chi_v(1) dr_1 \quad (\text{II.18})$$

On aboutit ainsi aux équations de Roothaan et Hall [13,14] qui s'écrivent comme suit :

$$\sum_{\nu=1}^K (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i D_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0 \quad \mu=1,2,\dots,K \quad (\text{II.19})$$

Avec comme définition de $F_{\mu\nu}$ et $S_{\mu\nu}$:

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(1) f(1) \chi_{\nu}(1) dr_1 \\ S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\nu}(1) dr_1 \end{array} \right\} \quad (\text{II.20})$$

La forme matricielle de l'expression (I.20) devient donc :

$$FC = SC\varepsilon \quad (\text{II.21})$$

où chaque élément est une matrice : 0.

- ε est une matrice diagonale des énergies orbitales : chacun de ces éléments ε_i représente l'énergie orbitale d'un électron de l'OM φ_i .
- F est la matrice de Fock représentant l'effet moyen du champ créé par tous les électrons sur chaque orbitale.
- S est la matrice recouvrement représentant le recouvrement entre chaque orbitale.
- C est la matrice constituée des coefficients des orbitales moléculaires sur les fonctions de base.

Etant donné que la matrice de Fock F dépend des coefficients de la matrice C , l'équation (II.21) n'est pas linéaire et doit être résolue de manière itérative à l'aide de la procédure nommée champ auto-cohérent ou Méthode SCF de l'anglais *Self-Consistent Field*. Lors que cette procédure converge, l'énergie est à son minimum et les orbitales génèrent un champ produisant les mêmes orbitales d'où le nom de la technique. Les solutions produisent un ensemble d'orbitales qui sont, soit occupées, soient vides et le nombre total d'orbitales est égal au nombre de fonctions de base utilisées.

La méthode HF possède deux variantes : l'approche Hartree-Fock restreint ou RHF de l'anglais *Restricted Hartee-Fock* et l'approche Hartree-Fock non restreint ou UHF de l'anglais *Unrestricted Hartee-Fock* [16-17]. Le premier formalisme qui concerne les systèmes à couches dites "fermées" contraint les spin-orbitales appariées de spins différents à avoir la même partie spatiale. Le second formalisme concerne les

systèmes à couches dites « ouvertes » et consiste à traiter indépendamment les orbitales de spin α et β . Cette approche est plus coûteuse en temps de calcul car elle double le nombre d'intégrales à calculer, les orbitales n'étant plus doublement occupées.

Il faut également remarquer que, dans le cadre de la méthode HF, les électrons sont considérés comme indépendants les uns des autres et se déplacent chacun dans un potentiel moyen créé par l'ensemble des noyaux et des autres électrons. Il n'y a donc pas d'interaction instantanée électron-électron d'où le développement de certaines méthodes pour tenter de remédier à ce problème de manque de corrélation.

2.5 Fonctions de base

On considère ici des calculs en couche fermée, i.e., nos états moléculaires ont des nombres d'électrons pairs et tous nos électrons sont appariés de sorte que les orbitales spatiales soient doublement occupées. On peut alors montrer que l'on peut éliminer le spin. Une base dans un espace vectoriel est un jeu de vecteurs (les fonctions de bases) linéairement indépendants permettant d'engendrer tous les vecteurs de l'espace vectoriel considéré. Les fonctions d'onde qui décrivent les molécules sont des vecteurs d'un espace vectoriel infini et complexe. Une base adaptée à cet espace vectoriel devrait contenir une infinité de fonctions de base, cependant cela est impossible à réaliser du point de vue numérique. Le choix de ces fonctions est issu d'un compromis entre la qualité des résultats et la rapidité des calculs. Il y a quatre types de fonctions de base (également nommées orbitales atomiques) communément utilisées pour le calcul de structure électronique :

- Les orbitales de type Slater ou STO de l'anglais *Slater Type Orbitals* [18]
- Les orbitales de type Gaussienne ou GTO de l'anglais *Gaussian Type Orbitals* [19]
- Les fonctions de base numérique
- Les ondes planes

Les orbitales moléculaires (φ_i) sont en fait exprimées comme des combinaisons linéaires d'un nombre fini (Q) de fonctions mono électroniques (χ_r) appelées fonctions de base :

$$\varphi_i = \sum_{r=1}^Q C_{ir} \chi_r \quad (\text{II.22})$$

Lorsque les fonctions de base sont des orbitales atomiques des atomes constituant la molécule, l'équation (II.22) est appelée une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [20, 21]. On suppose que les atomes gardent en partie leur identité au sein d'une molécule. Au sens strictement mathématique, de nombreux types de fonctions mathématiques peuvent être choisis pour (χ_r) . En pratique, deux types de fonctions sont communément employées. Les fonctions de type Slater sont caractérisées par une discontinuité à l'origine qui donnent une densité électronique correcte. Ces fonctions en coordonnées sphériques, sont de la forme :

$$\chi_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} \exp\{-\xi r\} \quad (\text{II.23})$$

où N est un facteur de normalisation, ξ est l'exposant orbitalaire, n , l , m sont les nombres quantiques principal orbital et magnétique et $Y_{l,m}$ est une fonction harmonique sphérique, et r le vecteur position de l'électron en prenant comme origine la position du noyau usuelle. Il est à noter qu'une STO ne possède pas de nœuds radiaux comme on pourrait s'y attendre pour la description d'une orbitale atomique. Ces nœuds seront donc introduits par le biais de combinaisons linéaires de STO. Ces fonctions présentent une décroissance correcte, de type exponentielle avec r et ont un bon comportement près du noyau : elles présentent des effets de pointe traduisant une annulation de leur dérivée à l'origine.

Les orbitales de type Gaussienne sont utiles pour la simplification du calcul des intégrales

Biélectroniques, les fonctions gaussiennes peuvent être formulées comme suit :

$$\chi_{\mu}(r - R_A) = P(r - R_A) \sum_p d_{p\mu} g_p(\alpha_{p\mu}, |r - R_A|) \quad (\text{II.24})$$

Où g_p et $P(r)_p$ sont définies par :

$$\left\{ \begin{array}{l} g_p(\alpha, r) = \exp(-\alpha \cdot r^2) \\ P(r) = C \cdot x^n \cdot y^m \cdot z^l \end{array} \right\} \quad (\text{II.25})$$

Chaque fonction est centrée sur un atome défini par sa position R_A . Elle possède une certaine ressemblance avec les orbitaux atomiques correspondants aux solutions des équations HF pour les atomes isolés. La partie angulaire $P(r)$ de la fonction est constituée d'un polynôme de degré variable. En fonction du degré de ce polynôme (0, 1, 2, etc.), il sera possible de définir des gaussiennes de type s , p , d , etc. La partie radiale de la fonction est définie, pour sa part, comme une combinaison linéaire de gaussiennes primitives, g_p . Les différents paramètres nécessaires à l'expression des GTO (les coefficients et exposants du polynôme, les coefficients $d_{p\mu}$ et les exposants $\alpha_{p\mu}$ de la contraction) sont fixés et définissent la base de travail.

Les fonctions de Slater décrivent de manière plus correcte le comportement des orbitales moléculaires (φ_i) que les fonctions gaussiennes. Ainsi, moins de fonctions de Slater sont nécessaires dans le développement (φ_i) (équation II.13) pour des résultats comparables.

Cependant, la meilleure efficacité numérique est obtenue lorsque les fonctions mono électroniques sont des fonctions gaussiennes. En effet, l'évaluation des intégrales biélectroniques à quatre centres est très difficile et longue si on utilise des fonctions de Slater. Au contraire, ces intégrales deviennent relativement faciles à calculer en base gaussienne car le produit de deux fonctions gaussiennes centrées en deux points différents est une nouvelle fonction gaussienne centrée en un nouveau point. Les bases qualifiées de minimales comportent un nombre de fonctions suffisant pour décrire tous les électrons d'un atome. De manière générale, les primitives à petit exposant // qui sont diffuses // ne sont pas contractées tandis que les autres sont réparties dans des contractions, initialement groupées pour reproduire les STO [22].

On peut ainsi définir les bases suivantes :

- La base single ξ ou SZ dans le cas d'une seule contraction
- La base double ξ ou DZ dans le cas de 2 contractions
- La base triple ξ ou TZ dans le cas de 3 contractions
- etc....

Par exemple, une base DZ est construite en doublant le nombre de fonctions de base minimale pour décrire la fonction d'onde avec plus de souplesse et de précision.

On peut également privilégier les orbitales de valence avec des bases Split-Valence – SV – qui sont construites en augmentant uniquement le nombre de fonctions de la

couche de valence et en ne conservant qu'une seule fonction de chaque type de symétrie pour les niveaux de cœur.

Au final, l'ajout de fonctions de polarisation permettra d'accroître la qualité des résultats; ces fonctions décrivant la distorsion du nuage électronique par rapport à la symétrie sphérique de l'atome.

A partir de là, les bases dites de Pople [23,24] sont de type Split Valence et définies par :

- n-ijG pour les bases DZ (pour la valence),
- n-ijkG pour les bases TZ (pour la valence), où n est le nombre de primitives pour les orbitales internes et i, j, k sont les nombres de primitives pour les orbitales de valence. L'adjonction de fonction de polarisation amènera à une notation du type n-ijG**.

Tableau 2-1: présente de déférent de Bases STO : fonctions de Salter ; GTO : fonctions gaussiennes.

Nom	Définition	Type e fonction
6-31G* 1[25]	double ξ	GTO
6-311G(2d) [25]	plus une fonction de polarisation sur les atomes lourds triple ξ plus 2 fonctions d de polarisation sur les atomes lourds	GTO
cc-pVTZ [26]	triple ξ adaptée à la corrélation	GTO
Aug-cc-pVTZ [26]	triple ξ adaptée à la corrélation plus une fonction diffuse correspondant à chaque type de fonction utilisée	GTO
SDD [27] Seijo [28] II [29, 30]	base et potentiel associé base et potentiel AIMP associé 6-31G* pour les atomes des 3 premières périodes pour le reste base double ξ de Hay et Wadt et pseudo potentiel petite cœur associé	GTO GTO GTO
TZ2P [31]	triple ξ	STO
QZ4P [31]	plus 2 fonctions de polarisation quadruple ξ plus 1 fonction de polarisation	STO

2.6 Formulation de la Corrélation Electronique

Une fonction d'onde représentée par un seul déterminant de Slater ne sera jamais égale à la fonction d'onde exacte. Cela signifie donc que la quantité E_{HF} est nécessairement supérieure à l'énergie exacte de l'état fondamental. En effet, la théorie Hartree-Fock ne tient pas compte de tous les effets de corrélation entre les mouvements des électrons au sein d'un système moléculaire. La corrélation entre deux électrons de spins parallèles (dite de Fermi) est en partie décrite dans les méthodes Hartree-Fock. Outre cette corrélation de Fermi, il existe, par ailleurs, la corrélation de Coulomb due à la répulsion électrostatique entre les électrons.

La différence entre les résultats obtenus en HF et ceux issus de la solution exacte de l'équation de Schrödinger est appelée énergie de corrélation, définie par :

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF} < 0 \quad (\text{II.26})$$

E_{corr} est une mesure de l'erreur introduite par l'approximation HF et elle est principalement due à la répulsion quasi instantanée des électrons dont ne tient pas compte le potentiel effectif HF, V_{eff} . Dans un schéma de ce type, on peut considérer que les électrons sont souvent proches les uns des autres car l'interaction électrostatique n'est traitée que par des termes moyennés. Le terme de répulsion inter électronique est donc trop grand et l'énergie E_{HF} est plus grande que l'énergie exacte E_0 .

Cet écart pouvant être d'une grande importance, il est nécessaire de pouvoir le prendre en compte pour le calculs des propriétés d'un système moléculaire – contenant, en particulier, des ions métalliques - et de pouvoir l'intégrer au sein d'un calcul de structure électronique.

Avant de présenter les différentes approches permettant de tenir compte de ces effets de corrélation électronique, il est utile d'introduire les concepts de corrélation dynamique et de corrélation statique.

Le terme de corrélation dynamique est employé pour évoquer la répulsion entre deux électrons lors de leurs déplacements respectifs. Le terme de corrélation statique est quant à lui relié à l'existence de déterminants de Slater dégénérés en énergie. Cet effet est présent lorsque l'état fondamental d'un système électronique ne peut être décrit par un seul déterminant de Slater, cas rencontré par exemple lors de la séparation dans

l'espace d'une paire d'électrons, notamment lors de processus dissociatifs entre deux atomes. Un exemple typique en est la dissociation de la molécule de H_2 .

2.7 Les Méthodes Post-Hartree-Fock

Ces méthodes permettent de traiter les effets de corrélation qui ne sont pas pris en compte dans une approche de type HF . Elles se partagent en deux catégories : les méthodes perturbatives et les méthodes multi-configurationnelles. Selon la méthode, une partie plus ou moins grande de la corrélation pourra être atteinte. Ces méthodes font appel à une fonction d'onde corrélée, solution du problème à N électrons, qui est décrite sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater.

La méthode Post-HF la plus économique est la théorie perturbative de Møller-Plesset au second ordre (MP2). Cette méthode peut-être également utilisée à des ordres supérieurs (MP3, MP4, etc.) qui requièrent davantage de ressources informatiques. Il n'est, par ailleurs, pas possible d'affirmer que les résultats soient améliorés avec l'augmentation de l'ordre de la perturbation. Parmi les méthodes multi-configurationnelles, nous pouvons citer la méthode d'Interaction de Configurations ou CI de l'anglais *Configuration Interaction* en anglais et MCSCF de l'anglais *Multi-Configuration Self-Consistent Field*.

2.7.1 La Méthode Perturbative Møller-Plesset

En mécanique quantique, les méthodes perturbatives sont utilisées pour inclure des corrections à des solutions déjà connues pour le système. Ces méthodes sont soutenues par la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger, ou Many-body Perturbation Theory (MBPT). Dans ce cadre, on peut définir un opérateur hamiltonien constitué de deux parties : un hamiltonien de référence ou d'ordre 0, H_0 , et une perturbation λV plus faible que H_0

$$\begin{cases} H = H_0 + \lambda V \\ H_0 \Psi_i = E_i^0 \Psi_i \end{cases} \quad i = 1, 2, \dots, \infty \quad (\text{II.27})$$

Les énergies E_i^0 sont les solutions, choisies orthogonales ou non, de l'hamiltonien non perturbé pour une base complète ; λ est un paramètre déterminant la taille de la perturbation.

Dans les méthodes perturbatives dites Moller-Plesset (MP) [32], l'hamiltonien de référence H_0 est une somme d'opérateurs de Fock monoélectroniques et la corrélation électronique est introduite par perturbation. La fonction d'onde à l'ordre 0 est le déterminant Hartree-Fock et l'énergie d'ordre 0 est la somme des énergies des orbitales moléculaires (cf. équation 1.28). La correction sur l'énergie au premier ordre est la moyenne de l'opérateur de perturbation dans la fonction d'onde d'ordre 0, et l'énergie totale au premier ordre est exactement l'énergie Hartree-Fock (cf. équation II.29) :

$$E_{MP0} = E_0^{(0)} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (\text{II.28})$$

$$E_{MP1} = E_{MP0} + E_0^{(1)} = E_{HF} \quad (\text{II.29})$$

La prise en compte de l'énergie de corrélation commence donc au deuxième ordre de perturbation. L'énergie totale corrigée à l'ordre deux est donnée par :

$$E_0 = 2 \sum_i^{N/2} h_{ii} + \sum_{i,j}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{i,j}^{N/2} \sum_{r,s}^{N/2} \frac{2\langle ir|js\rangle\langle ri|sj\rangle - \langle ir|js\rangle\langle rj|si\rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \quad (\text{II.30})$$

Les trois termes constitutifs de l'équation (II.30) sont respectivement les corrections d'ordre 0, d'ordre 1 et d'ordre 2. Les indices i et j concernent les orbitales occupées et les indices r et s correspondent aux orbitales virtuelles dans Ψ_{HF} .

de façon générale la correction à l'énergie d'ordre i est notée $E_0^{(i)}$ et l'énergie totale de l'ordre n , E_{MPn} , est de la forme :

$$E_{MPn} = E_{HF} + \sum_{i=2}^n E_0^{(i)} \quad (\text{II.31})$$

En pratique, seuls les ordres de perturbation les plus bas sont accessibles. Il est souvent observé que les résultats Hartree-Fock et MP2 sont très différents, les résultats MP3 se rapprochent des résultats HF alors que les résultats MP4 s'en

éloignent à nouveau [33]. Un calcul MP4 commence à être très lourd. Le choix d'une fonction d'onde multi référentielle au lieu de la fonction d'onde Hartree-Fock amène à la généralisation de la théorie de Moller-Plesset [34] au cas multi référentielle. Cependant, le choix de l'opérateur d'ordre 0, H_0 , est plus ardu. Une des méthodes les plus connues de ce type est la méthode CASPT2 de Roos et al. [34] qui implique une fonction d'onde de référence de type CASSCF.

Les principales limitations pour les méthodes perturbatives sont que la convergence du développement perturbatif ne soit pas démontrée, que ces méthodes ne soient pas variationnelles. De plus, leur niveau d'exactitude est tributaire de la fonction d'onde d'ordre 0. Celle-ci doit être une approximation raisonnable de la fonction d'onde réelle pour garantir à l'opérateur de perturbation d'être suffisamment petit devant l'opérateur d'ordre 0. Cependant à tout ordre de perturbation les méthodes MPn satisfont à la propriété de cohérence de taille, mais ne prennent en compte que la corrélation dynamique et qu'il faut faire appel à des méthodes multi-configurationnelles afin d'inclure la corrélation statique.

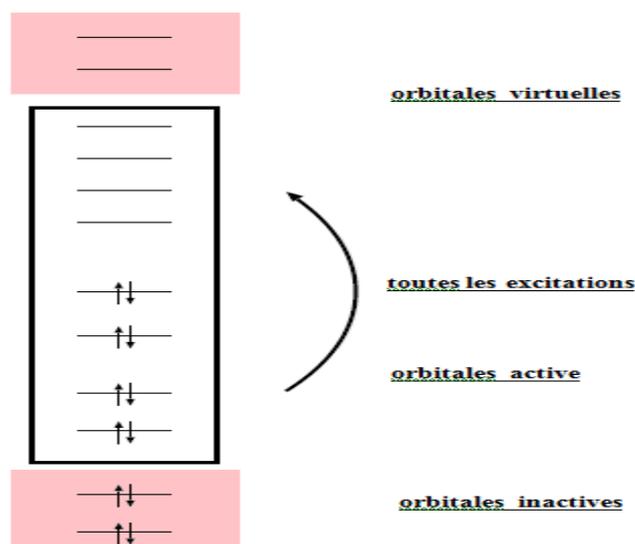


Figure 2-1: Représentation schématique d'un espace CASSCF.

2.7.2 Les Méthodes Multi-Configurationnelles

La méthode Hartree-Fock détermine, pour une base donnée, une fonction d'onde monodéterminante. Pour améliorer le résultat HF , il est possible d'utiliser une

fonction d'onde contenant plusieurs déterminants. Les méthodes multi-configurationnelles utilisent donc la fonction d'onde HF comme point de départ.

La forme générale de la fonction d'onde multi-configurationnelle est :

$$\Psi = \Psi_0 + \sum_{i \neq 0} a_i \Psi_i \quad (\text{II.32})$$

Où a_0 est en général proche de 1.

Ces méthodes diffèrent dans leur manière de calculer les coefficients a_i qui pondèrent les Ψ_0 , a_0 étant déterminé par les conditions de normalisation.

2.8 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle densité aurait suscité peu de curiosité de nos jours, si ce n'est dans le cadre du théorème établi par Kohn et Sham [35], qui l'a rendue utile par des approximations sur les fonctionnelles de l'état fondamental afin de décrire les systèmes réels à plusieurs électrons. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas [36] et Fermi [37] en 1927. Bien que leur approximation ne soit pas suffisamment appropriée pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière dont la DFT fonctionne. Alors que les méthodes Hartree-Fock [38,39] conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde (Ψ), pour les méthodes DFT l'énergie est une Fonctionnelle de la densité électronique du système (ρ). En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique avec les travaux de Thomas [36] et Fermi [37] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable ρ définie dans l'espace physique R^3 , au lieu de le faire dans l'espace de configuration à $3N$ variables, dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock). Toutefois cette possibilité de se soustraire au problème à N corps par l'usage de la densité électronique s'effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité.

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité a été considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes Post HF. Initialement conçue et appliquée aux

problèmes de l'état solide, plusieurs raisons ont contribué à sa popularité quant aux applications chimiques :

- Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique.
- La méthode peut-être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.
- Les ressources informatiques requises sont moins importantes que pour les calculs de type Post HF, rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grandes tailles.
- L'aspect monodéterminant permet une interprétation « chimique » de la fonction d'onde issue de ce type de formalisme.

Avant d'aborder les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il nous paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie, la densité électronique (ρ).

2.8.1 La Densité Electronique

Lors du précédent chapitre, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle [40], par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent.

La densité électronique (ρ) est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\begin{cases} \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

(ρ) représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire dt défini par r . Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable.

Finalement, on peut remarquer que (ρ) semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que Ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique. L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux théorèmes.

○ **Premier théorème de Hohenberg-Kohn**

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'hamiltonien H_{el} , l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle $E[\Psi]$. Pour un système à N électrons, le potentiel externe $V_{ext}(r)$ fixe complètement l'hamiltonien H_{el} . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons N du système ainsi que le potentiel externe, nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental.

Le potentiel extérieur reflète donc parfaitement les différentes caractéristiques d'un composé.

Qu'en est-il maintenant si nous considérons le point de vue électronique ? Il existe deux façons d'envisager un système atomique, ou bien à travers les noyaux via le potentiel extérieur, ou bien à travers son nuage électronique via la densité électronique. Il apparaît très clairement une étroite relation entre ces deux quantités, l'une semblant être l'image de l'autre.

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn [41] montre qu'à un potentiel extérieur donné on associe un seul état et une seule densité de l'état fondamental. Soit un Hamiltonien H_1 associé à un potentiel extérieur donné V_1 , à cet Hamiltonien correspond l'état fondamental E_1 du système décrit par la fonction d'onde Ψ_1 et la densité ρ . Soit l'état fondamental E_2 , décrit par la fonction d'onde Ψ_2 associée à l'Hamiltonien H_2 lui même dépendant du potentiel V_2 , auquel correspond la même densité ρ , Si E_1 est l'état fondamental du système 1 alors.

$$\langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle = E_1 < \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle \quad (\text{II.34})$$

Donc

$$\langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle = E_1 < \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle = E_2 + \int (V_1 - V_2) \rho(r) dr \quad (\text{II.35})$$

On fait de même partant de l'état fondamental E_2 on aboutit à :

$$\langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle = E_2 < \langle \Psi_1 | H_2 | \Psi_1 \rangle = E_1 + \int (V_2 - V_1) \rho(r) dr \quad (\text{II.36})$$

En additionnant les deux inégalités (I.35) et (I.36), on obtient l'inégalité : $E_1 + E_2 < E_1 + E_2$. Ce qui prouve par l'absurde qu'il y a bijection entre la densité et le potentiel et qu'à une densité donnée on associe un et un seul état, ainsi la densité d'un système dans son état fondamental suffit pour connaître son énergie.

. Le potentiel $V_{ext}(r)$ est, en effet, déterminé, à une constante près, par la densité électronique $\rho(r)$. Puisque r fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique $\rho(r)$ détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système.

Ainsi pour un système défini par un nombre d'électrons N , des positions (R_α) et des charges nucléaires (Z_α), par ajout de la densité électronique $\rho(r)$, nous pouvons construire l'hamiltonien correspondant et de ce fait accéder à la fonction d'onde Ψ_{fond} et à l'énergie E_{fond} fondamentale propres de ce système :

$$\rho \rightarrow \{n, Z_\alpha, R_\alpha\} \rightarrow H \rightarrow \Psi_{fond} \rightarrow E_{fond} \quad (\text{II.37})$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$, $E = E[\rho]$, que nous pouvons réécrire en séparant distinctement les parties qui dépendent du système (N, V_{ext}) de celles qui ne le sont pas.

$$\begin{cases} E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \\ E[\rho(r)] = T_{el}[\rho(r)] + V_{el-el}[\rho(r)] + V_{el-noy}[\rho(r)] \\ F_{HK}[\rho(r)] = T_{el}[\rho(r)] + V_{el-el}[\rho(r)] \end{cases} \quad (\text{II.38})$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn (F_{HK}). Cette nouvelle fonctionnelle contient $T_{el}[\rho]$, l'énergie cinétique électronique et $V_{el-el}[\rho]$, l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues. Par contre, nous pouvons extraire de V_{el-el} la partie classique, énergie de Hartree $V_{el-el}^{cla}[\rho]$.

$$V_{el-el}^{cla} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II.39})$$

○ Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûr qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ?

Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers un second théorème [41] que nous pouvons énoncer de la façon suivante: l'énergie $E[\rho_{test}]$, associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires $\rho_{test}(r) \geq 0$ et $\int \rho_{test}(r) dr = N$ et associée à un potentiel extérieur V_{ext} , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental $E[\rho_{fond}]$.

Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité, $E[\rho]$ et non d'une fonction d'onde, $E[\Psi]$ [42,43]. Or, d'après le premier théorème, une densité d'essai définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai.

A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \Psi_{test} | H | \Psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} = \langle \Psi_{fond} | H | \Psi_{fond} \rangle \quad (\text{II.40})$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E[\rho]$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental et, pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

2.8.2 Equations de Kohn-Sham : Approche orbitaire

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. L'énergie d'un système de N électrons interagissant est donc une fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de

l'état fondamental peut-être réalisée de manière itérative en se basant sur une loi variationnelle.

Au cours de ces différents traitements de l'énergie totale du système, nous avons donc introduit une nouvelle fonctionnelle, dite universelle du fait qu'elle ne dépend pas du système électronique F_{HK} , la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. Comme nous l'avons vu précédemment, cette fonctionnelle regroupe deux termes (T_{el} et V_{el-el}) eux-mêmes fonctionnelles de la densité. Seulement, leur expression analytique pour le système de N électrons interagissant est inconnue.

Kohn et Sham [44] ont envisagé ce problème sous un autre angle. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme d'énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit la notion de système fictif d'électrons sans interaction de même densité $\rho(r)$ que le système d'électrons en interaction. En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$. Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction et sans interaction a, en réalité, de nombreuses conséquences :

- Passage d'une description basée sur la fonction d'onde à N électrons (Ψ) à N fonctions d'ondes à un électron (Φ_i) ;
- Détermination de la densité électronique à travers la sommation de $|\Phi_i|^2$ sur tous les états occupés au lieu de considérer l'intégrale de $|\Psi|^2$ sur toutes les variables de l'espace à l'exception d'une seule, définie par r ;
- L'énergie cinétique (T_{el}) et l'énergie potentielle (V_{el-el}) des N électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommer classique et non-classique. L'énergie cinétique classique (T_{ind}^{el}) provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique (V_{el-el}^{cla}) n'est autre que l'énergie de Hartree. Le reste (énergies cinétique et potentielle non classiques) a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange-corrélation, E_{xc} [45-46]. Une manière de définir cette nouvelle fonctionnelle est de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte :

$$E_{xc} = (T_{el} - T_{el}^{ind}) + (V_{el-el} - V_{el-el}^{ind}) = T_{el}^{dep} + V_{el-el}^{ncla} \quad (\text{II.41})$$

• Ce terme d'échange-corrélation se retrouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn (F_{HK}). Nous passons donc d'une expression pour laquelle nous ne connaissons pas la forme mathématique des deux fonctionnelles T_{el} et $V_{el-el}[\rho]$ à une expression où les fonctionnelles $T_{el}^{ind}[\rho]$ et $V_{el-el}^{cla}[\rho]$ sont connues et où le terme E_{xc} représente ce qui n'est pas connu, c'est-à-dire l'énergie d'échange-corrélation.

Ce terme correspond précisément à ce qui nécessitera des approximations. A travers cette approche, Kohn et Sham ont donc transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit E_{xc} . De ce fait, l'erreur commise sera faite sur une petite contribution à l'énergie totale du système.

- L'énergie totale du système passe alors de contributions indépendantes (F_{HK}) et dépendantes du potentiel (V_{ext}), à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes (T_{el}^{ind}) avec un terme dépendant du potentiel effectif ;
- Ce potentiel effectif (V_{eff}) contient le potentiel externe (V_{ext}), la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction et le potentiel d'échange-corrélation (V_{xc}) défini comme :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (\text{II.42})$$

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger "mono électroniques". Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations indépendantes, les équations de Kohn- Sham:

* La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons

$$\rho(r) \rightarrow V_{eff}[\rho(r)] = V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.43})$$

La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono électroniques dans le but d'obtenir les Φ_i

$$V_{eff}(r) \rightarrow \left[-\frac{1}{2}\Delta + V_{eff}(r) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (\text{II.44})$$

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde mono électroniques :

$$\Phi_i(\mathbf{r}) \rightarrow \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II.45})$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière auto cohérente.

2.9 Traitement de l'échange et de la corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

L'énergie d'échange-corrélation regroupe les termes cinétiques et électrostatiques non classiques (T_{el}^{dep} et V_{el-el}^{ncla}). Par non-classique, il faut entendre la considération des corrélations entre les mouvements des électrons du fait de leur nature quantique. En effet, les électrons en tant que fermions (spin demi entier) ont un comportement collectif régi par deux grands principes. D'une part, deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace : c'est le principe d'exclusion de Pauli, les électrons de même spin se repoussant. D'autre part, deux électrons de moments de spin opposés peuvent s'apparier et donc occuper la même région de l'espace. Ces interactions inter électroniques d'ordre purement quantiques, car gouvernées par le spin, doivent être prises en compte dans E_{xc} .

La partie échange rend compte du gain en énergie coulombienne dû au respect du principe de Pauli (exclusion entre deux électrons de même spin), tandis que la corrélation correspond au juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux électrons de spins différents sont séparés.

Le choix de Kohn et Sham est d'autant plus judicieux car l'approximation est faite sur la plus petite contribution à l'énergie totale [47,48]. Dans le cas présent, il ne figure que l'échange dont l'effet dominant est dans E_{xc} ($E_c \approx 10\%E_x$).

Une manière d'illustrer notre propos est de considérer qu'un électron en interaction avec le reste du système peut être représenté comme accompagné d'un trou d'échange et de corrélation. Ce trou, de par sa forme, a pour particularité d'exclure la présence d'électrons de même spin dans la région définie par l'électron et également de définir la position la plus probable d'un électron de spin différent au voisinage de l'électron. Le trou d'échange-corrélation peut donc être subdivisé en trou de Fermi pour l'échange et en trou de Coulomb pour la corrélation. De manière imagée, la forme du trou peut être vue comme sphérique dans le cas d'une approche locale.

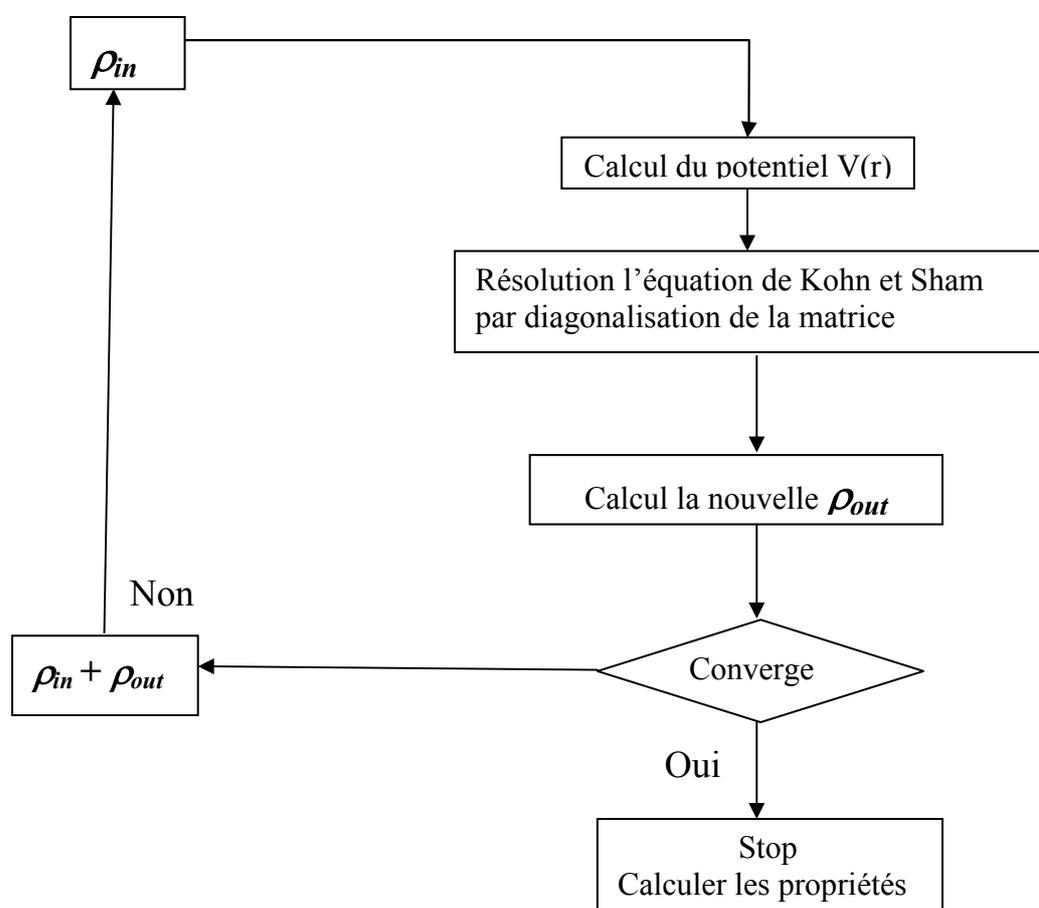


Figure 2-2: Schéma de cycle auto-cohérent (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

2.9.1 Approximation de la densité locale (LDA)

Il nous faut à présent donner une forme algébrique à E_{xc} qui permette de prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons. La première approximation qui a été envisagée va dans la continuité de la

démarche de Kohn et Sham et consiste à définir une référence pour laquelle nous disposons d'une expression aussi précise que possible de la fonctionnelle en question. L'idée de l'approximation de la densité locale est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r .

L'approximation locale de la densité ou LDA de l'anglais *Local Density Approximation* doit donc reproduire au mieux les caractéristiques physiques de la moyenne sphérique du trou d'échange-corrélation plutôt que du trou lui-même. Cette approximation est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes et peut-être définie comme suit :

$$\begin{cases} E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \\ E_{xc}^{LSDA}(\rho_\alpha, \rho_\beta) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)) dr \end{cases} \quad (\text{II.46})$$

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \rho(r) d^3r \quad (\text{II.47})$$

C'est la fonctionnelle pour laquelle une forme exacte est presque connue. L'approximation de $\varepsilon_{xc}(\rho)$ est basée sur le modèle du gaz d'électron uniforme où le terme $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de densité $(\rho(r))$. De plus, $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II.48})$$

Le terme d'échange, communément appelé "échange de Dirac" [32] (symbolisé par S du fait que cette expression fut reprise par Slater) est connu exactement :

$$\varepsilon_x^S(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II.49})$$

La partie corrélation $\varepsilon_c(\rho)$ ne peut être exprimée de manière exacte. L'approximation de ce terme établie par Vosko, Wilk et Nussair (VWN) [50] a obtenu le plus de succès. Elle est basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques très précis sur le gaz uniforme d'électrons réalisés par Ceperley et Alder [51].

L'idée de base de la LDA est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant sur des portions infinitésimales les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du

système inhomogène. Cette approximation est raisonnable pour un système où la densité varie lentement mais cette condition n'est pas satisfaite en pratique. Cependant, la LDA est étonnamment efficace et son application aux atomes et aux molécules se justifie par le succès de ses applications numériques.

pour finalement obtenir une forme analytique de $E_{xc}^{LDA}[\rho]$. Afin de rendre compte des effets de polarisation de spin, le principe de la LDA a été par la suite généralisé pour donner la LSDA :

$$\hat{E}_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha, \rho_\beta) dr \quad (\text{II.50})$$

Où α et β sont les spins des électrons.

La plus grande source d'erreur en LSDA provient du calcul de l'énergie d'échange. L'énergie de corrélation est quant à elle surestimée, mais, dès lors qu'elle ne contribue que faiblement à l'énergie totale, l'erreur est petite. La densité électronique étant considérée comme localement uniforme, les systèmes pour lesquels la densité varie brusquement ne peuvent être décrits correctement.

2.9.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Un système réel est évidemment non homogène en densité électronique. Pour générer des fonctionnelles d'échange-corrélation plus précises, l'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation) consiste à considérer la densité d'électrons et son gradient (sa dérivée première en un point donne). Grâce à ce principe (utilisation du gradient de densité comme variable supplémentaire), la GGA peut fournir des résultats améliorés. De manière générale la fonctionnelle d'échange-corrélation est définie dans la GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \vec{\nabla}\rho_\uparrow(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho_\downarrow(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.51})$$

Globalement, les fonctionnelles GGA sont paramétrées de deux manières. La première manière purement empirique consiste à effectuer une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de systèmes (atomiques ou moléculaires). On peut citer comme exemples de fonctionnelles construites selon ce processus les fonctionnelles d'échange notée B (Becke88) [52], PW (Perdew- Wang) [53] ou bien encore mPW (*modified* Perdew-Wang) [54]. La

deuxième procédure consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique (et est en ce sens plus rationnelle). Les fonctionnelles d'échange B88 (Becke88) [52], (Perdew 86) [55] ou PBE (Perdew-Burke- Ernzerhof) [53,56] sont construites de cette manière. Les fonctionnelles GGA s'expriment aussi dans la forme générale donnée dans l'équation suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), s(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] F_{xc}^{GGA}[r_s, \xi(\vec{r}), s(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.52})$$

Avec : $F_{xc}^{GGA}[r_s, \xi(\vec{r}), s(\vec{r})]$ est le facteur d'amélioration qui dépend de la densité locale r et de la densité de magnétisation (relatif à la polarisation de spin) (r) r z qui peut être écrit sous la forme :

$$\xi(\vec{r}) = \frac{\rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r})}{\rho(\vec{r})} \quad (\text{II.53})$$

et aussi du gradient de densité sans dimension $s(\vec{r})$: $s(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2K_F\rho(\vec{r})}$ (II.54)

$$\text{Tel que : } K = (3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}}$$

Il est possible de démontrer que l'énergie d'échange présente (lorsque la distance entre les deux électrons est très grande) une valeur limite :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \varepsilon_c[\rho] = -\frac{1}{2r}$$

Cette limite dans le cas de l'échange LDA tend vers zéro. Donc, il a été développé des fonctionnelles qui permettent de retrouver des limites correctes. Ceci constitue jusqu'à maintenant un sujet de débat. Perdew-Burke-Ernzerhof [53] ont présenté une version améliorée de la GGA, sans éléments empiriques. Elle est caractérisée par la densité électronique locale et ses gradients du premier et du second ordre qui sont inclus dans son facteur d'amélioration. La forme du facteur d'amélioration, correspondante à l'énergie d'échange, choisie par Perdew-Burke-Ernzerhof [53] est:

$$F_x(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \mu s^2/k} \quad (\text{II.55})$$

Avec : $k = 0.804$, $\mu = \beta(\pi^2/3) = 0.21951$, et $\beta = 0.066725$ sont des paramètres liés à l'expansion du gradient du second ordre.

Cette forme (équation I.55) retrouve la limite correcte du gaz d'électron uniforme ($F_x(0) = 1$), et satisfait les conditions aux limites de Lieb et Oxford [57]

$$(\varepsilon_x(\vec{r}) \geq -1.679\rho(\vec{r})^{4/3}) \text{ c.à.d. } (F_x(s) \leq 1.804) \text{ en donnant } k \leq 0.804$$

PBE [53] ont choisi donc la valeur la plus grande c.à.d. $k = 0.804$. Cette forme a été aussi proposée par d'autres auteurs [58, 59], mais avec en utilisant empiriquement les valeurs K et μ . Bien que l'approximation GGA et ses différentes versions aient largement montré leur efficacité (liaisons moléculaires, magnétisme dans les métaux, cohésion, propriétés électroniques de surface de métaux et de semi-conducteurs, ...), elles ne donnent pas toujours des résultats satisfaisants. Elles échouent toujours à déterminer les largeurs de bandes interdites. La sous-estimation du gap qui peut atteindre 50% par rapport aux données expérimentales [60, 61, 62]. Ceci provient du fait que la DFT ne traite pas les états excités. Autrement dit, les fonctionnelles de la LDA/GGA ne tiennent pas compte de la discontinuité du potentiel d'échange-corrélation :

Généralement, pour un potentiel indépendant des orbitales (c.-à-d. le même potentiel pour toutes les orbitales), l'énergie de la bande interdite calculée à partir des valeurs propres diffère de l'énergie de gap réelle (le potentiel d'ionisation I moins l'affinité électronique A) par un terme J dit « discontinuité du potentiel d'échange-corrélation » [63, 64].

2.9.3 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [65], a été récemment publiée par Tran et Blaha [66]. Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code ab initio Wien2k [67].

Tran et Blaha [68] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [65] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. le potentiel effectif optimisé (PEO) « the optimized effective potential (OEP) ». Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha [66] ont introduit une simple modification du potentiel BJ

original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides [69, 70, 71] et la méthode GW [72, 73, 74]. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [66] a la forme suivante :

$$U_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cU_{x,\sigma}^{mBJ}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II.56})$$

Où : $\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{n_\sigma} |\psi_{i,\sigma}(r)|^2$ est la densité électronique des électrons.

$t_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{n_\sigma} \nabla\psi_{i,\sigma}^*(r)\nabla\psi_{i,\sigma}(r)$ est la densité de l'énergie cinétique

$$U_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right) \quad (\text{II.57})$$

$U_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR)

Le potentiel de Becke-Roussel (BR) [75] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange. Le terme x_σ dans l'équation (II.49) a été déterminé à partir de $\rho_\sigma(r)$, $\nabla\rho_\sigma(r)$, $\nabla^2\rho_\sigma(r)$, et $t_\sigma(r)$; tandis que le terme $b_\sigma(r)$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma(r) = \left[\frac{x_\sigma^3(r) e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi\rho_\sigma(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.58})$$

L'indice σ est la notation de spin

Dans l'équation II.48, c a été choisi pour dépendre linéairement de la carrée de la moyenne de $\frac{\nabla\rho(r)}{\rho(r)}$ [66] :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.59})$$

α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha = -0.012$ (sans dimension) et $\beta = 1.023$ Bohr^{1/2}) et V_{cell} est le volume de la maille unitaire.

L'équation (II.48) a été choisie de manière à rétablir le potentiel d'échange de la LDA

$$U_x^{LDA}[\rho(r)] = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} (2\rho_\sigma(r))^{\frac{1}{3}}$$

Quelque soit la valeur de c pour une densité d'électrons constante. En plus, le potentiel BR $U_{x,\sigma}^{BR}(r)$, est pris égal au potentiel de Slater $U_{x,\sigma}^{Slater}(r)$ qui représente la moyenne du potentiel de Hartree-Fock [76] ($U_{x,\sigma}^{BR}(r) \approx U_{x,\sigma}^{Slater}(r)$).

Il en résulte que le potentiel BR se réduit à $3/2$ du potentiel U_x^{LDA} , et le second terme de l'équation (II.56) (sans $(3c-2)$) se réduit en $-\frac{1}{2}U_x^{LDA}$ puisque $t_\sigma = \left(\frac{3}{20}\right)(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \times (2\rho_\sigma)^{\frac{5}{3}}$ pour une densité constante.

Pour $c=1$, le potentiel BJ original est reproduit. En variant c pour un matériau donné, il a été constaté [66] que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport à c . Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps, c_{opt} (la valeur de c qui mène à un accord parfait par rapport à l'expérience) s'étend de 1.1 à 1.3 alors que pour les solides d'un gap plus large, c_{opt} est plus grand (sa valeur varie de 1.4 à 1.7).

En s'inspirant du principe des fonctionnelles hybrides écrantées (Screened Hybrid Functional, HSE) [77], Tran et Blaha [66] ont utilisé l'équation II.48 pour ajuster la valeur de c par rapport à la valeur de c_{opt} . Donc, l'équation II.48 est considérée comme étant une sorte de potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange « exacte » est donnée par c .

À titre indicatif, nous présentons dans le tableau I.1, les résultats GGA-PBE et mBJ de l'énergie de gap calculée par Koller, Tran et Blaha [78] comparés à d'autres résultats GW et à des mesures expérimentales, pour quelques matériaux qui sont utilisés pour tester la fiabilité du potentiel mBJ.

Tableau 2-2 : Valeurs théoriques de l'énergie de gap comparées à d'autres valeurs (GW et expérience) (en eV), et les valeurs de c obtenues par l'équation (II.51) et celle de c_{opt} qui mènent au gap expérimental [79].

Solide	LDA	GGA -PBE	LDA- mBJ	GGA- mBJ	GW	Exp	c	c_{opt}
C (diamant)	4.11	-	4.93	-	6.18	5.48	-	-
Si(diamant)	0.47	-	1.17	-	1.41	1.17	-	-
Ge(diamant)	0.00	-	0.85	-	0.95	0.74	-	-
SeN (NaCl)	-0.14	-	0.90	-	1.4	-0.9	-	-
MgO (NaCl)	4.70	-	7.17	-	9.16	7.83	-	-
MnO (NaCl)	0.76	-	2.95	-	3.5	3.9±0.4	-	-
FeO (NaCl)	-0.35	-	1.82	-	-	2.4	-	-
GaN (Zinc blende)	1.63	-	2.81	-	3.82	3.2	-	-
GaAs (Zinc blende)	0.30	-	1.63	-	1.85	1.52	-	-
ZnS (Zinc blende)	1.84	4.09	3.66	5.83	4.15	3.91	1.28	1.35
ZnO (wurtzite)	0.75	0.82	2.68	2.71	3.8	3.44	1.42	1.64
MoS₂ (hexagonal)	-	0.85	-	1.07	-	1.29	1.22	1.45
SrTiO₃ (pérovskite)	-	1.88	-	2.70	5.07	3.25	1.41	1.67
TiO₂ (rutile)	-	1.89	-	2.57	3.34	3.3	1.44	1.86
HfO₂ (monoclinique)	-	4.09	-	5.83	5.45	5.70	1.44	1.39
SiO₂ (quartz)	-	6.01	-	8.89	9.34	10.30	1.47	1.71
ZrO₂ monoclinique)	-	3.66	-	4.73	4.99	5.5	1.42	1.74

Référence

- [1] P. A. M. Dirac, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 123, 714 (1929).
- [2] S. Wilson, *Methods in computational chemistry: Volume 2 relativistic effects in atoms and molecules* (Springer Science & Business Media, 2013).
- [3] V. Fock, *Zeitschrift für Physik* 61, 126 (1930).
- [4] J. Tersoff, *Physical Review B* 30, 4874 (1984).
- [5] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6, 5 (1927).
- [6] P. A. Dirac, in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Vol. 26 (Cambridge University Press, 1930) pp. 376-385.
- [7] L. Hedin and B. I. Lundqvist, *Journal of Physics C: Solid state physics* 4, 2064 (1971).
- [8] L. Sham and W. Kohn, *Physical Review* 145, 561 (1966).
- [9] M. Born and R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* 389, 457 (1927).
- [10] S. BOUDJELLAL, *Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de Co₂MnSi et Co₂TiSi*, Ph.D. thesis, Université Mohamed BOUDIAF de M' Sila (2014).
- [11] J. C. Slater, *Physical Review* 34, 1293 (1929).1
- [12] W. Pauli, *Zeitschrift für Physik* 31, 765 (1925).
- [13] D. R. Hartree, in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Vol. 24 (Cambridge University Press, 1928) pp. 89-110.
- [14] V. Fock, *Zeitschrift für Physik* 61, 126 (1930).
- [15] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory* (Courier Corporation, 2012).
- [16] G. Berthier, *Journal de Chimie Physique* 51, 363 (1954).
- [17] J. Pople and R. Nesbet, *The Journal of Chemical Physics* 22, 571 (1954).
- [18] P. M. Gill, in *Advances in quantum chemistry*, Vol. 25 (Elsevier, 1994) pp. 141-205.
- [19] S. F. Boys, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 200, 542 (1950).
- [20] E. Hückel, *Zeitschrift für Physik* 60, 423 (1930).
- [21] E. Hückel, *Z. Physik* 70, 204 (1931).
- [22] E. Clementi, *J. Chem. Phys* 38, 2686 (1965).
- [23] W. J. Hehre, R. Ditchfield, and J. A. Pople, *The Journal of Chemical Physics* 56, 2257 (1972).
- [24] W. J. Hehre, R. Ditchfield, and J. A. Pople, *The Journal of Chemical Physics* 56, 2257 (1972).
- [25] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople, *The Journal of chemical physics* 72, 650 (1980).
- [26] T. H. Dunning Jr, *The Journal of chemical physics* 90, 1007 (1989).
- [27] P. Fuentealba, H. Preuss, H. Stoll, and L. Von Szentpály, *Chemical Physics Letters* 89, 418 (1982). 2
- [28] J. L. Pascual, L. Seijo, and Z. Barandiarán, *The Journal of chemical physics* 98, 9715 (1993).
- [29] G. Frenking, I. Antes, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, et al., *Reviews in computational chemistry*, 63 (1996).
- [30] W. R. Wadt, *Journal of the American Chemical Society* 103, 6053 (1981).

- [31] G. Te Velde, F. Bickelhaupt, E. Baerends, and C. F. Guerra, *J. Comput. Chem* 22, 932 (2001).
- [32] C. Møller and M. S. Plesset, *Physical review* 46, 618 (1934).
- [33] L. Visscher, T. Enevoldsen, T. Saue, H. J. A. Jensen, and J. Oddershede, *Journal of computational chemistry* 20, 1262 (1999).
- [34] B. Roos and K. Andersson, *Adv Chem Phys* 93, 216 (1996).
- [35] C.W. Murray, G. J. Laming, N. C. Handy, and R. D. Amos, *Chemical physics letters* 199, 551 (1992).
- [36] L. Thomas, in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Vol. 26 (Cambridge University Press, 1930) pp. 123-126.
- [37] E. Fermi, *Zeitschrift für Physik* 48, 73 (1928).
- [38] R. E. Christoffersen, in *Basic Principles and Techniques of Molecular Quantum Mechanics* (Springer, 1989) pp. 481-575.
- [39] V. Fock, *Zeitschrift für Physik* 62, 795 (1930).
- [40] W. Heisenberg, in *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten* (Springer, 1985) pp. 478-504.
- [41] P. Hohenberg and W. Kohn, *B* 136, 864 (1964). 3
- [42] M. Levy, *Acad. Sci. USA*. 76, 6062 (1979).
- [43] M. Levy, *Physical Review A* 26, 1200 (1982).
- [44] W. Kohn and L. J. Sham, *Physical review* 140, A1133 (1965).
- [45] J. Harris and R. Jones, *Journal of Physics F: Metal Physics* 4, 1170 (1974).
- [46] O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist, *Physical Review B* 13, 4274 (1976).
- [47] C.-O. Almbladh and A. C. Pedroza, *Physical Review A* 29, 2322 (1984).
- [48] A. Savin, H. Stoll, and H. Preuss, *Theoretica chimica acta* 70, 407 (1986).
- [49] J. C. Slater, *Physical review* 81, 385 (1951).
- [50] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Canadian Journal of physics* 58, 1200 (1980).
- [51] A. D. Becke, *Physical review A* 38, 3098 (1988).
- [52] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett* 77, 3865 (1996).
- [53] C. Adamo and V. Barone, *The Journal of chemical physics* 108, 664 (1998).
- [54] J. P. Perdew, *Physical Review B* 33, 8822 (1986).
- [55] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Physical review letters* 77, 3865 (1996).
- [56] E. H. Lieb and S. Oxford, *International Journal of Quantum Chemistry* 19, 427 (1981).
- [57] C. L. Fisher, J.-L. Chen, J. Li, D. Bashford, and L. Noodleman, *The Journal of Physical Chemistry* 100, 13498 (1996).
- [58] Y. Zhang and W. Yang, *Physical Review Letters* 80, 890 (1998).
- [59] M. Yin and M. L. Cohen, *Physical Review B* 26, 5668 (1982).
- [60] D. Hamann, *Physical Review Letters* 42, 662 (1979).4
- [61] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, and R. L. Martin, *The Journal of chemical physics* 123, 174101 (2005).
- [62] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, and J. L. Balduz Jr, *Physical Review Letters* 49, 1691 (1982).
- [63] L. J. Sham and M. Schlüter, *Physical Review Letters* 51, 1888 (1983).
- [64] A. D. Becke and E. R. Johnson, "A simple effective potential for exchange," (2006).
- [65] F. Tran and P. Blaha, *Physical review letters* 102, 226401 (2009).
- [66] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties* (2001).

- [67] F. Tran, P. Blaha, and K. Schwarz, *Journal of Physics: Condensed Matter* 19, 196208 (2007).
- [68] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, and R. L. Martin, *The Journal of chemical physics* 123, 174101 (2005).
- [69] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber, and J. G. Ángyán, *The Journal of chemical physics* 124, 154709 (2006).
- [70] W. G. Aulbur, M. Städele, and A. Görling, *Physical Review B* 62, 7121 (2000).
- [71] S. V. Faleev, M. Van Schilfgaarde, and T. Kotani, *Physical review letters* 93, 126406 (2004).
- [72] M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, *Physical review letters* 99, 246403 (2007).
- [73] A. Becke and M. R. Roussel, *Physical Review A* 39, 3761 (1989).
- [74] J. C. Slater, *Physical review* 81, 385 (1951).5
- [75] A. V. Krukau, G. E. Scuseria, J. P. Perdew, and A. Savin, *The Journal of chemical physics* 129, 124103 (2008).
- [76] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, *Physical Review B* 83, 195134 (2011).
- [77] S. Mamoun, *Étude ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (LiNbO₃) stoechiométrique*, Ph.D. thesis (2013).
- [78] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, *Physical Review B* 83, 195134 (2011).
- [79] S. Mamoun, *Étude ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (LiNbO₃) stoechiométrique*, Ph.D. thesis (2013).

CHAPITRE III

La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)

3.1 Introduction

Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la DFT. Toutes utilisent le fait qu'il est possible de séparer les états électroniques en deux: les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls états de valence. Les états de cœur sont traités soit par un calcul atomique ou bien leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur étant ainsi éliminés. Par conséquent, les méthodes de la DFT sont classées en deux grandes catégories: les méthodes tout électrons et les approches dites pseudo-potentiels. De même pour les potentiels, il existe deux grandes classes: les potentiels tout électron et les pseudo-potentiels. Dans la première catégorie, le potentiel peut être total (Full potentiel) dans le sens où aucune approximation n'est utilisée pour sa description. Si non, il peut être décrit par l'approximation *Muffin-Tin* (MT) selon laquelle, le potentiel est supposé sphérique dans chaque atome du cristal.

Il existe plusieurs méthodes tout électron, de fait qu'elles sont basées sur différentes approximations. Parmi ces méthodes utilisées pour la plupart des systèmes complexes on peut citer:

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1-2], où les orbitales atomiques sont exprimées comme le produit de fonctions propres du moment angulaire et d'orbitales radiales.

Cette méthode est utilisable, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.

- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) mise en œuvre par *Herring* [2-3] qui est fondée sur la séparation des potentiels du cœur ionique et du potentiel cristallin au delà du cœur ionique. Elle est basée sur le principe d'orthogonalisation tiré du théorème d'annulation de *Phillips* (1958) [4]. On pratique cette méthode est mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère «s-p» des métaux simples.
- La méthode des ondes planes augmentées (APW) [5] et la méthode de la fonction de Green de *Korringa, Kohn et Rostoker* (KKR) [6-7] qui repose sur un

principe où le potentiel est représenté dans une forme appelée «*Muffin-Tin*», et possédant une symétrie sphérique.

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de *Poisson* [8] à été ajouté à la méthode LAPW pour que nous traitons l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère «*Muffin-Tin* », développe le potentiel sous forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphere} \\ \sum V_K e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphere} \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

La méthode LAPW constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins. Elle correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (Augmented plane Wave (APW)), élaborée par Slater [9-10-11]. Dans cette méthode de construction d'une base appropriée pour la description du réseau cristallin, l'espace réel est partagé en différentes région selon la forme prise par le potentiel. Dans chacune de ces régions, une base de fonction d'onde est choisie. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

3.2 Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

L'utilisation d'une base d'ondes planes combinée à un pseudo-potential, développée auparavant, représente une méthode sans doute très utile, cependant elle peut se révéler insuffisante quant à la description des informations contenues dans la région proche des noyaux (ex. les excitations des états du cœur). Dans ces conditions, le recours à une autre base est inévitable. Or une telle base se veut d'être plus efficace et notamment doit être impérativement non biaisée. La première alternative est la base APW introduite par Slater [12-13], cette méthode en soi n'intervient dans aucune application de nos jours, cependant des améliorations apportées à cette dernière l'ont rendue plus intéressante. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW : linearized augmented plane wave) [9-10-11], développée par Andersen [14], donc avant d'exposer le principe de la méthode LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW. En 1937, Slater [15] proposa comme base les fonctions d'ondes planes augmentées (APW) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT. Dans La méthode APW qui est basée sur l'approximation « *Muffin-tin* » pour

décrire le potentiel cristallin, l'espace est divisé en deux régions (fig 3-1) dans lesquelles différentes bases sont utilisées : des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques à l'intérieur de sphères *Muffin-tin* (MT)[16] de rayons R_α centrées aux positions atomiques (région I) et des ondes planes dans la région interstitielle (région II).

En pratique l'idée se présente comme suit : à l'intérieur de la région interstitielle, le potentiel est presque constant et les électrons sont quasiment libres, permettant ainsi l'utilisation d'ondes planes pour une meilleure description des fonctions d'onde. Cependant près du noyau, les électrons se comportent comme dans un atome libre ce qui nécessite le choix d'une base de fonctions atomiques pour décrire les fonctions d'onde de manière correcte.

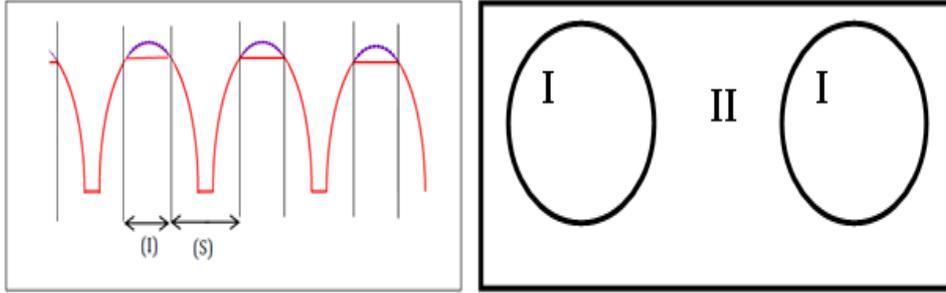


Figure 3-1: à droite Approximation de la forme du potentiel (*Muffin-tin*), à gauche Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par les fonctions d'ondes de la forme suivant:

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \varphi_I(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} u_l^\alpha(r, E_l) y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \varphi_S(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.2})$$

Où R_α est le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule primitive, C_G un coefficient du développement en ondes planes déterminé par le Principe variationnel de *Rayleigh-Ritz* [17] et A_{lm} un coefficient du développement en harmoniques sphériques $Y_{lm}(r)$, r est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère MT, \vec{K} est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ), \vec{G} est le vecteur de l'espace réciproque, $u_l^\alpha(r, E_l)$ est La fonction radiale.

La fonction $u_l^\alpha(r)$ est une solution exacte de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

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

Où E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ la composante sphérique du potentiel TM.

Le recouvrement des fonctions radiales définies par l'équation (III.3) étend construit et en l'intégrant par parties. Ces dernières sont automatiquement orthogonales à n'importe quel état du cœur qui disparaît aux limites de la sphère [18] à partir de :

$$(E_2 - E_1)ru_1u_2 = u_2 \frac{d^2ru_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2ru_2}{dr^2} \quad (\text{III.4})$$

Où u_1 et u_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 respectivement.

Slater introduit une modification à ce choix particulier présentant les ondes planes comme solution de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Alors que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. On doit considérer que les ondes planes de la région interstitielle (équation. III.2) se raccordent avec les fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères *Muffin-tin* (équation III. 3). Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(\vec{r})$ à la surface de la sphère MT, Ainsi, les A_{lm} doivent être définis en termes des C_G et complètement déterminé par les coefficients d'ondes planes. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}u_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|k + g|R_\alpha) y_{lm}^*(k + g) \quad (\text{III.5})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, dont le rayon de la sphère R_α et j_l la

fonction de Bessel donnée par : $j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} j_{l+\frac{1}{2}}(x)$ [19]

Les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW).

Les orbitales $\psi_i(r)$ de **KS** sont exprimés comme combinaison linéaire d'onde APW $\varphi(\vec{r})$. À l'intérieur de la sphère de MT, l'orbitale de **KS** peut être exactement décrite seulement si E dans les fonctions de base de APW est égal à l'énergie propre E_l . Par

conséquence, l'ensemble des différentes énergie-dépendantes des fonctions de base de APW doit être trouvé pour chaque valeur propres. Cela mène à un problème non linéaire de valeur propre qui est exigé en programmation. En plus La méthode des ondes planes augmentées ainsi construite, présente quelques difficultés de calcul, notamment, les coefficients A_{lm} donne dans l'équation (II.4), contiennent le terme $u_l^\alpha(R_\alpha)$ au dénominateur. Or, il est possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l pour lesquels le terme $u_l^\alpha(R_\alpha)$ s'annule à la limite de la sphère TM, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications sont apportées, notamment celle par Koelling et Arbman [20] et par Andersen en 1975 [14]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\varphi(\vec{r})$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $u_l^\alpha(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie donnant ainsi naissance à la méthode FP- LAPW.

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

La méthode LAPW proposé Andersen [21-22] fournit un outil une base plus flexible et plus précis pour le calcul de la structure de bandes des solides. La partition de l'espace est analogue à celle de la méthode APW, mais l'amélioration apportée concerne les fonctions de base à l'intérieur des sphères MT: ces fonctions et leurs dérivées sont continues par adaptation à la fonction radiale et sa dérivée, en les égalisant pour une énergie fixe. Ce choix résous les problèmes rencontrés dans la méthode APW.

Les fonctions de base dans la méthode FP-LAPW sont une combinaison linéaire des fonctions radiales $u_l(r)$ $Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{u}_l(r)$ $Y_{lm}(r)$.ces dérivés doivent satisfaire à la condition suivante:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) - E_l \right] r\dot{u}_l(r) = ru_l(r) \quad (\text{III.6})$$

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW [23]. A l'intérieur des sphères, les fonctions

LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. Il serait utile de récupérer $u_l(r)$ parmi les quantités connues. C'est ce que fait exactement la méthode LAPW

Un $u_l(r)$ est construit à une énergie E_i puis un développement de Taylor est effectué afin de déterminer sa valeur au voisinage de cette énergie [24]:

$$u_l(\varepsilon_k^n, r) = u_l(E_i, r) + (\varepsilon_k^n - E_i) \underbrace{\frac{\partial u_l(r)}{\partial E}}_{u_l(r)} \Big|_{E=E_i} + O[(\varepsilon_k^n - E_i)^2] \quad (\text{III.7})$$

$$u_l(\varepsilon_k^n, r) = u_l(E_i, r) + (\varepsilon_k^n - E_i) + \dot{u}(E_i, r) + O[(\varepsilon_k^n - E_i)^2] \quad (\text{III.8})$$

Où $O[(\varepsilon_k^n - E_i)^2]$ représente l'erreur quadratique énergétique.

Substituer les deux premiers termes du développement et les remplacer dans la méthode APW pour l'énergie E_0 fixe, donne définition à LAPW. Mais il reste à déterminer la différence d'énergie $(\varepsilon_k^n - E_l)$ et le coefficient B_{lm} qu'on va introduire :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r, E_i) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_i)] y_{lm} & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{k})\vec{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés de telle sorte à satisfaire aux conditions de continuité entre les zones (I) et (II).

Par conséquent le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW. 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 entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(\varepsilon_k^n - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(\varepsilon_k^n - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans un grand intervalle d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si $u_l(r)$ est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{u}_l(r)$ sera différente de zéro.

Takeda et Kubler [25] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs (N-1) dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour N=2 et E_{11} proche de E_{12} , tandis que pour N>2 les erreurs peuvent être diminuées.

On résume les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW :

- La méthode LAPW fournit une base suffisamment flexible avec beaucoup plus de liberté variationnelle pour décrire correctement les fonctions propres avec énergies propres près de l'énergie de linéarisation, qui peut être gardé fixe. Ce schéma nous permettra d'obtenir toutes les énergies propres à travers une seule diagonalisation ce qui réduit le temps de calcul contrairement à APW.
- Le problème de l'asymptote dans LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie. La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT.
- Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est considérablement réduit et la convergence rapidement atteinte.

Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [26] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes. 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 des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi la plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

3.4 La base LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO) :

Jusqu'ici il n'a pas été spécifié quel état électronique serait calculé par la méthode LAPW. Il faut en effet séparer les états de cœur qui ne contribuent pas directement à la liaison atomique des états de valence qui s'y impliquent. Les états de cœur se doivent de rester à l'intérieur de la sphère *Muffin-Tin*. Mais à cause des hybridations électroniques, certains états sont appelés "semi cœur" puisqu'ils participent à la liaison mais pour une faible part. afin de résoudre ce problème de gestion des divers états, Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [27], Smrcka [28], Petru [29] et Schanghnessy [30] pour traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en

particularisant l'état de semi-cœur. Récemment Singh [31] a donné une nouvelle formulation de ces orbitales, dites orbitales locales (Local Orbital) notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions :

. Une orbitale locale est définie par :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} [A_{lm}u_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{u}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}u_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ 0 & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

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

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donné et pour un atome donné. Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère *Muffin-Tin* à laquelle elle se rapporte. Deux énergies de linéarisation E_{1l} E_{2l} sont définies pour deux états de même l . L'un est utilisé pour l'état de valence le plus haut et l'autre pour le plus bas (pour celui-ci une description avec uniquement $u_l^\alpha(r, E_l)$ sans sa dérivée suffit car il est considéré comme presque libre). Il n'y a plus de dépendance en \vec{K} et \vec{G} . Les trois coefficients, A_{lm} , B_{lm} , C_{lm} sont déterminés de façon à ce que l'orbitale locale soit normalisée et qu'elle ait une valeur et sa dérivée nulles continûment sur la sphère *Muffin-Tin*. Ces orbitales locales sont alors ajoutées à la base LAPW.

L'addition des orbitales locales augmente la taille de la base LAPW. Si pour chaque atome les orbitales locales des états p - et d - sont ajoutées, la base augmente de $3+5=8$ fonctions par atome dans la cellule élémentaire. Ce nombre reste relativement faible comparé à la taille typique d'une base LAPW (quelques milliers de fonctions). Le gain en précision qu'offrent les orbitales locales justifie amplement la faible augmentation du temps de calcul.

3.5 Méthode APW+lo:

Le problème avec la méthode APW résultait en la dépendance de la base vis à vis de l'énergie, avec l'utilisation d'une base légèrement plus grande ce problème peut être résolu. al et Sjöstedt en 2000 [32] ont montré que la méthode LAPW avec l'addition 'orbitales locales aux ondes planes n'est pas la manière la plus efficace pour linéariser la méthode APW de Slater. Récemment, une approche alternative a été proposée par

Sjostedt et al. [33] appelée méthode des Ondes Planes Augmentées + Orbitales Locales (Augmented Plane Wave + Local Orbitals, APW+lo). Elle est basée sur le concept des orbitales locales qui a été introduit pour la première fois dans la méthode LAPW par Singh en 1991 [34] cette amélioration réalise une base dite lo (orbitales locales) de la même nature que APW, mais l'ensemble sera indépendant de l'énergie E_l . En ce sens, la base APW+lo combine les meilleures caractéristiques de celle des APW et LAPW+LO La base APW+lo contient deux types de fonctions. Le premier étant les APW's, avec un ensemble d'énergies fixées E_l :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_a \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm} & r < R_a \end{cases} \quad (\text{III.11})$$

Comme on a pu le constater avec l'utilisation d'énergies fixées, cette base ne permet pas une bonne description des fonctions propres. Elle est donc augmentée par un deuxième type de fonctions. Ces dernières ne sont autres que les orbitales locales (lo), cependant elles diffèrent de celles employées avec la base LAPW (LO). Elles sont définies comme suit :

$$\varphi_{lo}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r, E_i) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_i)] y_{lm} & r < R_a \\ 0 & r > R_a \end{cases} \quad (\text{III.12})$$

Cette nouvelle base lo, ressemble à la base LAPW sauf que les coefficients A_{lm} , B_{lm} sont déterminés par la condition que les fonctions lo doivent être normalisées à l'extrémité de la sphère. Ainsi on construit les fonctions de base qui sont continues à la frontière de la sphère et qui rendent nécessaire d'inclure les termes de surface dans la partie énergie cinétiques de l'hamiltonien. Notons, cependant que la fonction d'onde est naturellement lisse et différentiable. Comme il a été montré par G .K.H. Madsen et al [35]. Ce nouveau schéma mène à des résultats pratiquement identiques à ceux de la méthode LAPW et mène à une base sensiblement plus petite presque à la moitié le temps de calcul se réduit sensiblement. Dans le calcul, on peut utiliser un mélange de base LAPW et APW+lo pour différents atome et même différentes valeurs de l pour le même atome [36]

3.6 Le concept de la méthode FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total [37] combine le choix de groupe de base LAPW avec le traitement complet de potentiel et la densité de charge, telle qu'elle est implémentée dans le code wien2k [38]. La base APW donnée par l'équations (III.2) et la base APW+lo donnée par l'équations (III.12) sont impliquées et utilisées en fonction de la nature des états électroniques du système étudiés comme c'est expliqué ci-dessus. En revanche, aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. En effet, le potentiel décrivant les interactions entre noyaux et électrons peut être traité différemment suivant que l'on se trouve à l'intérieur ou à l'extérieur de la sphère *Muffin-Tin*. Il est développé en harmoniques (dans chaque atome sphérique *Muffin-Tin*) et en séries de Fourier (dans les régions interstitielles). Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_a \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm} & r < R_a \end{cases} \quad (\text{III.13})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho e^{iKr} & r > R_a \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm} & r < R_a \end{cases} \quad (\text{III.14})$$

Le potentiel $V(r)$ a alors une dépendance angulaire à l'intérieur par l'intervention d'harmoniques sphériques et de série de Fourier à l'extérieur de la sphère *Muffin-Tin*. L'introduction d'un potentiel de ce type nous donne la méthode FP-LAPW pour Full Potential Linearized Augmented Plane Waves, appelée ainsi car elle prend en compte la dépendance angulaire dans tout l'espace.

3.7 Conclusion

Nous avons présentée dans les chapitres précédentes les notions de base de la théorie DFT, à savoir les théorèmes d'Hohenberg et Khon et l'approche de Khon Sham, ainsi que les approximations LDA et GGA et leurs différentes versions, qui peuvent être utilisées pour la détermination de l'énergie d'échange-corrélation. Puisqu'elle inclut la densité électronique locale, le gradient et le gradient du second ordre, la version PBE-GGA est fréquemment utilisée pour traiter les propriétés structurales des oxydes

[39]. Raison pour laquelle nous projetons de l'utiliser dans notre calcul des propriétés électronique et structurales du composé ZnMO_2 .

La résolution de l'équation de Schrödinger revient à résoudre les n équations de Khon Sham correspondant à n électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif en utilisant la méthode du champ auto-consistant (SCF). La mixture entre la base des fonctions LAPW et APW+lo permet d'étudier les systèmes électroniques avec plus de précision. D'où notre choix de l'utiliser à travers le code Wien2k.

Le code de calcul Wien2k

Le code Wien 2k est une implémentation de la méthode FP-LAPW. Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [40]. Ses applications sont nombreuses, telles que le gradient du champ électrique [41-42], les systèmes supraconducteurs à haute température [43], les minéraux [44], les surfaces des métaux de transition [45], les oxydes non ferromagnétiques [46] et les molécules [47].

Le code Wien 2k est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré sur la figure II-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 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 coeur 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.

KGEN : 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 coeur et les densités.

MIXER : mélange les densités de valence et du coeur pour produire une 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 générés par LAPW1.

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

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

Références

- [1] F. Bloch, *Z. Phys* 52, 555 (1928).
- [2] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules & Solids... Vol. 2* (1965).
- [3] C. Herring, *Physical Review* 57, 1169 (1940).
- [4] J. C. Phillips and L. Kleinman, *Physical Review* 116, 287 (1959).
- [5] J. C. Slater, *Physical Review* 51, 846 (1937).
- [6] J. Korryng, *Physica* 13, 392 (1947).
- [7] F. Ham and B. Segall, *Physical Review* 124, 1786 (1961).
- [8] E. Wimmer, H. Krakauer, and A. J. Freeman, in *Advances in electronics and electron physics*, Vol. 65 (Elsevier, 1985) pp. 357-434.
- [9] S. REGUIEG, *Etude et modélisation du composé CuInS₂ pour son utilisation comme couche absorbante dans la cellule solaire.*, Ph.D. thesis.
- [10] A. García, C. Elsässer, J. Zhu, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Physical Review B* 46, 9829 (1992).
- [11] W. Kohn and L. J. Sham, *Physical review* 140, A1133 (1965).
- [12] J. C. Slater, *Physical Review* 51, 846 (1937).
- [13] T. L. Loucks, (1967). 1
- [14] O. K. Andersen, *Physical Review B* 12, 3060 (1975).
- [15] Tsidil'kovskiĭ,
- [16] J. C. Slater, *Physical Review* 51, 846 (1937).
- [17] G. Dasgupta, in *Finite Element Concepts* (Springer, 2018) pp. 175-203.
- [18] A. P. Sutton, *Electronic structure of materials* (Clarendon Press, 1993).
- [19] S. Cottenier et al., *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium* 4, 41 (2002).
- [20] D. Koelling and G. Arbman, *Journal of Physics F: Metal Physics* 5, 2041 (1975).
- [21] N. Troullier and J. L. Martins, *Physical review B* 43, 1993 (1991).
- [22] G. Kresse, J. Hafner, and R. Needs, *Journal of Physics: Condensed Matter* 4, 7451(1992).
- [23] J. Thijssen, *Computational physics* (Cambridge university press, 2007).
- [24] S. Cottenier et al., *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium* 4, 41 (2002).
- [25] T. Takeda and J. Kubler, *Journal of Physics F: Metal Physics* 9, 661 (1979).
- [26] D. Singh, K. Schwarz, and P. Blaha, *Physical Review B* 46, 5849 (1992).
- [27] T. Takeda and J. Kubler, *Journal of Physics F: Metal Physics* 9, 661 (1979).
- [28] L. Smrčka, *Czechoslovak Journal of Physics B* 34, 694 (1984).
- [29] J. Petr and L. Smrčka, *Czechoslovak Journal of Physics B* 35, 62 (1985).
- [30] E. Krasovskii, *Physical Review B* 56, 12866 (1997).
- [31] D. Singh, "Planes waves, pseudopotentials and the lapw," (1994).2
- [32] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. Singh, *Solid state communications* 114, 15 (2000).
- [33] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. Singh, *Solid state communications* 114, 15 (2000).

- [34] D. Singh, *Physical Review B* 43, 6388 (1991).
- [35] G. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordström, *Physical Review B* 64, 195134 (2001).
- [36] G. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordström, *Physical Review B* 64, 195134 (2001).
- [37] I. E. Gas, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [38] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties* (2001).
- [39] G. BENABDELLAH et al., *Investigation des propriétés optoélectroniques et structurale de l'alliage ternaire BxAl1-xAs.*, Ph.D. thesis (2018).
- [40] P. Ru_eux, *Interaction of hydrogen with sp²-bonded carbon*, Ph.D. thesis, Université de Fribourg (2002).
- [41] P. Blaha and K. Schwarz, *Hyperfine Interactions* 52, 153 (1989).
- [42] P. Dufek, P. Blaha, and K. Schwarz, *Physical review letters* 75, 3545 (1995).
- [43] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Physical Review B* 42, 2051 (1990).
- [44] B. Winkler, P. Blaha, and K. Schwarz, *American Mineralogist* 81, 545 (1996).
- [45] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Sche_er, *Physical review letters* 74, 1387 (1995).3
- [46] X.-G. Wang, W. Weiss, S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, and M. Sche_er, *Physical Review Letters* 81, 1038 (1998).
- [47] B. Kohler, S. Wilke, M. Sche_er, R. Kouba, and C. Ambrosch-Draxl, *Computer physics communications* 94, 31 (1996).

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

4.1 Introduction

La spintronique ou électronique de spin est une nouvelle génération de la technologie de la micro-électronique qui utilise à la fois la charge et le spin. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (Diluted Magnetic Semi-Conductors) (DMS) et les ferromagnétiques demi-métalliques (HMF) devraient être des matériaux prometteurs pour les dispositifs de spin multifonctionnels basés sur l'injection de spin [1,2].

Le semi-conducteur magnétique dilué (DMS) est un alliage semi-conducteur dans lequel certains cations sont remplacés par des ions magnétiques [3]. Le semi-conducteur magnétique dilué (DMS) étant que matériau potentiel dans les applications de spintronique attire énormément l'attention des scientifiques. Ces matériaux qui ont des bonnes propriétés semi-conductrices et ferromagnétiques jouent un rôle très important dans les applications technologiques, telle que les transitions à spin, les dispositifs à micro-ondes et les mémoires à semi-conducteurs [4,5]. Parmi ces matériaux DMS, nous avons des semi-conducteurs III-V ou II-VI dopés avec des métaux de transition (TM) [6], ou les semi-conducteurs III-Mn-V tels que $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ [5-7] et $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ [8] qui ont fait l'objet d'études approfondies.

Les HMF sont des matériaux ayant des propriétés métalliques à un état de spin et un comportement semi-conducteur dans la direction opposée. Ils montrent une polarisation de spin à 100% près du niveau de l'énergie de Fermi E_F . Groot et al. ont découvert pour la première fois la demi-métallicité (HM) dans les alliages NiMnSb Heusler[9], sur la base de cette découverte, de nombreux matériaux à base de HMF ont été théoriquement prédits et synthétisés expérimentalement, tel que les composés de sphalérite, les composés hybrides organiques, les composés organiques purs, et les oxydes de métaux de transition [10-11].

Récemment, afin de développer des matériaux DMS, une attention particulière a été accordée au semi-conducteur d'oxyde à large bande interdite [12-13]. Les résultats de calcul encourageants pour le composé ferromagnétique ZnO:TM corroborent cette préoccupation [14-15]. Par conséquent, de nombreuses expériences ont été réalisées par différentes méthodes sur les films minces ZnO:TM

L'oxyde de zinc ZnO est un semi-conducteur à une large bande interdite (3.3eV) à température ambiante [16], qui attire beaucoup d'attention en raison de

son utilisation potentielle dans les diodes laser UV et des émetteurs de lumière bleue UV[17]. Récemment, en raison de la prédiction de la phase ferromagnétique de type p[18], le ZnO a également été considéré comme un matériau prometteur pour les DMS. Il est dopé avec des éléments de transition magnétique 3d citons le Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , etc. les premiers résultats expérimentaux ont été bientôt publiés par Ueda et al en 2001[19].

Les éléments de transition ont des électrons de valence correspondant à l'orbitale 4s et des orbitales 3d partiellement remplies. En général, les ions des métaux de transition 3d substituent les cations du semi-conducteur principal ZnO [20,21] le composé binaire cité a une structure wurtzite formée par des liaisons tétraédriques (sp^3) [22], et les bandes d du métal de transition s'hybrident avec la bande de valence (O-p) dans le ZnO pour former la liaison tétraédrique. L'anion adopte généralement une position d'équilibre plus proche d'une paire de cations que l'autre ce qui provoque une anomalie structurale.

Le couplage des électrons d locaux du métal de transition avec le gap du semi-conducteur conduit à de nombreuses propriétés importantes, telles que les effets magnéto-optiques et magnéto-électriques [23,24].

Les DMSs combinent deux caractéristiques intéressantes : Semi-conductivité et ferromagnétisme, cela offre une possibilité pour intégrer des nouvelles fonctionnalités dans des dispositifs semi-conducteurs existants. Trouver un semi-conducteur ferromagnétique dilué à température ambiante est un défi majeur, Au vu des différentes possibilités de matériaux susceptibles d'être ferromagnétiques à température ambiante, les composés ternaires chalcopyrites. Ces derniers ont été explorés pour des applications pratiques dans les dispositifs spintroniques, en raison de leur comportement à la température de Curie élevée et de leur similarité structurelle par rapport aux semi-conducteurs conventionnels. Raison pour laquelle nous avons effectué dans ce travail, une étude *ab-initio* des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques de chalcopyrite ZnMO_2 ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}$) en utilisant la méthode des ondes plane linéairement augmentées à potentiel total (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

4.2 Structure chalcopryrite et détails de calcul

4.2.1 Structure chalcopryrite

Généralement, un ternaire chalcopryrite, est composé de mélange entre deux structures Zinc blende et introduit un changement du groupe de symétrie du (F-43m) au $I\bar{4}2d$ caractérisant ainsi une structure quadratique chalcopryrite pour ces types de cristaux, le paramètre de maille c devrait être le double du paramètre a [23], or les chalcopryrites présentent, de par l'alternance des cations, des modifications structurales qui sont :un déplacement anionique u (aussi appelé le paramètre interne) et une compression quadratique c/a [10]. Le paramètre u représente la position d'atome C, dépend de l'interaction entre A-C et B-C avec des longueurs de liaison différentes ($R_{AC} \neq R_{BC}$). Alors que la maille élémentaire quadratique de la structure chalcopryrite peut être considérée comme deux mailles blende l'une au-dessus de l'autre suivant l'axe z , mais avec alternativement deux plans cationiques différents suivants cette direction ainsi que suivant la direction (110). Le fait de remplacer un cation unique dans la structure blende par deux cations différents crée deux distorsions majeures dans la structure «mère». L'une est le déplacement des anions par rapport à leur position $(a/4, a/4, a/4)$ dans la Zinc blende. L'autre est la compression de la maille élémentaire suivant l'axe z . ces deux distorsions confèrent à la structure chalcopryrite une anisotropie qui n'était pas présente dans la structure Zinc blende (*Figure 4.1*). Le réseau est distordu avec une hauteur de cellule unie et légèrement inférieure au double de la base. Les positions atomiques sont illustrées dans le (*Tableau 4.1*)

Tableau 4-1 : Les positions atomiques de composé $ZnMO_2$ (M : élément de transition)

<i>Position</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
<i>4A</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
	<i>0</i>	<i>1/2</i>	<i>1/4</i>
<i>4B</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>1/2</i>
	<i>0</i>	<i>1/2</i>	<i>3/4</i>
<i>8C</i>	<i>u</i>	<i>1/4</i>	<i>1/8</i>
	<i>-u</i>	<i>3/4</i>	<i>1/8</i>
	<i>3/4</i>	<i>u</i>	<i>7/8</i>
	<i>1/3</i>	<i>-u</i>	<i>7/8</i>

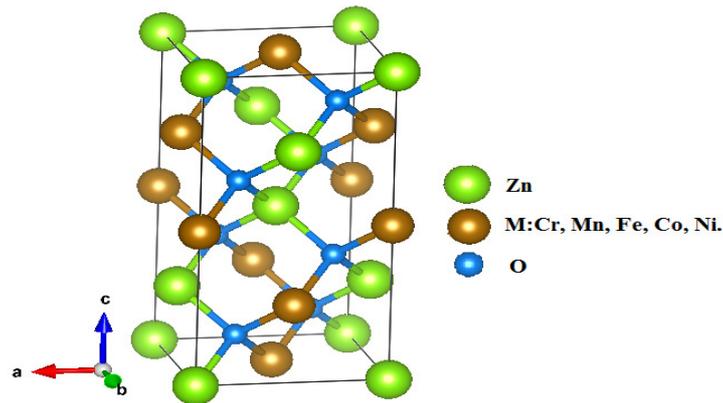


Figure 4-1 : Structure chalcopyrite des composés $ZnMO_2$, ($M = Cr, Mn, Fe, Co$ et Ni).

4.2.2 Détails de calcul

Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes linéairement augmentées (*FP-LAPW*) [25] qui est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) [26]. Cette méthode est implémentée dans le code *WIEN2K* [27], le potentiel d'échange et de corrélation est menés par l'approximation de gradient généralisée GGA-PBEsol proposé en 2008 par Perdew et al [28-29-30]. Ce potentiel d'échange et de corrélation donne de bons résultats pour les paramètres structurels par rapport à l'approximation de densité locale (LDA) [31], mais pour les autres propriétés (électroniques et magnétiques), nous choisissons l'approximation *TB mBJ* (*Tran Blaha- modified Beck Jonson*) [32]. Cette approche est conçue pour améliorer les valeurs des gaps énergétiques [33-34]. Dans la méthode *FP-LAPW* la cellule primitive est divisée en deux types de régions, Des sphères *Muffin-Tin* (*MT*) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_{mt} , Une région interstitielle restante. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée: solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère *MT* et ondes planes dans la région interstitielle

Les fonctions de base, les densités électroniques, et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieure des sphères *Muffin-tin* jusqu'à $l_{max} = 10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cutoff (rayon de coupure) $R_{mt}K_{max} = 8$ (où R_{mt} est le plus petit rayon de la sphère *MT*,

K_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres).

Dans nos calcul, les états Zn ($4s^23d^{10}$), O ($2s^22p^4$), Mn ($4s^23d^5$), Cr ($4s^13d^5$), Fe ($4s^23d^6$), Co ($4s^23d^7$), et Ni ($4s^23d^8$) peut être considéré comme des électrons de valence, tandis que les états 3p des éléments de transitions sont traités comme des orbitales locales. Les rayons R_{mt} retenus sont 2,04, 1.81, 1.87, 1.88, 1.88, 1.87 Bohr pour Zn, Cr, Mn, Fe, Co, et Ni respectivement tandis que la valeur R_{mt} pour l'atome O égale à 1,56 Bohr. Et pour calculer l'énergie totale, l'intégration sur la zone de Brillouin (BZ) en utilisant $7 \times 7 \times 7$ points-k dans le premier BZ

4.3 Les propriétés structurales

4.3.1 Paramètres de convergence

La précision de calcul auto-cohérent est fortement reposée sur la résolution de l'ensemble de base Ψ_K , de l'échantillonnage des points spéciaux \vec{K} dans la zone de Brillouin. Par conséquent, la convergence des paramètres numériques de la méthode FP-LAPW implémentée dans le code *WIEN2K* [35] ainsi que dans le code *RUNWIEN* [36], doit être testée. Dans cette méthode existe deux paramètres de base doivent être perfectionnés pour décrire parfaitement le système étudié afin d'assurer une meilleure convergence.

Le premier paramètre est le produit entre le rayon muffin-tin moyen R_{mt} et le vecteur K_{max} ($R_{mt} \times K_{max}$, noté $(R_{mt}K_{max})$). Ce produit représente le plus grand vecteur des \vec{K}_n dans l'extension des ondes planes décrivant la région interstitielle.

$$\varphi_I^{K_n} = \sum_{K_n}^{K_{max}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} c_{K_n} e^{K_n \cdot r} \quad (VI.1)$$

Avec $K_n = G_n + K$

Où G_n sont des vecteurs du réseau réciproque et \vec{K} est un vecteur d'onde défini dans la première zone de Brillouin. Les solutions aux équations de Kohn-Sham sont développées dans cet ensemble combiné de la base à la *FP-LAPW* selon la méthode variationnelle linéaire.

La sélection spécifique des rayons *Muffin-Tin* R_{mt} devrait réduire la région interstitielle entre les différentes sphères afin d'assurer une convergence rapide. En effet, des petites valeurs de ces rayons mêlent une zone interstitielle plus grande et comme cette région est traitée par des ondes planes, le temps de calcul sera plus long.

Ces valeurs dépendent de la particularité de l'étude et des propriétés atomiques et de la structure du système étudié.

Le deuxième paramètre est le nombre de points spéciaux \vec{K} utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin. Cette intégration consiste en l'évaluation de la somme sur les états occupés en utilisant les opérations de symétrie pour réduire le nombre d'intégral nécessaire au calcul les grandeurs physiques qui nous intéressent (densité électronique, énergie totale,...). En utilisant des points spéciaux \vec{K} discrets dans la zone de Brillouin les équations de Kohn-Sham sont résolues dans l'espace réciproque en prenant des points spéciaux. Le choix des points \vec{K} doit être soigneusement spécifié afin de bien représenter la fonction d'onde.

Nous avons procédé à une multitude de tests de convergence sur une large gamme de systèmes afin de déterminer l'importance du paramètre $R_{mt} \times K_{max}$ et le nombre des points spéciaux \vec{K} dans les méthodes *FP-LAPW*. Dans cette étude, les rayons muffin-tin R_{mt} sont choisis de telle sorte qu'il n'y aura aucun recouvrement des sphères *Muffin-Tin*. Compte tenu du recouvrement important entre les états de semi-cœur et les états de valence, ces états semi-cœur ont été inclus explicitement dans le calcul. L'énergie de coupure, qui définit la séparation entre les états de cœur et les états de valence, est choisie égale à $-6.0 Ry$. Les effets de relativistes sont pris en compte par l'utilisation de l'approximation relativiste scalaire lors du calcul des états électroniques. Le choix de la grille des points spéciaux \vec{K} dans la zone de Brillouin irréductible, le produit $R_{mt}K_{max}$, le l_{max} ainsi que nous tenons à préciser que le nombre de points spéciaux dans la première zone de Brillouin (\vec{K} IBZ), est cruciallement dépendant du nombre des matrices de symétrie. En fixant $RK_{max} = 7$, un premier test de convergence a été réalisé pour déterminer le nombre de k-points requis, à l'aide duquel on effectue un deuxième test pour déterminer RK_{max} optimal (*Figure 4.2*). Finalement avec un nombre suffisant de fonctions d'ondes planes en utilisant 400 points k , avec un critère de convergence égal à $10^{-4} Ry$ pour l'énergie totale, ont été atteints pour 13 à 21 itérations dans le calcul auto-cohérent.

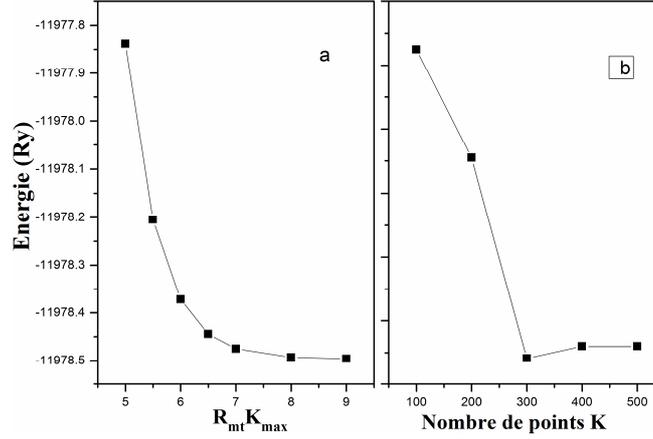


Figure 4-2 : (a) la variation de l'énergie totale en fonction du produit $R_{mt} \times K_{max}$, (b) la variation de l'énergie totale en fonction des points spéciaux k pour les composés chalcopyrites $ZnMO_2$.

4.3.2 L'optimisation géométrique ou structurale

L'optimisation de la géométrie est un processus en deux étapes. Premièrement, l'optimisation de la géométrie interne du réseau par la méthode de Hellmann-Feynman [37] (u pour la phase chalcopyrite), est basée sur la procédure mini qui fait partie de la norme des codes *WIEN2K* ou *RUNWIEN*.

Dans le cadre d'une tâche mini, *WIEN2K* détermine les forces agissant sur les atomes au sein de la cellule unitaire et déplaçant en conséquence ces atomes. Le processus est répété jusqu'à ce que la force moyenne descende en dessous d'un certain seuil, typiquement fixée à 1 mRyd/bohr, où la variation d'énergie est négligeable. Deuxièmement, l'énergie du cristal est calculée pour une grille de valeurs : de volume V et du facteur c/a , chaque point de la grille impliquant la minimisation par rapport à la géométrie interne des cellules. Cinq à sept valeurs de c/a sont typiquement utilisées pour chaque volume et le tout sont ajusté via un polynôme pour déterminer le meilleur facteur c/a . Le résultat final de ce processus est un ensemble de valeurs de l'énergie d'équilibre *versus* le volume cellulaire, $E(V) = \min_{(c/a, u)} E(V, c/a, u)$. La géométrie de l'équilibre, le module de compressibilité et l'équation d'état sont alors obtenus en fournissant les courbes $E(V)$ au code *GIBBS* [38], qui met en œuvre une analyse des propriétés thermodynamiques basées sur le modèle quasi harmonique de Debye ou par une extrapolation de l'énergie obtenue E_{tot} par l'équation d'état de *Murnaghan* [39] donnée par la formule suivante :

$$E(V) = E_0 + B_0 V_0 \times \left[\frac{1}{B'_0(B'_0 - 1)} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0 - 1} + \frac{V}{B'_0 V_0} - \frac{1}{B'_0 - 1} \right] \quad (IV.2)$$

Avec E_0 : l'énergie de l'état fondamental, B : module de compression, B' : dérivée première du module de compression, V : volume de la maille et V_0 : volume initial de la maille.

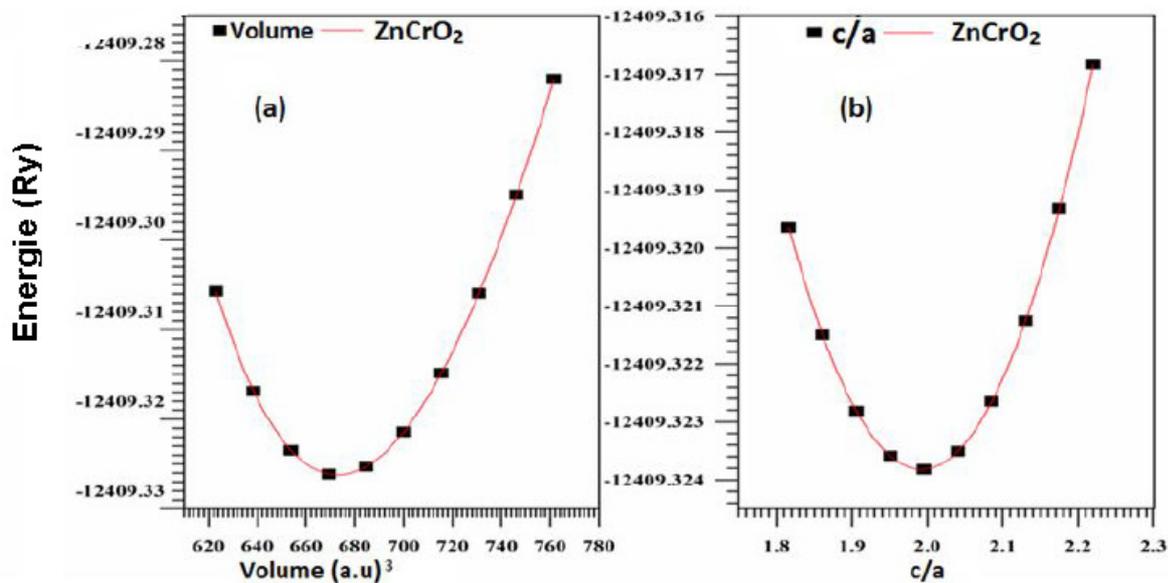


Figure 4-3: (a) Variations de l'énergie totale en fonction du volume V , (b) Variations de l'énergie totale en fonction du rapport c/a de composé chalcopyrite ZnCrO_2

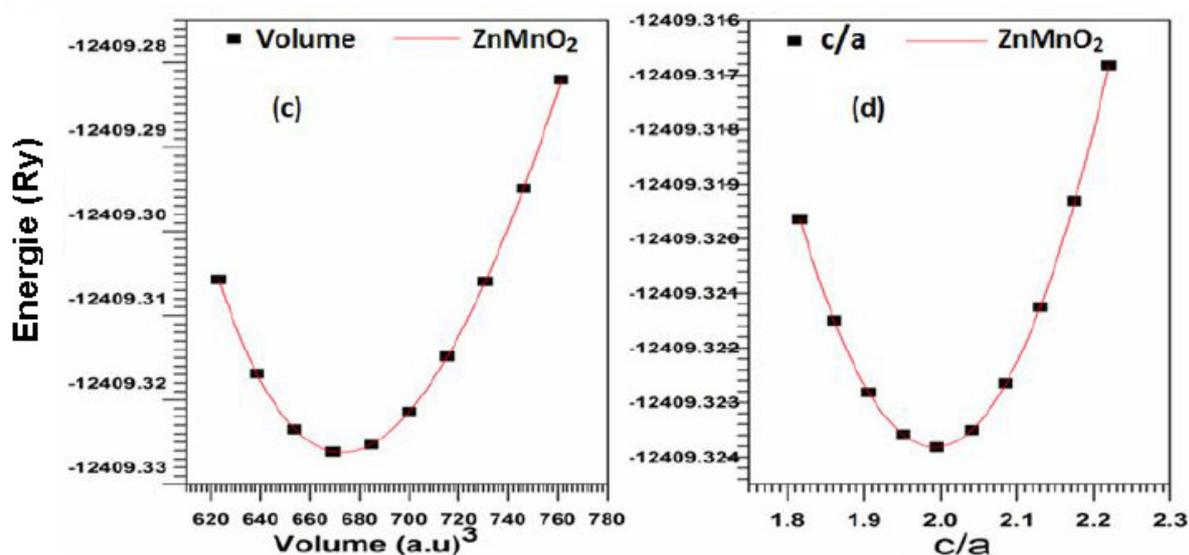


Figure 4-4: (c) Variations de l'énergie totale en fonction du volume V , (d) Variations de l'énergie totale en fonction du rapport c/a de composé chalcopyrite ZnMnO_2 .

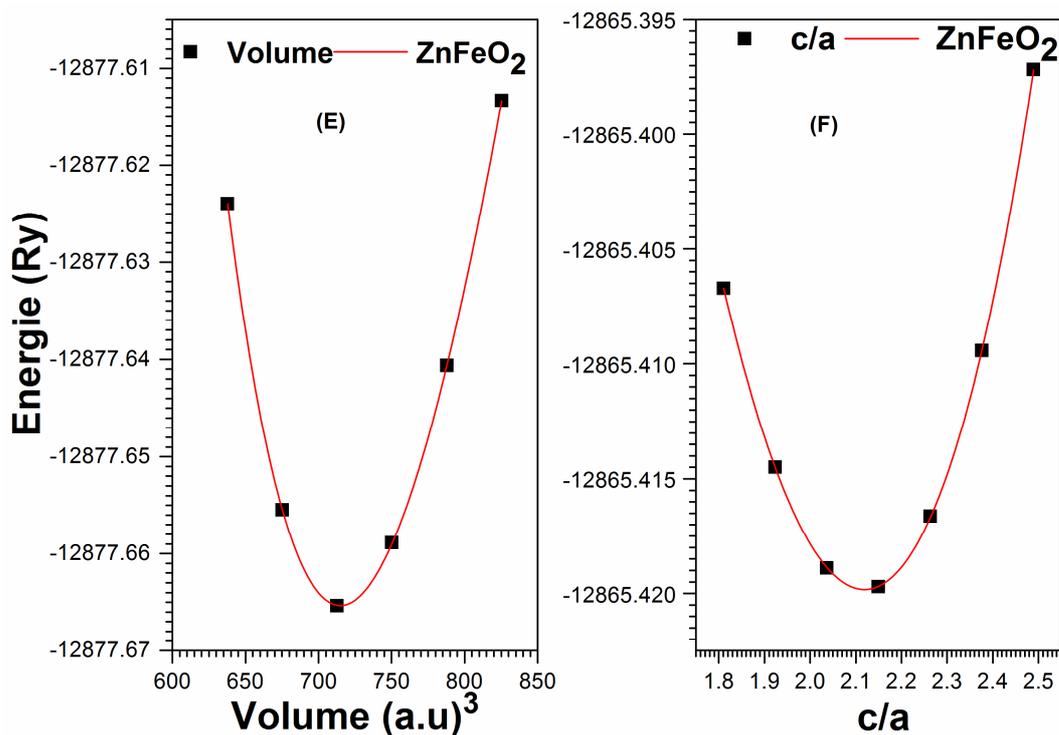


Figure 4-5: (E) Variations de l'énergie totale en fonction du volume V , (F) Variations de l'énergie totale en fonction du rapport c/a de composé chalcoppyrite ZnFeO_2 .

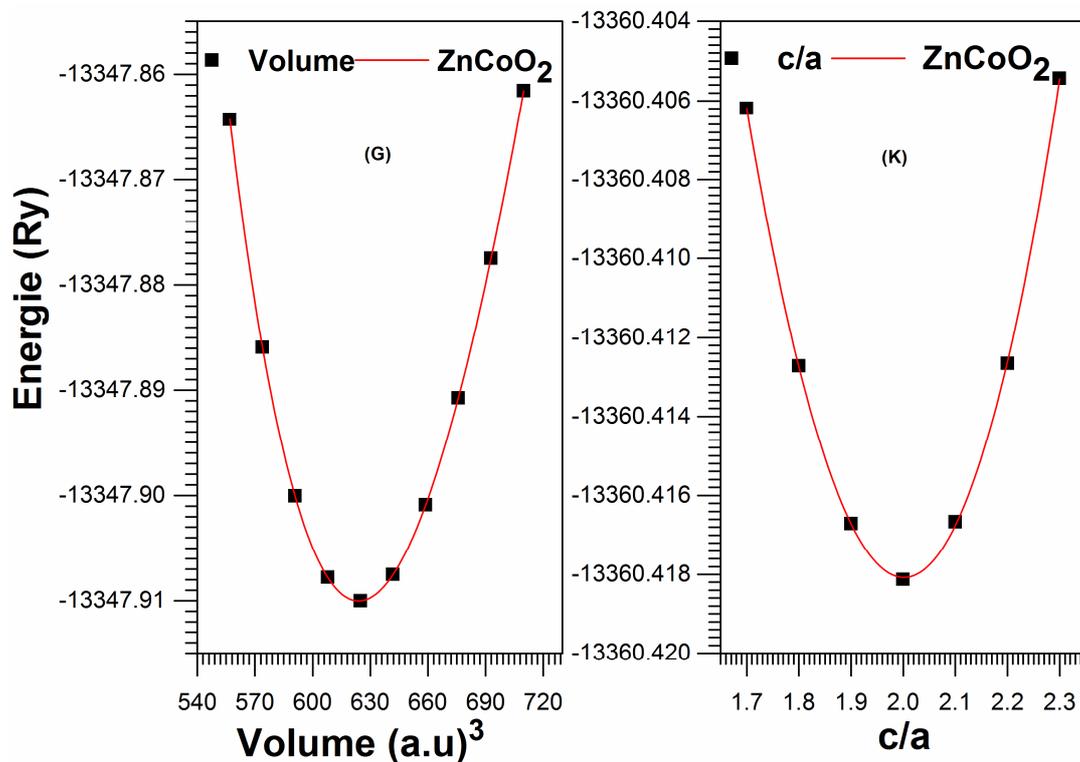


Figure 4-6 : (G) Variations de l'énergie totale en fonction du volume V , (K) Variations de l'énergie totale en fonction du rapport c/a de composé chalcoppyrite ZnCoO_2 .

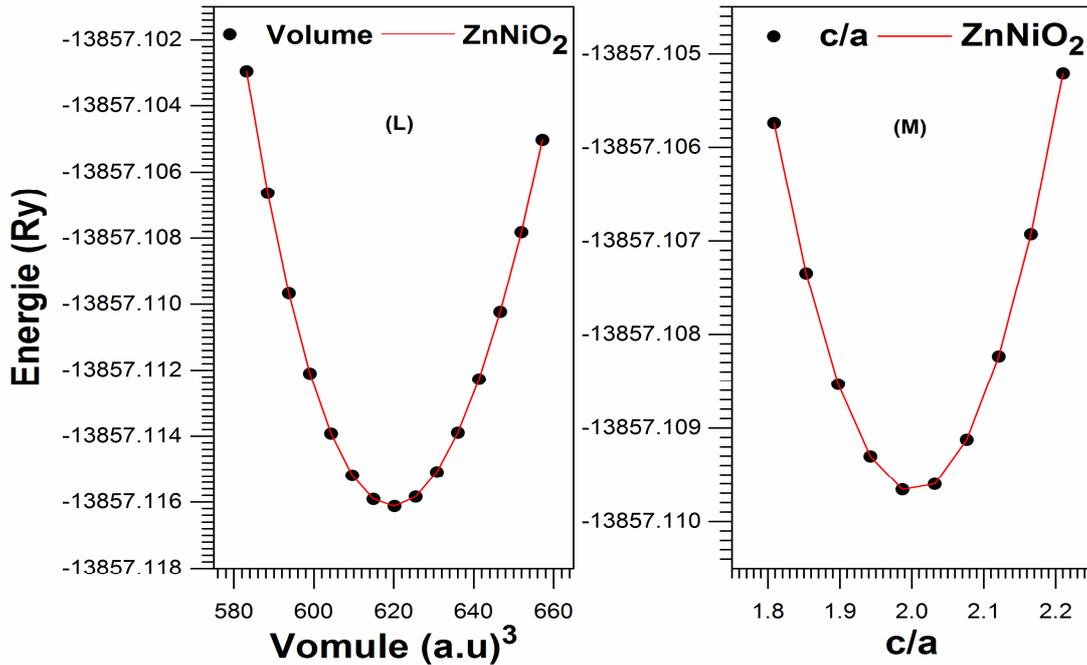


Figure 4-7: (L) Variations de l'énergie totale en fonction du volume V , (M) Variations de l'énergie totale en fonction du rapport c/a de composé chalcopyrite ZnNiO_2 .

Tableau 4-2: Les paramètres de maille a et c , les positions internes après relaxation u , x , y et z , B ainsi que B' , a Ref: [54], b Ref: [55]

Composés	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	c/a	$B_0(\text{GPa})$	B_0	u
ZnCrO_2	4.70	9.40	2	124.64	4.67	0.24
Autre	4.71 ^a	9.42 ^a	1.99 ^a	124.63 ^a	5.33 ^a	0.245 ^a
calculé	4.64 ^b	9.28 ^b	2 ^b	125 ^b	–	–
ZnMnO_2	4.65	9.26	1.99	140.82	4.6	0.25
Autre	4.67 ^a	9.34 ^a	2 ^a	121.67 ^a	5.85 ^a	0.248 ^a
calculé	4.69 ^b	9.38 ^b	2 ^b	141 ^b	–	–
ZnFeO_2	4.60	9.20	2	146.00	4.55	0.25
Autre	4.67 ^a	9.15 ^a	1.95 ^a	130.67 ^a	4.55 ^a	0.249 ^a
calculé	4.61 ^b	9.22 ^b	2 ^b	129 ^b	–	–
ZnCoO_2	4.55	9.00	1.98	149.76	4.36	0.25
Autre	4.61 ^a	9.18 ^a	1.99 ^a	134.23 ^a	4.63 ^a	0.255 ^a
calculé	4.61 ^b	9.22 ^b	2 ^b	128 ^b	–	–
ZnNiO_2	4.50	8.99	1.99	160.96	4.72	0.25
Autre	4.57 ^a	9.19 ^a	2.01 ^a	138.03 ^a	4.74 ^a	0.254 ^a
calculé	4.63 ^b	9.26 ^b	2 ^b	117 ^b	–	–

Les valeurs des paramètres de maille, le facteur c/a , les positions internes après relaxation u , x , y et z , B ainsi que B' sont regroupés et comparés aux valeurs théoriques et expérimentales existant dans la littérature dans le (Tableau 4.2). D'après les résultats présentés dans ce tableau, on constate qu'ils sont en bon accord avec les données disponibles pour nos composés

4.4 Les propriétés élastiques

Les propriétés élastiques d'un solide dépendent de ses constantes élastiques, ces constantes établissent un lien entre le comportement mécanique et dynamique d'un cristal et donnent des informations importantes sur la nature des forces qui opèrent dans le solide. En raison de la symétrie $C_{ij} = C_{ji}$, le nombre total de composantes indépendantes (constantes élastiques) peut être réduit de 36 à 21 [44]. Ce nombre peut être encore réduit en utilisant la symétrie du cristal. Pour une phase ayant des structures cristallines tétraogonales [45].

$$C_{tetral} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & & & \\ & C_{11} & C_{13} & & & \\ & & C_{33} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{44} & \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix} \quad (IV.3)$$

Les constantes élastiques sont définies au moyen d'une expansion de Taylor de l'énergie totale $E(V, \delta)$ pour le système, par rapport à une petite déformation (δ) du réseau. Si nous considérons les vecteurs du réseau de Bravais d'une structure cristalline sous forme matricielle(R), la distorsion du réseau(R'), est exprimée en multipliant R par une matrice de distorsion symétrique ($\delta_{xy} = \delta_{yx}$), c'est-à-dire: ($R' = R \times D$) qui s'écrit comme:

$$D = \begin{bmatrix} 1 + \delta_{xx} & \frac{\delta_{xy}}{2} & \frac{\delta_{xz}}{2} \\ \frac{\delta_{yx}}{2} & 1 + \delta_{yy} & \frac{\delta_{yz}}{2} \\ \frac{\delta_{zx}}{2} & \frac{\delta_{zy}}{2} & 1 + \delta_z \end{bmatrix} \quad (IV.4)$$

et dans la notation de Voigt (il est souvent pratique de passer à la notation de Voigt pour réduire le nombre d'indices.) La notation de Voigt remplace $xx \rightarrow 1$, $yy \rightarrow 2$, $zz \rightarrow 3$, $zy(etyz) \rightarrow 4$, $xz(etzx) \rightarrow 5$, $xy(etyx) \rightarrow 6$)

$$D = \begin{bmatrix} 1 + \delta_1 & \frac{\delta_6}{2} & \frac{\delta_5}{2} \\ \frac{\delta_6}{2} & 1 + \delta_2 & \frac{\delta_{yz}}{2} \\ \frac{\delta_5}{2} & \frac{\delta_4}{2} & 1 + \delta_3 \end{bmatrix} \quad (\text{IV.5})$$

Nous exprimons l'énergie du système contraint au moyen d'une expansion de Taylor en fonction des paramètres de distorsion,

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left(\sum_{i=1}^6 \tau_i \delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} \delta_i \delta_j + 0(\delta^3) \right) \quad (\text{IV.6})$$

Les termes linéaires disparaissent si la déformation ne change pas le volume du cristal. Sinon, τ_i sont liés à la déformation du cristal et C_{ij} sont des constantes élastiques et V_0 c'est le volume du système non contraint et nous l'utilisons pour évaluer les constantes élastiques.

○ Cas d'un système Tétragonal

Il y a six constantes élastiques indépendantes pour une symétrie tétragonale avec le groupe d'espace numéro 89-142 (75-88), appelé C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} (C_{16})[46]. Comme nous avons six constantes élastiques indépendantes, nous avons besoin de six déformations différentes pour déterminer ces constantes élastiques. Les six distorsions sont décrites ci-dessous. Les trois premières distorsions sont :

$$D_1 = \begin{bmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{IV.7})$$

$$D_2 = \begin{bmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1 + \delta)^2} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.8})$$

et

$$D_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{bmatrix} \quad (\text{IV.9})$$

Ces trois distorsions modifient les paramètres de maille dans les directions a, b et c. La symétrie du réseau contraint est donc toujours tétragonale, cependant le volume du réseau de distorsion change en utilisant D_1 et D_3 . et l'énergie pour ces distorsions peut être obtenue comme suit:

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0((C_{11} + C_{12})\delta^2 + 0(\delta^3)) \quad (\text{IV.10})$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0((C_{zz})\delta^2 + 0(\delta^3)) \quad (\text{IV.11})$$

$$C_{zz} = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (\text{IV.12})$$

et

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0\left(\frac{C_{33}}{2}\delta^2 + 0(\delta^3)\right) \quad (\text{IV.13})$$

pour calculer C_{16} est

$$D_7 = \begin{bmatrix} 1 + \delta & \delta & 0 \\ \delta & 1 - \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{IV.14})$$

l'énergie pour cette distorsion est

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0((C_{11} - C_{12} + 2C_{66} + 4C_{16})\delta^2 + 0(\delta^3)) \quad (\text{IV.15})$$

4.5 Calcul des propriétés élastiques des composés chalcopyrites ZnMO_2

Les propriétés élastiques des solides sont de prés liées à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide, telles que l'équation d'état (eos), la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la température de Debye et le point de fusion. À partir des constantes élastiques, on peut obtenir des informations sur les caractéristiques des liaisons entre les plans atomiques adjacents, et sur le caractère anisotrope de la liaison et de la stabilité structurale.

4.5.1 Les constantes élastiques

Les constantes élastiques exigent la connaissance de la courbe de l'énergie en fonction de la déformation de la maille élémentaire et la stabilité mécanique d'une structure cristalline provient de la formulation de M. Born et K. Huang [25]. Les matériaux à structure cristalline tétragonale possèdent six constants élastiques indépendants : C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{44} et C_{66} [46]. Donc, un ensemble de six équations est nécessaire pour les calculer.

Les constantes élastiques calculées C_{ij} des composées chalcopyrites $ZnMO_2$ sont présentées dans le tableau 4.4. L'étude des chalcopyrites ayant un anion dans la multiplicité de haut site de la structure chalcopyrite abondent. Toutefois, à notre connaissance, il n'y a pas de résultats expérimentaux ou théoriques concernant les propriétés mécaniques de ces deux chalcopyrites.

Pour tous nos calculs, l'énergie de déformation est définie positive ; comme le prouve la réalisation des critères de stabilité de Born pour les structures tétragonales[47]

$$C_{11} > 0, C_{12} > 0, C_{13} > 0, C_{33} > 0, C_{66} > 0, C_{44} > 0$$

$$C_{11} - C_{12} > 0$$

$$C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0$$

$$2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} > 0$$

Le module de compressibilité B est insuffisant pour décrire complètement la résistance mécanique d'un matériau. Cette valeur est liée uniquement aux forces de pressions normales appliquées à sa surface et ne prend pas en compte les forces tangentielles. Il est nécessaire d'introduire le module de cisaillement G lié aux contraintes de cisaillement appliquées aux forces qui agissent pour déplacer des plans parallèles du solide dans la direction de la force. Le module de cisaillement G du matériau est un meilleur indicateur de la dureté que le module de compressibilité B.

$$G = \frac{\tau_{xy}}{\gamma_{xy}} = \frac{F/A}{\Delta x/l} = \frac{F l}{\Delta x A} \quad (\text{IV.16})$$

Afin de vérifier la cohérence de la relaxation effectuée pour l'obtention des constantes élastiques, nous pouvons comparer le module d'élasticité isostatique ("bulkmodulus"

en anglais) donné dans le tableau (4.3) avec ceux calculés via les C_{ij} par l'approche de Voigt (hypothèse de déformation uniforme) [48-49].

$$B_V = \frac{1}{9}(2C_{11} + 2C_{12} + C_{33} + 4C_{33}) \quad (\text{IV.17})$$

Ainsi que par celui de Reuss (contrainte uniforme) [50], qui se trouve être normalement équivalentes pour l'étude d'un cristal en volume.

$$B_R = \frac{(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2}{C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13}} \quad (\text{IV.18})$$

Nous pouvons remarquer que la marge $[B_R, B_V]$ est constante et faible, d'autre part, lorsque le calcul est indépendant de B la gamme d'erreur est très petit. Ceci peut être vu comme une estimation très conservatrice de l'erreur dans nos constantes élastiques. Les approximations de Voigt et de Reuss fournissent, en effet, une estimation du comportement élastique d'un matériau isotrope pour le cas d'un échantillon polycristallin. Un tel milieu aurait un cisaillement simple et constant, G, majoré par

$$G_v = \frac{1}{15}(2C_{11} - C_{12} + C_{13} - 2C_{13} + 6C_{44} + 3C_{66}) \quad (\text{IV.19})$$

Et minoré par :

$$G_R = 15/(8s_{11} + 4s_{33} - 4s_{12} - 8s_{13} + 6s_{44} + 3s_{66}) \quad (\text{IV.20})$$

Où $S = C^{-1}$.

Nous pouvons voir aussi que la gamme de G est grande par rapport à la valeur réelle du module de cisaillement. Quoi qu'il en soit, les limites de Voigt et Reuss peuvent être en moyenne, proposées par Hill [51], pour produire une estimation du module de cisaillement d'un polycristal.

$$B_H = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (\text{IV.21})$$

$$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (\text{IV.22})$$

Ces valeurs peuvent être utilisées pour déterminer le coefficient de Poisson:

$$\nu = \frac{3B-2G}{6B+2G} \quad (\text{IV.23})$$

Ce coefficient est estimé pour nos composés dans l'éventail habituel des matériaux ioniques plutôt que dans celui des matériaux covalents [49]. Le module de Young ou module d'élasticité (longitudinal) ou encore module de traction, constante reliant la contrainte de traction (ou de compression) et la déformation du matériau isotrope soit :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{IV.24})$$

Il est à noter que la mesure de l'incompressibilité B donne la résistance au changement de volume alors que G est un indicateur fiable de la dureté [52-53]. Les tableaux (4.5) et (4.6) donnent les constantes élastiques du module compressibilité B, du module de cisaillement G, du module de Young E, du coefficient de Poisson et de l'anisotropie pour les composés ZnMO₂.

Pour mesurer la malléabilité des matériaux, nous utilisons le ratio de Pugh qui est une quantité sans dimension définie par [53]

$$Pu = B_H/G_H \quad (\text{IV.25})$$

✚ Si B/G > 1.75 alors le comportement est alors ductile

✚ sinon le comportement est alors fragile

Les valeurs trouvées dans notre cas sont égales (5.55, 5.86, 4.43, 5.66, 5.07) (ZnCrO₂, ZnMnO₂, ZnFeO₂, ZnCoO₂, ZnNiO₂, respectivement), ces derniers sont plus élevés que la valeur critique indiquant que ces composés étudiés sont fragiles tout en ayant un caractère ductile. En comparant le module B des chalcopyrites ZnMO₂, avec les références [54-55] voir le (Tableau 4.2), ces résultats sont similaires à nos résultats. Le module de cisaillement G montre que les liaisons entre les atomes sont plus fortes en (ZnMO₂ ou M = Cr, Mn, Ni, Fe, Co). Il est donc nécessaire d'appliquer des forces de cisaillement intenses pour provoquer la rupture des liaisons chimiques entre les atomes de ces composés. Ainsi, il est clair que le module de cisaillement G est un facteur de dureté plus important que le module de compressibilité B. Le module de Young d'un matériau est le rapport traction-déformation. Il en caractérise la rigidité, plus E est élevé physiquement, plus le matériau est rigide et plus E est faible, plus le

matériau est tendre. (Tableau 4.5-8) indique que les valeurs du module de Young de nos composés restent globalement inférieures à celles des métaux. Cela prouve que nos composés ont un comportement plus rigide que les métaux.

En mécanique des milieux continus, et plus précisément en élasticité linéaire, les coefficients de Lamé sont les deux coefficients suivants :

- λ , ou *premier coefficient de Lamé*
- μ , le module de cisaillement, aussi appelé *second coefficient de Lamé*

Ces deux coefficients sont homogènes à une contrainte et ont donc pour unité le Pascal (Pa).

Dans un matériau homogène, isotrope, satisfaisant la loi de Hooke en 3 dimensions :

$$\sigma = 2\mu\varepsilon + \lambda tr(\varepsilon)I \quad (IV-26)$$

Où σ est le tenseur des contraintes, ε le tenseur des déformations, I le tenseur unité et $tr(\varepsilon)$ la trace. Le premier paramètre λ n'a pas d'interprétation physique, mais il sert à simplifier la matrice de raideur dans la loi de Hooke, ci-dessus. Les deux paramètres constituent un paramétrage des modules élastiques pour les matériaux homogènes isotropes, et sont donc liés aux autres modules. Selon les cas, on pourra choisir un autre paramétrage. En particulier, les coefficients de Lamé s'expriment en fonction du module de Young E et du coefficient de Poisson ν :

$$\lambda = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} \quad (IV-27)$$

$$\mu = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (IV-28)$$

L'anisotropie élastique est un autre concept fondamental des propriétés mécaniques d'un cristal. Elle explique la nature anisotrope des liaisons chimiques dans différentes directions. Pour étudier l'anisotropie élastique de $ZnMO_2$, nous avons adopté trois approches:

- ❖ Le modèle Voigt [49] qui décrit l'anisotropie élastique liée à la compressibilité, donné par la formule:

$$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \quad (\text{IV.29})$$

- ❖ Le modèle de Reuss [51] caractérisant l'anisotropie élastique, exprimé par la relation suivante:

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \quad (\text{IV.30})$$

Ces deux coefficients sont compris entre la valeur 0 qui indique que le matériau est isotrope et la valeur 1 qui indique que le composé présente une anisotropie maximale.

Pour nos solides, les valeurs trouvées sont A_B (0,97%, 0,28%, 0,07%, 0,02%, 0,01%), pour ZnCrO_2 , ZnMnO_2 , ZnFeO_2 , ZnCoO_2 , ZnNiO_2 respectivement, ces valeurs sont beaucoup plus petit que A_G (19%, 18.32%, 19.62%, 23.48%, 23.97%), pour ZnCrO_2 , ZnMnO_2 , ZnFeO_2 , ZnCoO_2 , ZnNiO_2 respectivement, ce qui signifie que le composé a acquis une anisotropie au cisaillement plus prononcée que l'anisotropie à la compressibilité.

- ❖ La troisième relation pour l'anisotropie est une combinaison de G_V , G_R , B_V et B_R . Il a un aspect général et est évalué par le dit indice universel d'anisotropie [56-57].

$$A_u = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{IV.31})$$

La valeur caractérise un caractère isotrope des cristaux alors que les déviations par rapport à la valeur nulle déterminent l'extension anisotrope [58]. Les valeurs calculées des composés à tester sont $A_u = 2.366$ et 2.249 et 2.477 et 3.069 et 6.152 pour ZnCrO_2 , ZnMnO_2 , ZnFeO_2 , ZnCoO_2 , ZnNiO_2 respectivement, montrant une anisotropie élastique appréciable.

Tableau 4-3: Les constantes élastiques calculées C_{ij} des composés chalcopyrites $ZnMO_2$

Compound	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}
ZnCrO₂	143.20	127.80	35.20	40.40	125.50	112.90
ZnMnO₂	163.80	149.50	39.60	40.90	134.70	135.30
ZnFeO₂	163.74	170.46	57.21	52.71	134.46	137.30
ZnCoO₂	164.09	171.01	50.60	50.60	142.95	140.81
ZnNiO₂	178.30	173.45	52.70	47.36	152.23	153.63

Tableau 4-4 : les constantes élastiques du module de masse B , du module de cisaillement G , du module de Young E , du coefficient de Poisson et de l'anisotropie pour les composés $ZnCrO_2$.

Parameters de $ZnCrO_2$	Voigt	Reuss	Hill
Module de compressibilité	124.10	121.70	122.90
Module de cisaillement (Lame Mu)	26.30	17.90	22.10
Lame lambda	106.50	109.80	108.10
Module de Young	73.80	51.20	62.00
Rapport de Poisson	0.40	0.40	0.40
Indice d'anisotropie universel	2.3		
Température élastique de Debye	301.80 K		
Vitesse moyenne du son	2349.90 (m/s)		

Tableau 4-5: les constantes élastiques du module de masse B , du module de cisaillement G , du module de Young E , du coefficient de Poisson et de l'anisotropie pour les composés $ZnMnO_2$.

Parameters de $ZnMnO_2$	Voigt	Reuss	Hill
Module de compressibilité	143.10	142.30	142.70
Module de cisaillement (Lame μ)	28.83	19.90	24.30
Lame λ	123.91	129.10	126.50
Module de Young	81.05	57.10	69.20
Rapport de Poisson	0.41	0.40	0.40
Indice d'anisotropie universel	2.3		
Température élastique de Debye	313.80-K		
Vitesse moyenne du son	2426.40 (m/s)		

Tableau 4-6: les constantes élastiques du module de masse B , du module de cisaillement G , du module de Young E , du coefficient de Poisson et de l'anisotropie pour les composés $ZnFeO_2$.

Parameters de $ZnFeO_2$	Voigt	Reuss	Hill
Module de compressibilité	146.20	146.00	146.11
Module de cisaillement (Lame μ)	39.35	26.44	32.90
Lame λ	119.99	128.37	124.18
Module de Young	108.34	74.82	91.81
Rapport de Poisson	0.37	0.41	0.39
Indice d'anisotropie universel	2.44		
Température élastique de Debye	352.90-K		
Vitesse moyenne du son	2683.19 (m/s)		

Tableau 4-7 : les constantes élastiques du module de masse B, du module de cisaillement G, du module de Young E, du coefficient de Poisson et de l'anisotropie pour les composés ZnCoO₂.

Parameters de ZnCoO ₂	Voigt	Reuss	Hill
Module de compressibilité	149.82	149.76	149.79
Module de cisaillement (Lame Mu)	36.36	22.53	29.44
Lame lambda	125.57	134.74	130.15
Module de Young	100.92	64.36	82.91
Rapport de Poisson	0.38	0.42	0.40
Indice d'anisotropie universel	2.3		
Température élastique de Debye	333.38-K		
Vitesse moyenne du son	2528.04 (m/s)		

Tableau 4-8 : les constantes élastiques du module de masse B, du module de cisaillement G, du module de Young E, du coefficient de Poisson et de l'anisotropie pour les composés ZnNiO₂.

Parameters de ZnNiO ₂	Voigt	Reuss	Hill
Module de compressibilité	161.00	160.96	160.98
Module de cisaillement (Lame Mu)	35.25	21.62	28.44
Lame lambda	137.50	146.54	142.02
Module de Young	98.57	62.1	80.58
Rapport de Poisson	0.39796	0.43	0.41
Indice d'anisotropie universel	3.15		
Température élastique de Debye	322.20-K		
Vitesse moyenne du son	2359.79 (m/s)		

4.6 Calcul de la structure de bande et densités d'états

4.6.1 Zone de Brillouin des structures chalcopyrites

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie

comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites.

Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes. Le plus simple rapprochement de la structure de la bande d'énergie pour un composé ternaire chalcopyrite est obtenu par intégration de la structure de bande du zinc blende binaire analogue dans la zone de Brillouin de chalcopyrite, Le volume de la maille élémentaire du réseau d'un chalcopyrite est quatre fois plus grand que celle du zinc blende, tandis que la zone de Brillouin est quatre fois plus petite (voir chapitre D).

Les structures de bandes électroniques calculées le long des lignes de symétrie de la première Zone de Brillouin sont présentées par la figure (4.8).

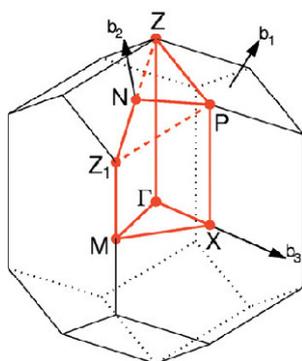


Figure 4-8: Représentation graphique de la première Zone de Brillouin de chalcopyrite $ZnMO_2$

Les structures de bandes électroniques de $ZnMO_2$ ($M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) sont calculées le long des lignes de symétrie de la zone de Brillouin avec un potentiel TB-mBJ ainsi que leurs densités d'état partiels et totaux. Ces graphiques montrent que la bande de valence et la bande de conduction à spin majoritaire, des composés $ZnCrO_2$, $ZnMnO_2$, se chevauchent au-dessous du niveau de Fermi ce qui signifie qu'ils ont un caractère métallique, tandis que les spins minoritaires de ces composés présentent un comportement d'un semi-conducteurs car des bandes vides se forment entre les bandes de valence et de conduction les (Fig : 4.9, 10) représentent les structures de bandes de ces deux composés. Par contre les spins minoritaires des composés $ZnFeO_2$ et $ZnNiO_2$ et $ZnCoO_2$ ont un caractère métallique. Tandis que les spins majoritaires ont des propriétés d'un semi-conducteurs (Fig : 4.11, 12, 13) représentent les

structures de bandes de ces trois composés respectivement. Nous en avons donc déduit que nos composés sont des demi-métaux.

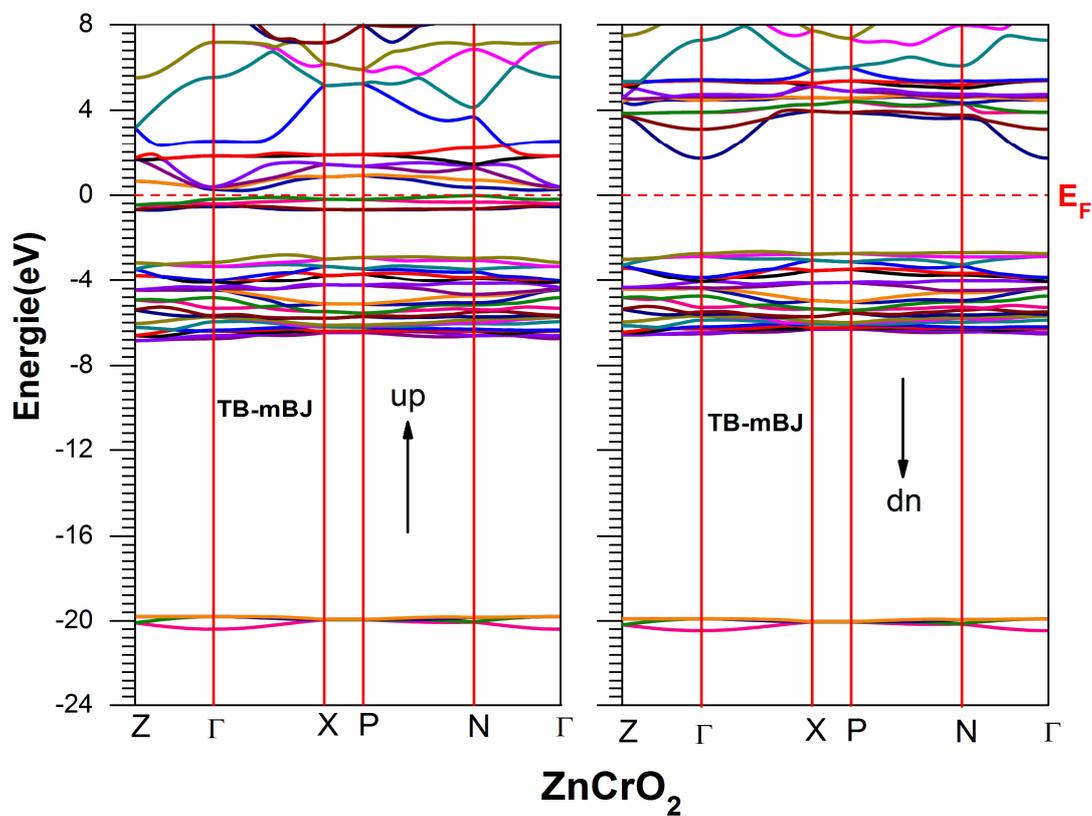


Figure 4-9 : les structures de bandes up et down de composés chalcopyrites ZnCrO_2

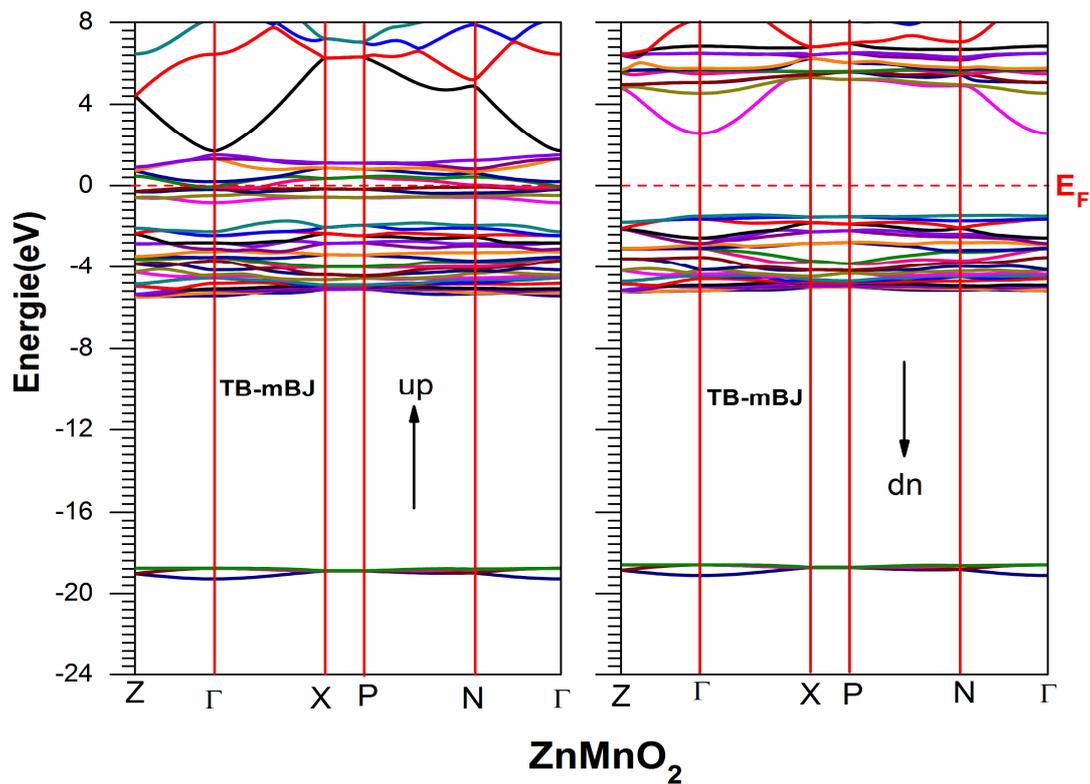


Figure 4-10 : les structures de bandes up et down de composés chalcopyrites ZnMnO₂

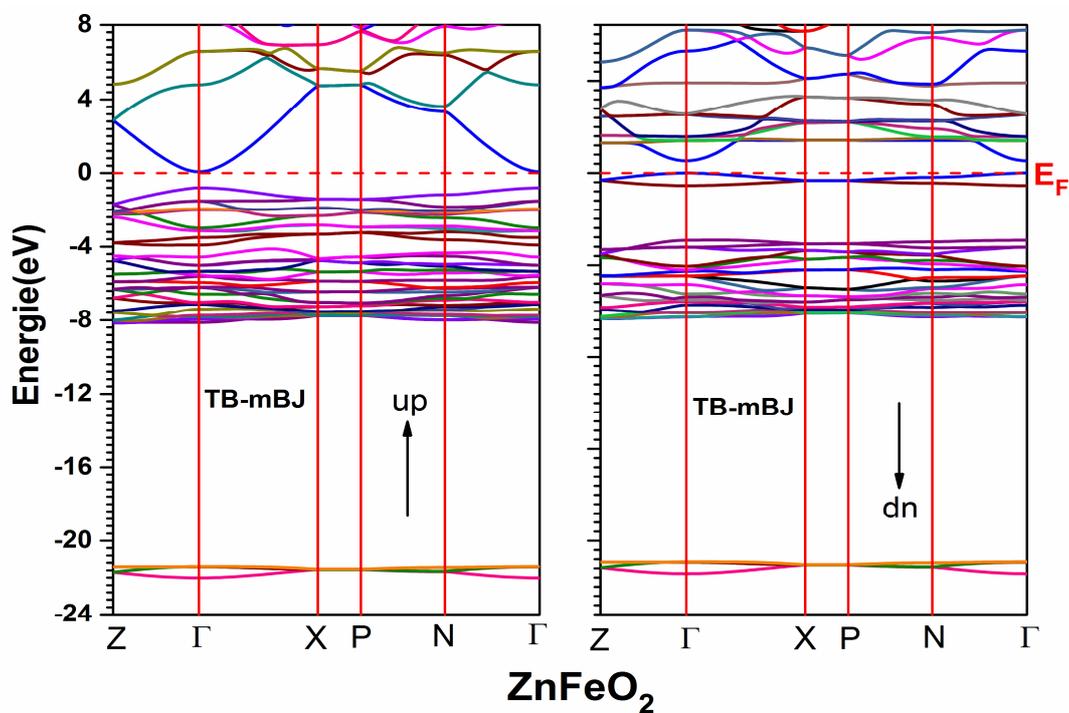


Figure 4-11 : les structures de bandes up et down de composés chalcopyrites ZnFeO₂

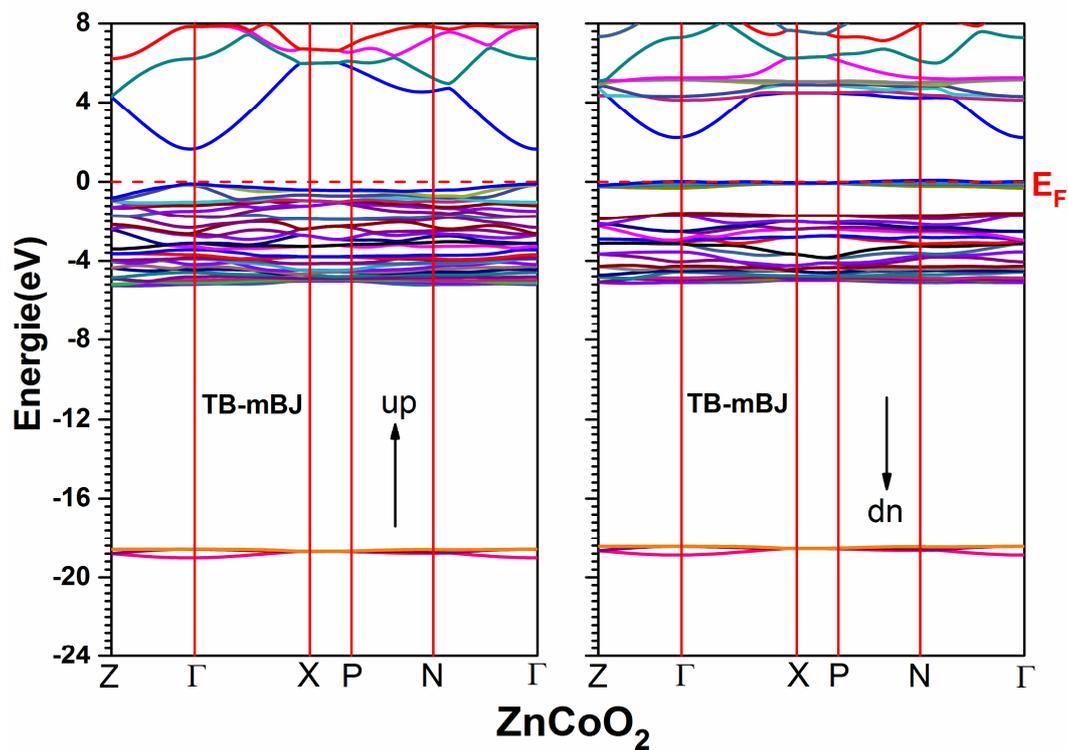


Figure 4-12: les structures de bandes up et down de composés chalcopyrites $ZnCoO_2$

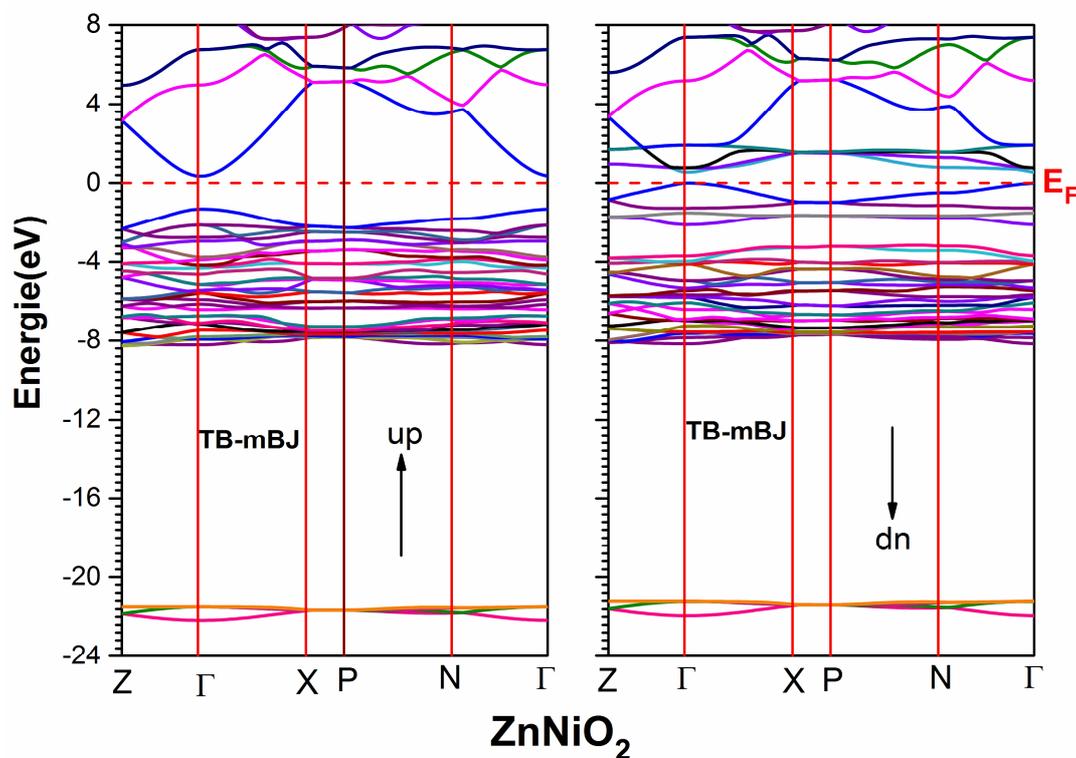


Figure 4-13: les structures de bandes up et down de composés chalcopyrites $ZnNiO_2$

Selon les références [40. 41. 42.43], l'approche LDA + U améliore systématiquement la bande interdite LDA en agissant indirectement à la fois sur la bande de valence maximale (VBM) et sur la bande de conduction minimale (CBM). Dans notre cas, l'utilisation de GGA-PBEsol + U améliore les structures de bande en déplaçant le VBM vers le bas et le CBM vers le haut par rapport au niveau de Fermi par rapport au GGA-PBEsol, mais les bandes de spin minoritaires de composés ZnMO_2 restent métalliques. En revanche, le potentiel TB-mBJ améliore considérablement les structures de bande en déplaçant le CBM vers les énergies supérieures au-dessus du niveau de Fermi, de sorte que les bandes de spin minoritaires des matériaux ZnCrO_2 , ZnMnO_2 , et les bandes de spin majoritaire de ZnFeO_2 , ZnNiO_2 , et ZnCoO_2 deviennent semi-conductrices. Par conséquent, les composés ZnMO_2 présentent un comportement ferromagnétique demi-métallique en utilisant le potentiel d'échange TB-mBJ.

4.6.2 La densité d'états

Dans la méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW), la densité d'état total peut être décomposée en deux parties : la partie interstitielle ($N_I(\epsilon)$) et la partie des harmoniques sphériques ($N_{MT}(\epsilon)$). Si on part de l'équation maîtresse de la densité totale :

$$N(\epsilon) = \sum_{i\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{i\vec{k}}) \quad (\text{IV.29})$$

L'expression de la densité partielle est obtenue à partir de l'Eq. (IV.29) par insertion de l'identité ($1 = \langle \psi_{i\vec{k}} | \psi_{i\vec{k}} \rangle$). En divisant cette intégrale en deux : une sur le domaine (MT) (harmonique sphérique) et une autre sur le domaine interstitiel. Notamment à l'intérieur de la sphère MT l'équation des orbitales Kohn-Sham peut être élargie de la manière suivante :

$$|\psi_{i\vec{k}}\rangle = \sum_{lm} \Phi_{lm}^{i\vec{k}}(r) Y_{lm}(\vec{r}) \quad (\text{IV.30})$$

l'équation (4.29) devient :

$$\begin{aligned} N(\epsilon) &= \sum_{i\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{i\vec{k}}) \langle \psi_{i\vec{k}} | \psi_{i\vec{k}} \rangle = \sum_{i\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{i\vec{k}}) (\langle \psi_{i\vec{k}} | \psi_{i\vec{k}} \rangle_{MT} + \langle \psi_{i\vec{k}} | \psi_{i\vec{k}} \rangle_I) \\ &= N_{MT}(\epsilon) + N_I(\epsilon) \end{aligned} \quad (\text{IV.31})$$

En utilisant l'expression (IV.30) la partie MT de l'équation (IV.31) est exprimée en tant que :

$$N_{MT}(\varepsilon) = \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) \sum_{\alpha} \sum_{lm} \int_0^{R_{\alpha}} \left| \varphi_{lm}^{\alpha i\vec{k}}(r) \right|^2 r^2 dr = \sum_{\alpha} \sum_{lm} N_{MT}^{\alpha lm}(\varepsilon) \quad (\text{IV.32})$$

$$\text{Où} \quad N_{MT}^{\alpha lm}(\varepsilon) = \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) \sum_{\alpha} C_{lm}^{\alpha i\vec{k}} \quad \text{et} \quad C_{lm}^{\alpha i\vec{k}} = \int_0^{R_{\alpha}} \left| \varphi_{lm}^{\alpha i\vec{k}}(r) \right|^2 r^2 dr$$

$C_{lm}^{\alpha i\vec{k}}$ est dite la bande des caractères» avec R_{α} est le rayon MT . $N_{MT}(\varepsilon)$ est ainsi appelée le nombre d'état disponible par unité d'énergie dans une cellule unité à l'énergie ε relative à la sphère MT présentant des harmoniques sphériques de nombre quantique azimutal (l). De la même façon, $N_I(\varepsilon)$ est la densité d'état dans la région interstitielle où les ondes sont de nature plane et ne font pas intervenir le nombre quantique azimutal. La densité d'état comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. La densité d'état total permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s , p , d ou f . On obtient ainsi les densités d'état partiel qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule, et de connaître l'origine de la structure de bande. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'état partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative.

Les densités d'états totales (TDOS) et les densités d'états partiels (PDOS) des chalcopyrites de ZnMO_2 dans la phase ferromagnétique sont calculées par TB-mBJ sont illustrées par les figures (4.14-23). Les densités d'états partiels calculés, montrent bien que la région de la bande de valence de nos chalcopyrites est divisée en trois parties ensemble que nous appellerons bandes faibles, et haute énergie.

1- Pour les états de spin majoritaire, les densités d'états totales et partielles ont deux bandes bande de valence et bande de conduction. La bande de valence (VB) a deux sous-bandes.

- ❖ Le sommet du VB compris entre (0 et -8,3 eV), (0,17 et -7,1 eV), (-0.007 et -6.12), (-0.72 et -8.28eV), (-1.18 et -8.32) pour le ZnCrO_2 , ZnMnO_2 , ZnCoO_2 , ZnFeO_2 , ZnNiO_2 , respectivement proviennent principalement des contributions des orbitales M-3d des éléments de transitions et O-2p.
- ❖ La deuxième région de la BV de la sous-bande du semi-cœur est due aux états O-2s, localisés entre (-19,96 et -20,64 eV), (-21,07 et -21,93 eV), (-21.14 et -

22.02), (-20.0 et -19.33), (-21.2 et -22.25) pour le ZnCrO_2 , ZnMnO_2 , ZnFeO_2 , ZnCoO_2 , ZnNiO_2 , respectivement.

- ❖ Les bandes de conduction comprises entre (0 et 10 eV), (0,11 et 10 eV), (0.60 et 12eV), (2.56 et 12eV), (0.52 et 12eV) proviennent des états 3-d des éléments de transition.

2- Pour les états de spin minoritaires, la bande de valence (VB) a deux sous-bandes.

- La première sous bande du VB situé entre (-3.60 et -8.14), (-2,79352 et -6,9965 eV), (0.15 et -8.07eV), (0.15 et -5.94), (0.14 et -8.14) pour ZnCrO_2 , ZnMnO_2 , ZnFeO_2 , ZnCoO_2 , ZnNiO_2 , respectivement est dû aux états Zn-3d, et M-3d.
- Le bas des états de semi-cœur dans la plage (-21,06 et -21,93 eV), (-19,96 et -20,81 eV), (-20.96 et -21.89), (-20.0 et -19.20), (-20.91 et -21.96) pour ZnCrO_2 , ZnMnO_2 , ZnFeO_2 , ZnCoO_2 , ZnNiO_2 , respectivement sont dus aux états O-2s.
- Les bandes de conduction comprises entre (0,11 et 10 eV), (1,23 et 10 eV), (0.65 et -12eV), (2.82 et 12), (0.70 et 12) pour ZnCrO_2 , ZnMnO_2 , ZnFeO_2 , ZnCoO_2 , ZnNiO_2 , respectivement sont dominées par des bandes simples, caractérisées par les états M-3d.

D'après les figures Les densités d'états totales (TDOS) et les densités d'états partiels (PDOS), les spins majoritaire ont un caractère métallique, on observe aussi un gap pour les spins minoritaire, sa valeur diminue quand le nombre atomique de l'atome M augmente avec un écart de 3.71eV et 2.84 eV pour ZnCrO_2 , et ZnMnO_2 , respectivement. Par conséquent les spins minoritaire ont un caractère métallique et les spins majoritaires ont un gap sa valeur augmente quand le nombre atomique augmente avec un écart de 1.32 eV et 2.53 eV et 1.70 eV pour ZnFeO_2 , ZnCoO_2 , ZnNiO_2 respectivement.

Finalement selon nos résultat les états d des éléments de transition pour ZnCrO_2 , ZnMnO_2 , les états e_g ($3z^2 - r^2$, $x^2 - y^2$) et une parties des états t_{2g} (xy, xz et yz) s'hybrident avec les états p de l'oxygène dans les bandes de spin (\uparrow) occupées, alors que pour les bandes de spin (\downarrow), toutes les bandes d de Cr, Mn, et Co sont poussées au-dessus de niveau de E_F ce qui donne un gap. Lorsque le nombre atomique du M augmente, les états d sont graduellement occupés pour le spin (\uparrow) ainsi que les états de spin (\downarrow) deviennent partiellement remplis dans les composés

ZnFeO₂, et ZnCoO₂, ZnNiO₂. En outre, la position des bandes d de M est cohérente avec la symétrie tétraédrique (les états e_g sont plus basse en énergie que les états t_{2g}). Il est clair de la DOS calculé, que les bandes de spin (\uparrow) dans les composés ZnFeO₂, ZnCoO₂, et ZnNiO₂ sont occupées. La DOS de spin (\downarrow) montre que les bandes occupées et vides sont toutes deux avec un poids appréciable. Les états dont l'énergie est inférieure à E_F constituent les états initiaux, tandis que ceux dont l'énergie est supérieure à E_F forment les états finaux pour les transitions optiques.

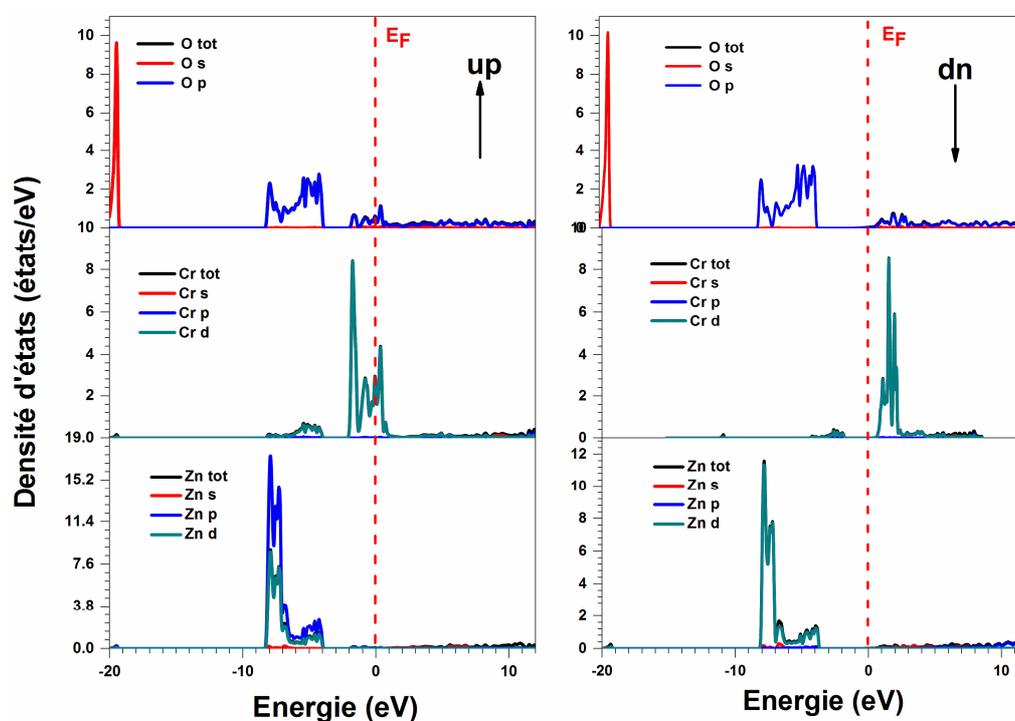


Figure 4-14 : Densités d'états partiels de spin up et spin bas down de composé ZnCrO₂

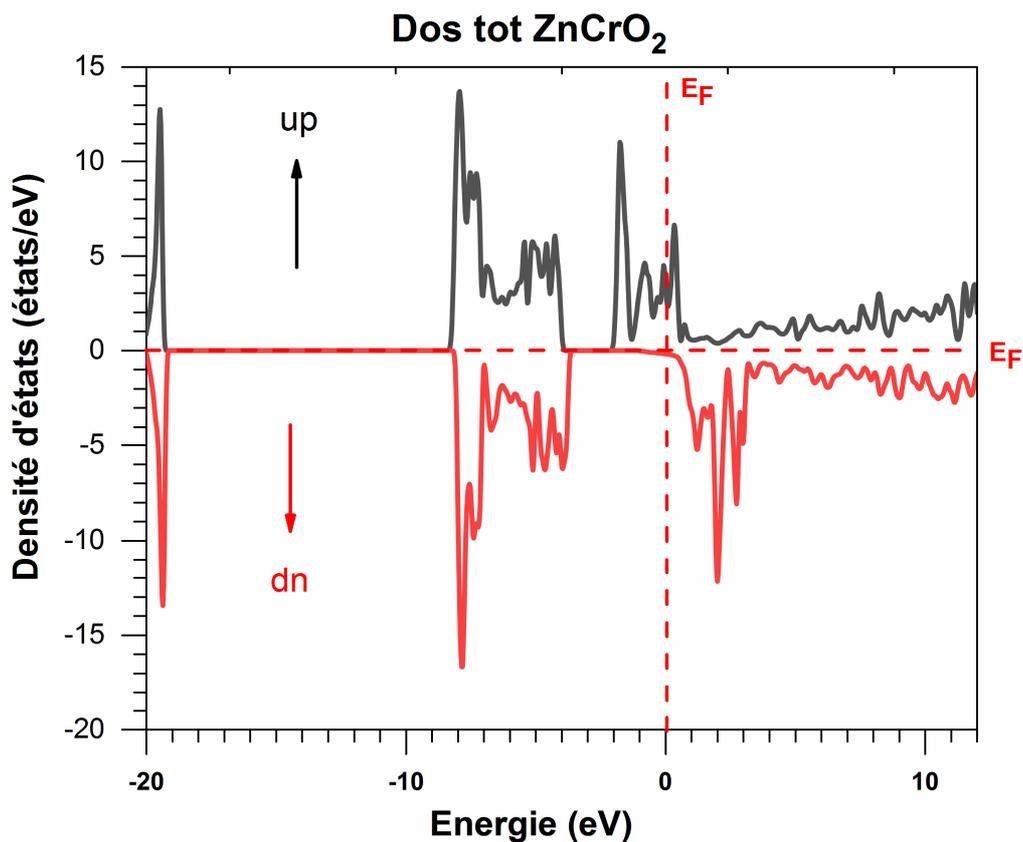


Figure 4-15 : Densités d'états totales de spin up et spin bas down de composé ZnCrO₂.

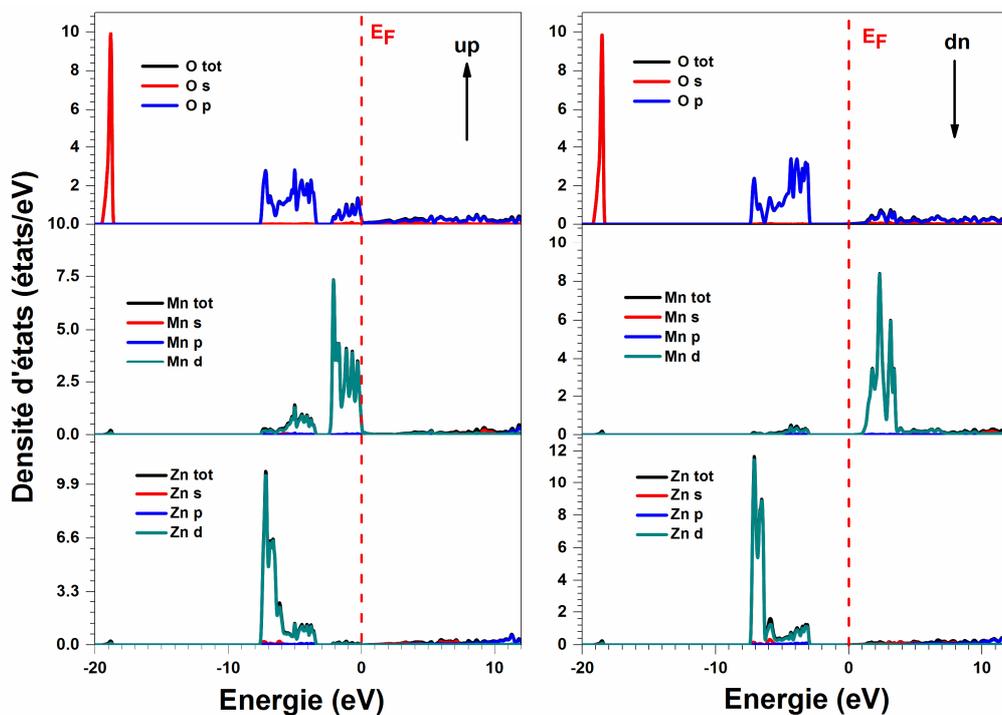


Figure 4-16 : Densités d'états partielles de spin up et spin bas down de composé ZnMnO₂.

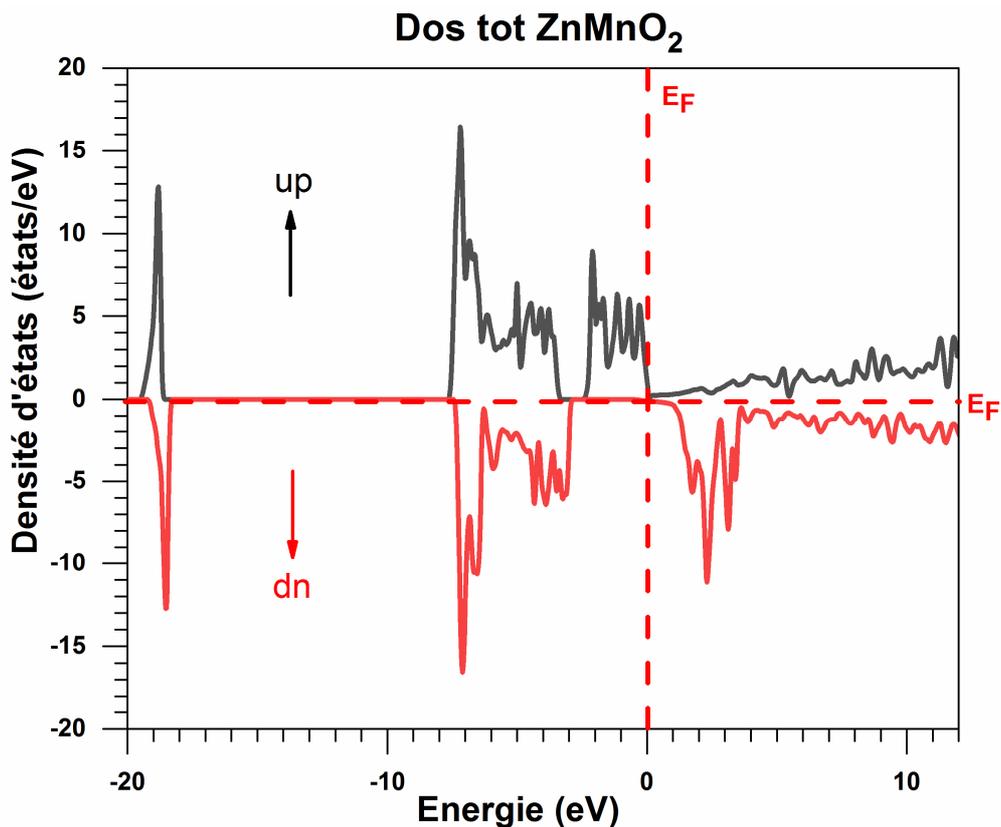


Figure 4-17 : Densités d'états totales de spin up et spin bas down de composé $ZnMnO_2$.

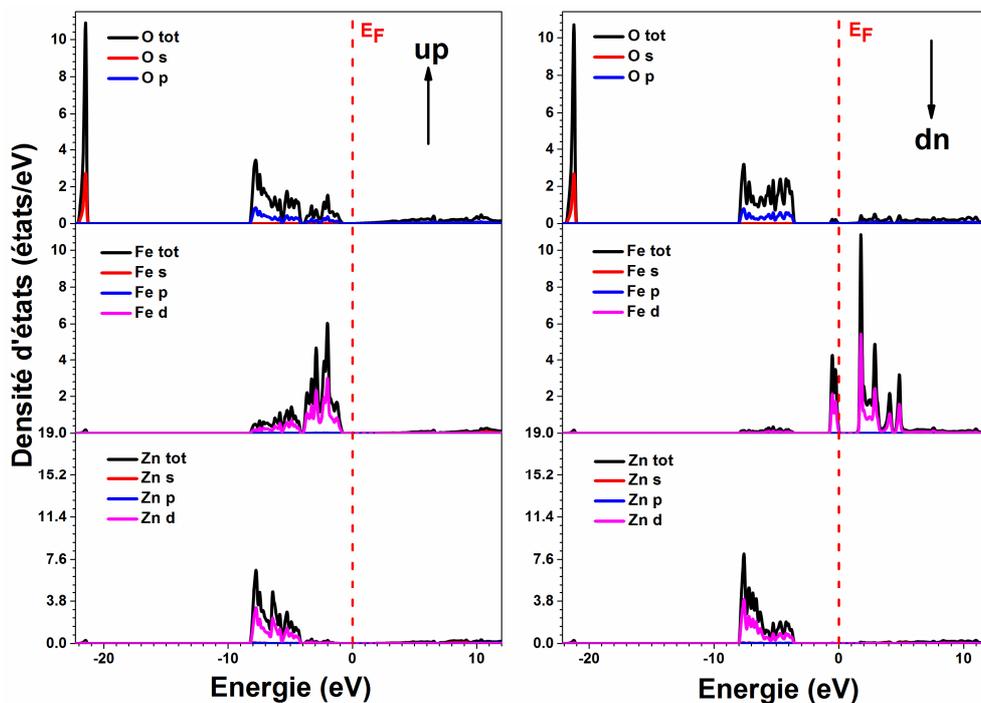


Figure 4-18 : Densités d'états partielles de spin up et spin bas down de composé $ZnFeO_2$.

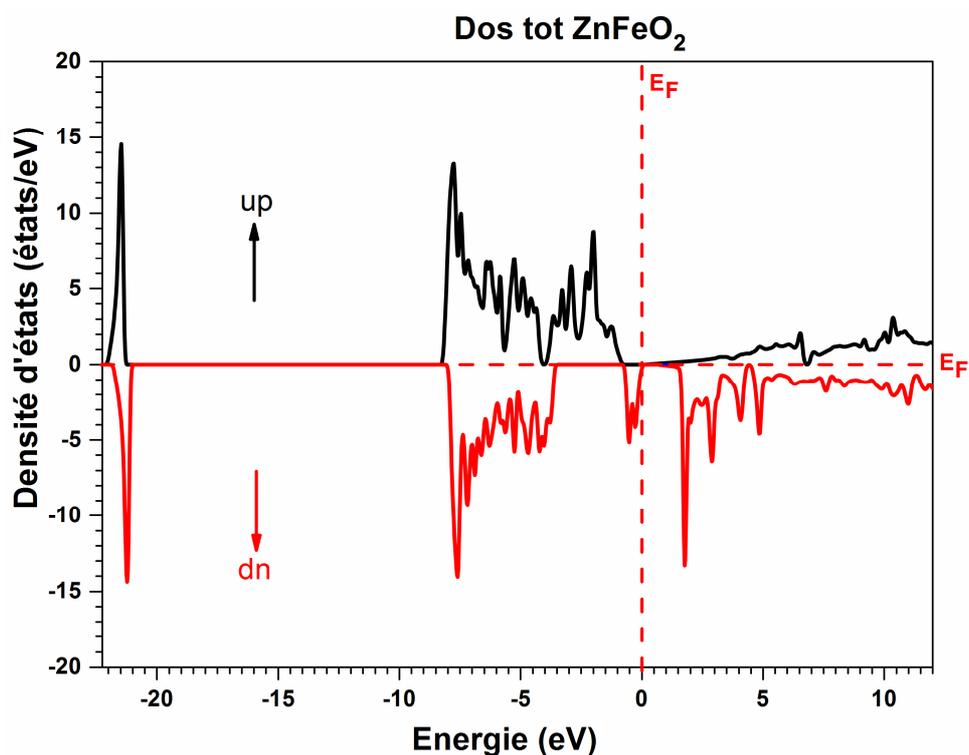


Figure 4-19: Densités d'états totales de spin up et spin bas down de composé ZnFeO₂.

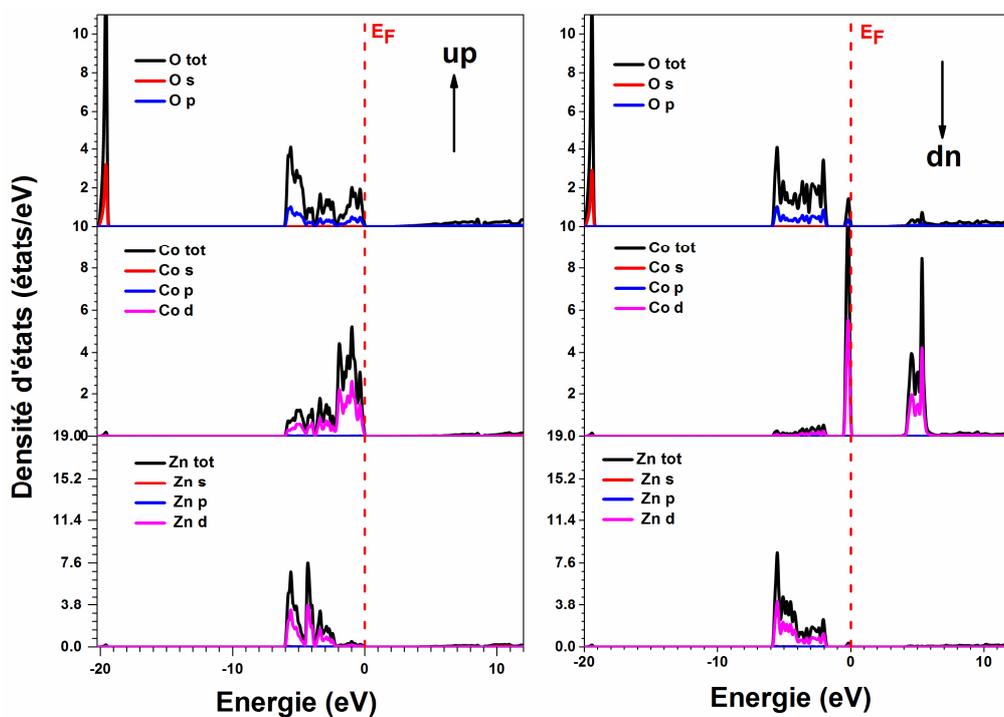


Figure 4-20 : Densités d'états partielles de spin up et spin bas down de composé ZnCoO₂

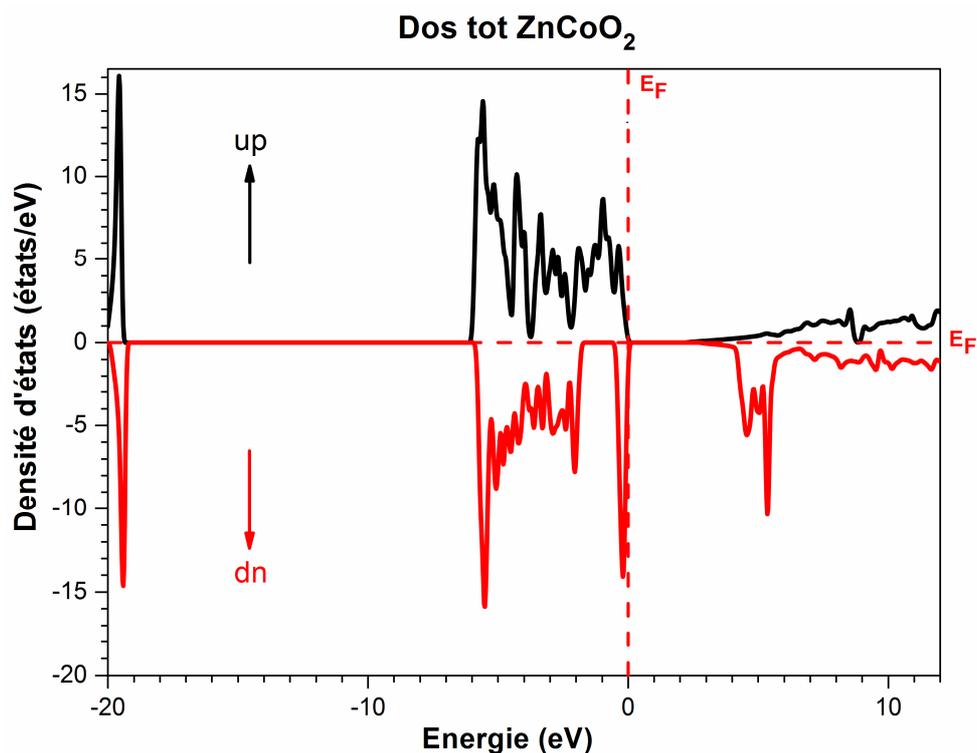


Figure 4-21 : Densités d'états totales de spin up et spin bas dawn de composé ZnCoO₂.

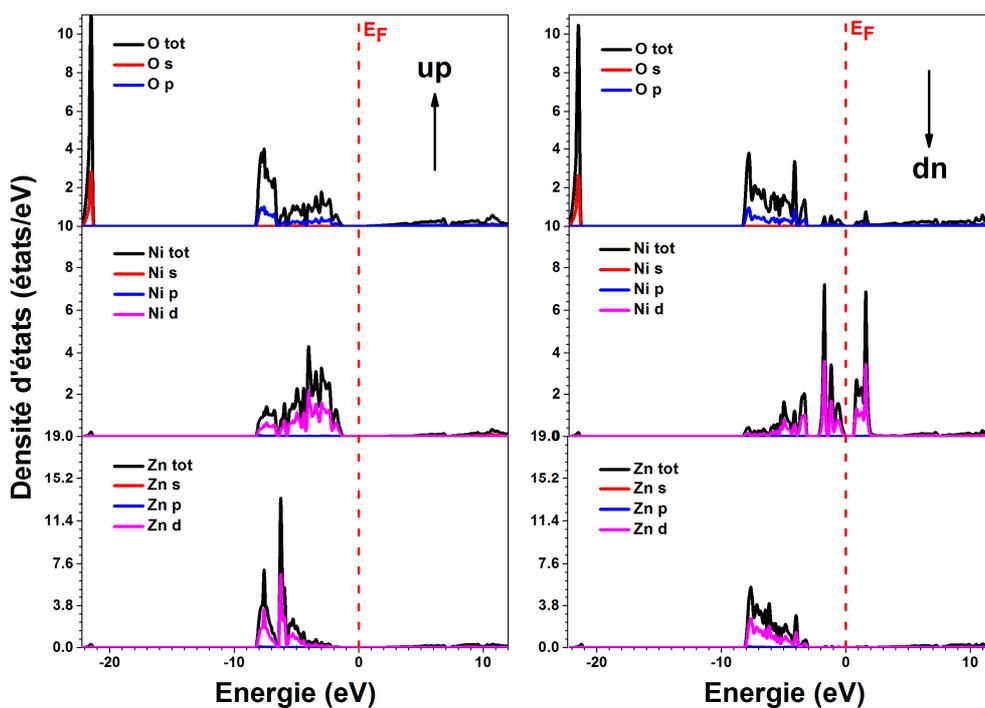


Figure 4-22 : Densités d'états partiels de spin up et spin bas dawn de composé ZnNiO₂.

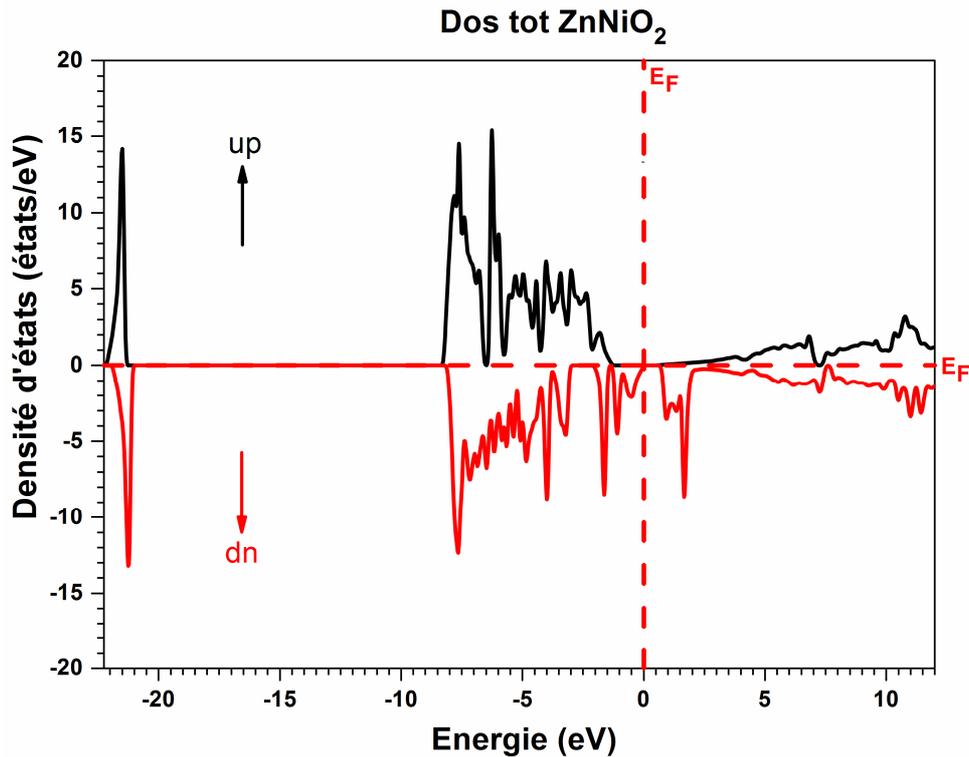


Figure 4-23 : Densités d'états totales de spin up et spin bas down de composé ZnNiO₂.

Les densités des états de spin minoritaires et majoritaires calculés à l'aide du TB-mBJ ont un écart qui n'est pas observé, avec le GGA-PBEsol + U et le GGA-PBEsol[29-43]. Le chevauchement de bandes au niveau de Fermi est dû à l'hybridation p-d entre les états O-2p et M-3d. Les principales différences entre les résultats obtenus avec le TB-mBJ et le GGA-PBEsol + U peuvent être résumées comme suit:

- Le GGA-PBEsol + U agit sur les bandes de valence et de conduction: il y a une division des bandes et le fossé devient plus grand;
- 2- Le TB-mBJ agit uniquement sur la bande de conduction, ce qui diminue la largeur de la bande de conduction, ce qui induit une augmentation de l'écart. Dans le cas de nos calculs, cet effet est observé pour le canal de spin down.

Par conséquent, les composés ZnCrO₂, ZnMnO₂ ont un caractère métallique pour les spins majoritaire, et un comportement d'un semi-conducteurs pour les spins minoritaire, la valeur du gap diminue quand le nombre atomique de l'atome M augmente. Mais pour les composés ZnFeO₂, ZnCoO₂ et ZnNiO₂ ont un caractère d'un semi conducteurs pour les spins majoritaires, et des métaux pour les spins

minoritaire. On peut déduire que nos composés sont des demi-métaux avec des polarisations de spin d'environ 100%. (99.997% pour les ternaires ZnCrO_2 , et ZnMnO_2 99.993 %, pour le composé ZnCoO_2 , et 100% pour les restes composés)

4.7 Propriétés magnétiques

Les moments magnétiques totaux des composés ZnMO_2 (M : Cr, Mn, Fe, Co, Ni) sont la somme des moments magnétiques locaux des atomes de Zn, M, et O et du moment magnétique interstitiel. Les moments magnétiques calculés par le potentiel TB-mBJ sont résumés dans le tableau (IV.7). Les moments magnétiques totaux obtenus sont respectivement de 8 μB , 10 μB , 10 μB , 8 μB , 4 μB pour ZnCrO_2 , ZnMnO_2 , ZnFeO_2 , ZnCoO_2 , et ZnNiO_2 , respectivement qui obéissent à la règle de Hund. Les valeurs intégrales des moments magnétiques totaux indiquent que ces matériaux sont de vrais ferromagnétiques demi-métalliques. Les valeurs des moments magnétiques totaux sont formées par les contributions principales des éléments de transition M, et de petites contributions se produisent aux sites Zn et O et dans la région interstitielle par rapport aux moments magnétiques totaux élevés des composés étudiés.

Tableau 4-9 : le moment magnétique des composés chalcopyrites ZnMO_2 (M= Cr, Mn, Co, Fe, Ni)

Composé	MOMENT MAGNÉTIQUE DANS L'INTERSTITIEL	MOMENT MAGNÉTIQUE DANS LA SPHÈRE Zn	MOMENT MAGNÉTIQUE DANS LA SPHÈRE 2	MOMENT MAGNÉTIQUE DANS LA SPHÈRE O	Moment magnétique dans la cellule ZnMO_2
ZnCrO_2	1.62	0.02	3.21	-0.02	8.00
ZnMnO_2	0.92	0.01	4.34	0.09	10.00
ZnFeO_2	1.03	0.01	3.24	0.08	10.00
ZnCoO_2	1.75	0.03	3.08	0.01	8.00
ZnNiO_2	0.09	0.01	1.74	0.10	4.00

4.8 Conclusion

Nous avons effectué une étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des chalcopyrites ZnMO_2 (M: Cr, Mn, Fe, Co, Ni), en

utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Nous avons traité l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation avec les potentiels GGA-PBEsol, et TB-mBJ. Les paramètres structuraux obtenus de ZnMO_2 sont en bon accord avec les résultats théoriques disponibles dans la bibliographie. Nous avons obtenu de nouvelles prévisions pour les propriétés élastiques montrant que les composés ZnMO_2 sont mécaniquement stables, ductiles, élastiquement anisotropes. Les structures électroniques révèlent que les composés ZnMO_2 sont demi-métalliques, ferromagnétiques avec une polarisation de spin d'environ 100 % autour de niveau de Fermi.

À partir de ces découvertes, les chalcopyrites ZnMO_2 semblent être des matériaux potentiels pour le domaine spintronique.

Références

- [1] S. Wolf, D. Awschalom, R. Buhrman, J. Daughton, v. S. von Molnár, M. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. Treger, *science* 294, 1488 (2001).
- [2] G. Gao, K. Yao, E. Sasioglu, L. Sandratskii, Z. Liu, and J. Jiang, *Physical Review B* 75, 174442 (2007).
- [3] T. Jungwirth, J. Sinova, J. Mašek, J. Kučera, and A. H. MacDonald, *Reviews of Modern Physics* 78, 809 (2006).
- [4] M. Kane, K. Shalini, C. Summers, R. Varatharajan, J. Nause, C. Vestal, Z. Zhang, and I. Ferguson, *Journal of Applied Physics* 97, 023906 (2005).
- [5] H. Ohno, *science* 281, 951 (1998).
- [6] A. Zvezdin, *Modern magnetooptics and magneto-optical materials*.
- [7] H. Ohno, *Mat* 200, 110 (1999).
- [8] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. Von Molnar, and L. Chang, *Physical Review Letters* 68, 2664 (1992).
- [9] R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen, and K. Buschow, *Physical Review Letters* 50, 2024 (1983).
- [10] R. De Groot and F. Mueller, *Phys. Rev. Lett* 50, 2024 (1983).
- [11] H. Huang, *J. Supercond. Nov. Magn* 27, 257 (2014).1
- [12] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and e. D. Ferrand, *science* 287, 1019 (2000).
- [13] W. Prellier, *J. Phys. Condens. Matter* 15 (2003).
- [14] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Japanese Journal of Applied Physics* 40, L334 (2001).
- [15] S. Risbud, N. Spaldin, and Z. Chen, *Phys. Rev. B* 5202 (2003).
- [16] H. I. SARI HASSOUN Nee BERREZOUG, *Evolution des propriétés électroniques et optiques de l'oxyde de zinc en fonction du dopage et du codopage en galium et en aluminium utilisés comme des oxydes conducteurs transparents.*, Ph.D. thesis, 10-01-2018 (2017).
- [17] S.-H. Jeong, B.-S. Kim, and B.-T. Lee, *Applied Physics Letters* 82, 2625 (2003).
- [18] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and e. D. Ferrand, *science* 287, 1019 (2000).
- [19] K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, *Applied Physics Letters* 79, 988 (2001).
- [20] J. H. Kim, H. Kim, D. Kim, Y. E. Ihm, and W. K. Choo, *Journal of Applied Physics* 92, 6066 (2002).
- [21] S. Han, J. Song, C.-H. Yang, S. Park, J.-H. Park, Y. Jeong, and K. Rhie, *Applied Physics Letters* 81, 4212 (2002).
- [22] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, Morkoç, and H. Journal of applied physics 98, 11 (2005).
- [23] J. JAFFE, *Phys Rev B* 29, 1984 (1882).
- [24] J. Hong and R. Wu, *Journal of applied physics* 97, 063911 (2005).2
- [25] B. Martinez, F. Sandiumenge, L. Balcells, J. Arbiol, F. Sibiude, and C. Monty, *Physical Review B* 72, 165202 (2005).

- [26] P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical review* 136, B864 (1964).
- [27] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties* (2001).
- [28] W. Kohn and L. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 113 (1965).
- [29] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, *Physical review letters* 100, 136406 (2008).
- [30] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, *Physical review letters* 100, 136406 (2008).
- [31] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Physical review letters* 77, 3865 (1996).
- [32] M. Frisch et al., *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [33] F. Tran and P. Blaha, *Physical review letters* 102, 226401 (2009).
- [34] G. Kresse and D. Joubert, *Physical review b* 59, 1758 (1999).
- [35] A. P. Gaiduk and V. N. Staroverov, *The Journal of chemical physics* 131, 044107 (2009).
- [36] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties* (2001).
- [37] A. O. de la Roza and V. Luaña, *Computer Physics Communications* 180, 800 (2009).
- [38] H. Huber, *Chemical Physics Letters* 62, 95 (1979).
- [39] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 30, 244 (1944).
- [40] W. Crichton and N. Ross, *Mineralogical Magazine* 64, 561 (2000).
- [41] M. N. Polyanskiy, (2016).
- [42] L. Wu, T. Hou, Y. Wang, Y. Zhao, Z. Guo, Y. Li, and S.-T. Lee, *Journal of alloys and compounds* 541, 250 (2012).
- [43] A. Janotti, D. Segev, and C. G. Van deWalle, *Physical Review B* 74, 045202 (2006).
- [44] R. Hill, *Proceedings of the Physical Society. Section A* 65, 349 (1952).
- [45] V. Trinité, N. Vast, and M. Hayoun, *Journal of Physics: Condensed Matter* 20, 235239 (2008).
- [46] E. Schreiber, O. L. Anderson, N. Soga, et al., *Elastic constants and their measurement, Vol. 6 (McGraw-Hill New York, 1973).*
- [47] U. Ozyar, E. Deligoz, and K. Colakoglu, *Solid State Sciences* 40, 92 (2015).
- [48] M. Kalay, H. Kart, S. Ö. Kart, and T. Ça ğın, *Journal of Alloys and Compounds* 484,431 (2009).
- [49] L. Garbato, F. Ledda, and A. Rucci, *Progress in crystal growth and characterization* 15, 1 (1987).
- [50] M. Fuentes-Cabrera and O. F. Sankey, *Journal of Physics: Condensed Matter* 13,1669 (2001).
- [51] X. Jiang and W. R. Lambrecht, *Physical Review B* 69, 035201 (2004).
- [52] A. Georgobiani, S. Radautsan, and I. Tiginyanu, *Sov. Phys. Semicond.* 19, 121 (1985).

- [53] J. Den Toonder, J. Van Dommelen, and F. Baaijens, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 7, 909 (1999).4
- [54] S. Pugh, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 45, 823 (1954).
- [55] R. Thangavel, M. Rajagopalan, and J. Kumar, *Journal of magnetism and magnetic materials* 320, 774 (2008).
- [56] S. I. Ranganathan and M. Ostoja-Starzewski, *Physical Review Letters* 101, 055504 (2008).
- [57] C. T. Tanaka, J. Nowak, and J. S. Moodera, *Journal of applied physics* 86, 6239 (1999).
- [58] C. Tiusan, *MAGNETISME ET TRANSPORT POLARISE EN SPIN DANS DES JONCTIONS TUNNEL MAGNETIQUES. UTILISATION DU TRANSPORT TUNNEL COMME UNE SONDE MICROMAGNETIQUE*, Ph.D. thesis, Université Louis Pasteur-Strasbourg I (2000).

Conclusion générale

Dans la présente thèse, nous avons présenté une étude ab-initio des propriétés structurales, élastiques, électroniques, et magnétiques des composés $ZnMO_2$, où M est élément de la série des métaux de transitions tel que (M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni) qui se cristallisent dans une structure chalcopyrites dans la phase tétragonale. Nous avons basés sur la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) implémentées dans le code Wien2k. Nous avons traité l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation par l'approximation GGA-PBEsol. Les résultats de notre étude peuvent être résumés comme suit:

La première partie consacrée aux propriétés structurales de l'état fondamental telles que les volumes d'équilibre, le module de compressibilité B et sa première dérivée B' obtenues dans notre étude concordent avec les données théoriques disponibles.

La structure des Phases ABC_2 possède une structure tétragonale avec le groupe d'espace $I\bar{4}2d$, Chaque atome A et B sont coordonnés de façon tétraédrique à quatre atomes de C, et chaque atome de C est ordonné d'une manière tétraédrique à deux atomes A et deux atomes B. Les cations A et B forment une structure zinc blende. Les chalcopyrites présentent, de par l'alternance des cations, des modifications structurales qui sont : un paramètre interne u et une compression quadratique c/a .

Nous avons achevé cette première démarche par l'étude des propriétés élastiques. Nous donnons dans cette étude un certain nombre de premières prédictions, de quelques paramètres élastiques de composés $ZnMO_2$, les constantes élastiques du module de masse B, du module de cisaillement G, du module de Young E, du coefficient de Poisson et de l'anisotropie évaluées. Les résultats obtenus indiquent que nos composés étudiés sont fragiles tout en ayant un caractère ductile, mécaniquement stable, élastiquement anisotrope.

Les structures de bande calculées de $ZnMO_2$ avec un potentiel TB-mBJ. Ces graphiques montrent que la bande de valence et la bande de conduction se chevauchent au-dessous du niveau de Fermi pour les bandes à spin majoritaire, pour les composés $ZnCrO_2$, $ZnMnO_2$, ce qui signifie que les composés ont un caractère métallique, tandis que les bandes de spin minoritaires de ces composés sont des semi-conducteurs car des bandes vides se forment entre les bandes de valence et de

conduction. Les autres composés sont des semi-conducteurs dans la phase up et des métaux dans la phase down. Nous avons donc déduit que nos composés sont des semi-métaux, ce qui suggère que ces composés sont appropriés pour des applications dans des dispositifs spintronique.

Parmi les grandeurs déterminées figurent la densité d'états totale et partielle de ces composés. Ces courbes ont donné une explication détaillée de la contribution des différentes orbitales dans la structure de bande et la liaison chimique.

En tenant compte de la polarisation de spin (spin de haut en bas), la densité d'états totale (TDOS) et les densités d'états partiels (PDOS) des chalcopyrites ZnMO_2 dans la phase ferromagnétique sont calculées dans son état d'équilibre par la méthode TB-mBJ

Les spins de la majorité ont un caractère métallique, on observe aussi un gap pour les spins de la minorité, sa valeur diminue quand le nombre atomique de l'atome M augmente avec un écart de 3.71 eV et de 2.96 eV pour ZnCrO_2 , et ZnMnO_2 respectivement. Par conséquent les spins de la minorité ont un caractère métallique et les spins de la majorité ont un gap sa valeur augmente quand le nombre atomique augmente avec un écart de 1.32 eV et 2.53 eV 1.70 eV pour ZnFeO_2 , ZnCoO_2 , et ZnNiO_2 respectivement.

De ces découvertes, nous avons déduit que nos composés étudiés ZnCrO_2 et le ZnMnO_2 sont des semi-métaux (HF) avec des polarisations de spin d'environ 100%. (99.997% pour les ternaires ZnCrO_2 , et ZnMnO_2 99.993 %, et 100% pour les restes composés)

On termine notre étude par les propriétés magnétiques. Les moments magnétiques calculés par le potentiel TB-mBJ. Les moments magnétiques totaux obtenus sont 8.0 μB , 10.0 μB , 10.0 μB , 8.0 μB , 4.0 μB pour ZnCrO_2 , ZnMnO_2 , ZnFeO_2 , ZnCoO_2 , ZnNiO_2 respectivement, qui obéissent à la règle de Hund. Les valeurs intégrales des moments magnétiques totaux indiquent que ces matériaux sont de vrais ferromagnétiques semi-métalliques.

Nous avons découvert que les composés chalcopyrites ZnMO_2 sont ferromagnétiques semi-métalliques avec une polarisation de spin de 100% autour du

Conclusion générale

niveau de Fermi. A partir de ces découvertes, les chalcopyrites ZnMO_2 semblent être des matériaux potentiels pour le domaine de la spintronique.

Improved Electronic Properties with New Half-Metallic Ferromagnetic Behavior of ZnCrO_2 and ZnMnO_2 from TB-mBJ Exchange Potential

M. TABTI^a, B. DOUMI^{b,c}, A. MOKADDEM^b, A. BOUDALI^{a,*}, M.D. KHODJA^a,
A. BENTAYEB^a AND H. MOUJRI^d

^aLaboratory of Physico-Chemical Studies, University of Saida, 20000 Saida, Algeria

^bLaboratoire d'Instrumentation et Matériaux Avancés,

Centre Universitaire Nour Bachir El-Bayadh, BP 900 route Aflou, 32000, Algeria

^cPhysics Department, Faculty of Science, University Dr. Tahar Moulay of Saida, Algeria

^dRenewable Energy Laboratory and dynamic systems, Faculté des Sciences Ain-Chock,
Université Hassan II de Casablanca, Morocco

(Received February 26, 2019; revised version August 30, 2019; in final form September 13, 2019)

We have performed a study of the structural, elastic, electronic, and magnetic properties of ZnCrO_2 and ZnMnO_2 chalcopyrite, using the Full-potential linearized augmented wave method (FP-LAPW), as part of the density functional theory (DFT). We have treated the exchange and correlation energy with the generalized gradient approximation (GGA-PBEsol) and the Tran-Blaha modified Becke-Johnson (TB-mBJ) meta-GGA. We have obtained new predictions for elastic properties. We have shown that these compounds are half-metals, and a spin polarization of 100% at the Fermi level. From these new results, we have predicted that these compounds are suitable in spintronic and optoelectronic applications.

DOI: [10.12693/APhysPolA.136.889](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.136.889)

PACS/topics: GGA-PBEsol, TB-mBJ, half-metals, chalcopyrites, spintronic, optoelectronic

1. Introduction

The half-metal ferromagnets (HMF) are considered as materials that behave a metal in a one spin state and as a semiconductor in the opposite direction, and they show a complete spin polarization of 100% around the Fermi level (E_F). These compounds have experienced strong growth in various fields of application, in particular in spintronics as spin injection devices [1]. The Half-metallicity (HM) in the NiMnSb Heusler half-alloy was discovered by De Groot et al. [2]. According to this discovery, many HMF-based materials have been theoretically predicted and experimentally synthesized, for example, the zinc-blende compounds, organic hybrid compounds, pure organic compounds, and transition metal oxides [2, 3]. The chalcopyrites have been explored for practical applications in spintronics devices, because of their high Curie temperature and anti-ferromagnetism behavior and due their structural similarity with respect to conventional semiconductors.

The chalcopyrite compounds crystallize in a chalcopyrite structure centered at the tetragonal body. This structure is described by two external lattice parameters a and c , and by an internal parameter u , which is related to the displacement of the anion in the x direction.

The chalcopyrite crystals show tetragonal distortion, where the ratio $c/a = 2$. Moreover, the anion generally adopts an equilibrium position by being closer to a pair of cations than the other. This, deformed tetrahedral coordination can be characterized by the internal parameter u , which corresponds to 1/4th of the ideal structure in a mixture of zinc [4]. In this work, we have studied the structural, electronic, and magnetic properties of the ZnTMO_2 ($M = \text{Cr}$ and Mn) compounds using the density functional theory.

2. Computational details

Our study aims to calculate the structural properties such as lattice parameters, bulk modulus, and its derivative, the elastic, electronic, and magnetic properties of the ZnCrO_2 and ZnMnO_2 chalcopyrite by the ab-initio methods. The calculations were performed by using the linear potential augmented linear wave with full potential (FP-LAPW) implemented in the WIEN2k code [5] within density functional theory (DFT) [6], where the exchange and correlation energy is treated by the generalized gradient approximation (GGA-PBEsol) [7]. This exchange and correlation potential gives good results for the structural parameters compared to the local density approximation (LDA) [8] and the generalized gradient approximation of Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [9]. For calculating the electronic and magnetic properties, we have used the GGA-PBEsol, GGA-PBEsol+U,

*corresponding author; e-mail:
abdelkader.boudali54@gmail.com

and the Tran-Blaha modified Becke–Johnson TB–mBJ potential for comparison purposes [10, 11] Becke and Johnson (BJ) have proposed new formula for exchange potential related to atoms [10]. Tran and Blaha (TB) [11] have proposed modified version of this functional noted TB–mBJ, which is appropriate also for solids and surprisingly improved the band gap of the materials. It is better for calculating electronic structures with respect to the most commonly used calculation methods such as LDA or GGA [10–13].

The results are obtained with a convergence of the order of 10^{-4} Ry. We used for the sampling of the Brillouin zone a grid ($10 \times 10 \times 10$) with 56 special k -points. The muffin-tin radii (R_{MT}) of the constituent elements of the studied materials are 2.04, 1.81, 1.87, and 1.56 for Zn, Cr, Mn, and O, respectively. The cutoff energy is chosen equal to -6.0 Ry. The relativistic effects are taken into account by the use of the scalar relativistic approximation when calculating the electronic states.

3. Results and discussions

3.1. Structural proprieties

The Fig. 1 shows the optimizations of energies as a function of external lattice parameters a and c , and an internal parameter u for $ZnCrO_2$ and $ZnMnO_2$ compounds. We have calculated the structural parameters by using the Murnaghan equation given by the following expression [15]:

$$E(V) = E_0 + B_0 V_0 + \frac{V}{B'_0 V_0} - \frac{1}{B'_0 - 1} + \frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0 - 1}}{B'_0 (B'_0 - 1)}$$

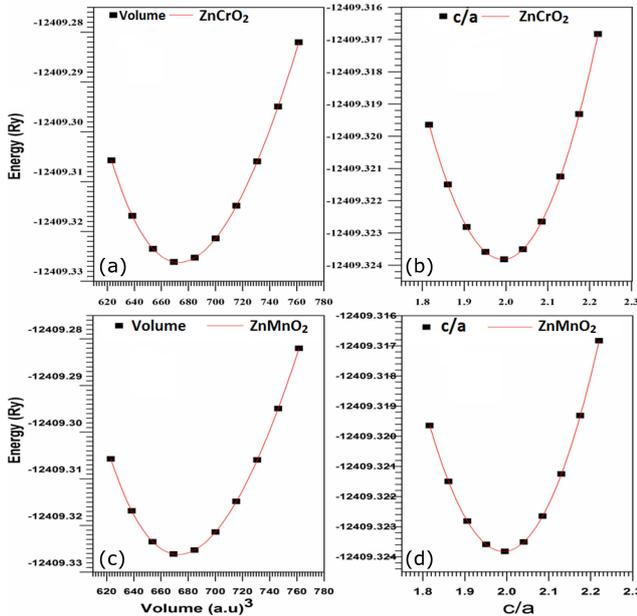


Fig. 1. Optimizations of energies as a function of volumes and c/a for $ZnCrO_2$ and $ZnMnO_2$.

TABLE I

Calculated equilibrium lattice parameters (a , b , c , c/a and u), bulk modulus (B) and its derivative (B') for $ZnCrO_2$ and $ZnMnO_2$ compounds.

Comp.	a [Å]	b [Å]	c [Å]	c/a	u	B [GPa]	B'
$ZnCrO_2$	4.70	4.70	9.40	2.00	0.245	124.64	4.67
	4.71 ^a	4.71 ^a	9.42 ^a	1.99 ^a	0.245 ^a	124.63 ^a 125 ^b	5.33 ^a
$ZnMnO_2$	4.65	4.65	9.26	1.99	0.251	142.38	4.60
	4.67 ^a	4.67 ^a	9.34 ^a	2.00 ^a	0.248 ^a 141 ^b	121.67 ^a	5.85 ^a

^a Ref.[16], ^b Ref.[17]

The equilibrium value of c/a is calculated by fitting the polynomial equation of four degree that describes the total energies as a function of c/a . Our calculations are reported in Table I. The calculation of the adjustment parameter u is obtained through the minimization of the positions. Our results are in good agreement with the theoretical calculations [16, 17].

3.2. Elastic properties

The mechanical stability of a crystalline structure is originated from the formulation of M. Born and K. Huang [18]. The calculated elastic constants C_{ij} of the $ZnCrO_2$ and $ZnMnO_2$ compounds are presented in Table II. It can be seen that these constants are positive ($C_{11} > 0$, $C_{12} > 0$, $C_{13} > 0$, $C_{33} > 0$, $C_{66} > 0$, $C_{44} > 0$) and obey to Born's mechanical stability criterion for the tetragonal structures [19], i.e.,

$$C_{11} - C_{12} > 0, \quad C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0$$

$$2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} > 0$$

The compressibility module bulk modulus B is insufficient to fully describe the mechanical strength of a material. This value is related only to the normal pressing forces applied to its surface and does not take into account the tangential forces. It is necessary to introduce the shear modulus G related to the shear stresses given to the forces that act to move parallel plans of the solid in the direction of the force,

$$G = \frac{\tau_{xy}}{\gamma_{xy}} = \frac{Fl}{\Delta x A}$$

The shear modulus G of the material is a better indicator of hardness than the bulk modulus.

There are three approximations for calculating the bulk modulus B and the shear modulus G for a single-phase structure. The first is the Voigt approximation [20], which determines the upper part of these parameters by using the elastic constants C_{ij} according to the following equations

$$B_V = \frac{1}{9} (2C_{11} + 2C_{12} + C_{33} + 4C_{13}),$$

$$G_V = \frac{1}{15} (2C_{11} - C_{12} + C_{33} - 2C_{13} + 6C_{44} + 3C_{66}).$$

The elastic parameters of ZnCrO₂ and ZnMnO₂ compounds.

TABLE II

Compound	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}
ZnCrO ₂	143.2	127.8	35.2	40.4	125.5	112.9
ZnMnO ₂	163.8	149.5	39.6	40.9	134.7	135.3

The second is the Reuss method [21], which gives the lower limits of these parameters by using the flexibility coefficients S_{ij} [22, 23] according to the formulas below $B_R = (2S_{11} + 2S_{12} + S_{33} + 4S_{13})^{-1}$,

$$G_R = 15(8S_{11} - 4S_{12} + 4S_{33} - 8S_{13} + 6S_{44} + 3S_{66})^{-1}.$$

Based on Hill approximation [22], these two elastic modules represent the extreme limits (respectively a maximum for G_V and a minimum for G_R) of the real values of the polycrystalline constants. The actual value can be approximated through the arithmetic means of the following expressions

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2}, \quad G_H = \frac{G_V + G_R}{2}.$$

Finally, the Young's modulus E and the Poisson's ratio are calculated from the mean magnitudes as follows

$$E = \frac{9B_H G_H}{G_H + 3B_H}, \quad \nu = \frac{3B_H - 2G_H}{2(G_H + 3B_H)}.$$

It is noteworthy that B measurement of incompressibility gives the resistance to the change of volume while G is a reliable indicator of hardness [23, 24]. Table III gives the elastic constants of bulk modulus B , shear modulus G , Young modulus E , Poisson's ratio, and anisotropy for ZnCrO₂ and ZnMnO₂ compounds.

To measure the ductility of materials, we use the Pugh ratio [24], which is a dimensionless quantity defined as $P_u = B_H/G_H$.

The values found in our case (5.55 and 5.86) and are equally higher than the critical value. This indicates that the studied compounds (ZnCrO₂ and ZnMnO₂) are fragile, although having a ductile character. Our results of modulus B of chalcopyrites are very similar to those one, obtained with other studies, i.e., $B = 124.63$ GPa for ZnCrO₂ [16], and $B = 142.39$ GPa for ZnMnO₂ [17]. The shear modulus G , in turn, shows

that the bonds between the atoms are stronger in ZnCrO₂ than ZnMnO₂. It is therefore necessary to apply intense shear forces to cause breaks in the chemical bonds between the atoms in these compounds. Thus, it is clear that the shear modulus G is a more significant hardness factor than the compressibility modulus B . The Young's modulus E of a material is the tension-strain ratio. It characterizes its stiffness. Physically the higher E is the more rigid the material is, the weaker E is the softer the material is. Table III shows that the Young's modulus values of our compounds are of the order of 73.84 and 51.22 GPa, which remain overall lower than that of the metals. This proves that our compounds have a more rigid behavior than metals.

Another fundamental concept of the mechanical properties of a crystal is elastic anisotropy, which explains the anisotropic nature of chemical bonds in different directions. To study the elastic anisotropy of ZnCrO₂ and ZnMnO₂, we adopted three approaches

1. The Voigt [20] model which describes the elastic anisotropy related to compressibility, is given by the formula

$$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R},$$

2. The Reuss model [21] that characterize elastic anisotropy, is expressed by the following relation

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R}.$$

These two coefficients are between the value 0, which indicates that the material is isotropic and the value 1 which shows that the compound has a maximum anisotropy.

Calculations for our solids show that the value A_B (0.97%) is much smaller than A_G (19%). This means that the compound has acquired more pronounced shear anisotropy than the compressibility anisotropy.

- 3 The third relation for anisotropy is a combination of G_V , G_R , B_V and B_R . It has a general aspect and is evaluated by the so-called universal anisotropy index [25, 26]:

$$AU = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6.$$

The other elastic parameters of ZnCrO₂ and ZnMnO₂ compounds.

TABLE III

Parameter	ZnCrO ₂			ZnMnO ₂		
	Voigt	Reuss	Hill	Voigt	Reuss	Hill
bulk modulus	124.1	121.7	122.9	143.1	142.3	142.7
shear modulus (Lame Mu)	26.3	17.9	22.1	28.83035	19.9	24.3
Lame lambda	106.5	109.8	108.1	123.91206	129.1	126.5
Young modulus	73.8	51.2	62	81.04927	57.1	69.2
Poisson ratio	0.40087	0.4	0.4	0.40562	0.4	0.4
universal anisotropy index	2.3			2.3		
elastic Debye temperature [K]	301.8			313.8		
averaged sound velocity [m/s]	2349.9			2426.4		

The value characterizes an isotropic character of the crystals whereas the deviations to the null value determine the anisotropic extension [27]. The calculated values of the test compounds are $AU = 2.37614$ and $AU = 2.37614$ for $ZnCrO_2$ and $ZnMnO_2$, respectively, showing appreciable elastic anisotropy.

3.3. The Electronic proprieties

3.3.1. Band structures

The discovery of semi-metallicity has developed several materials for spintronic applications of the magnetic tunnel junction [27–30], such as Sr_2FeMoO_6 [29–31], $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ [31, 32], and the Co_2MnSi [32]. For the magnetic tunnel junction, in the anti-parallel configuration, the electrons do not cross the insulating barrier and the resistance is infinite. However, in the parallel configuration the electrons cross the barrier by the tunnel effect and the resistance is finite.

The calculated band structures of $ZnCrO_2$ and $ZnMnO_2$ with TB-mBJ potential are displayed in Figs. 2 and 3, respectively. In these plots one can see that the valence and the conduction band overlap, below Fermi level for majority-spin bands. This means then that the compounds have a metallic character. In turn,

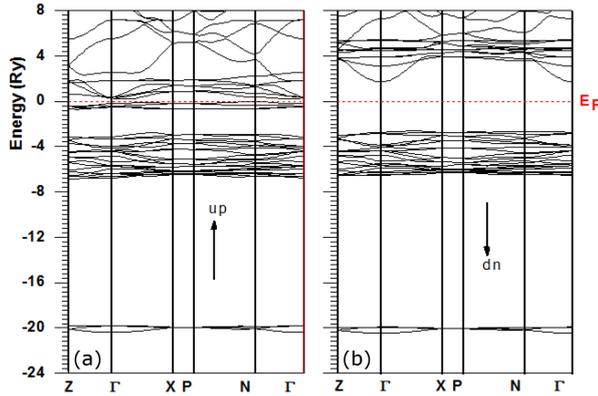


Fig. 2. Band structures of $ZnCrO_2$ with TB-mBJ potential. (a) Spin up, and (b) Spin down.

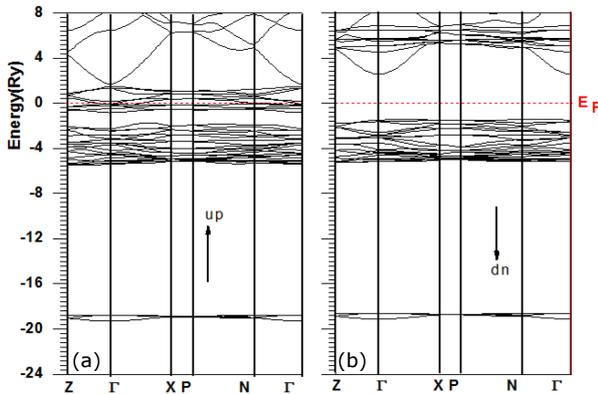


Fig. 3. Band structures of $ZnMnO_2$ with TB-mBJ potential. (a) Spin up and (b) Spin down.

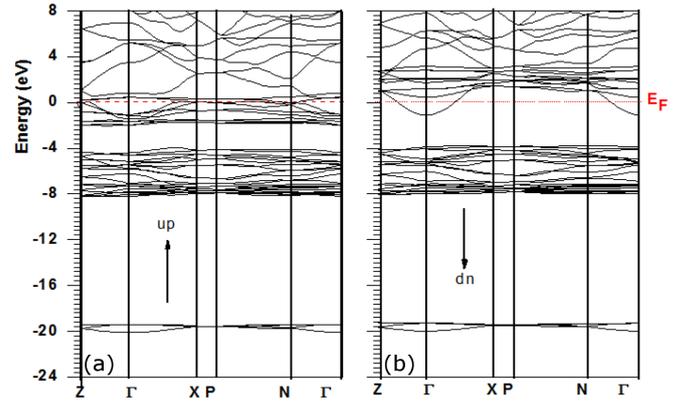


Fig. 4. Band structures of $ZnCrO_2$ with GGA-PBEsol potential. (a) Spin up and (b) Spin down.

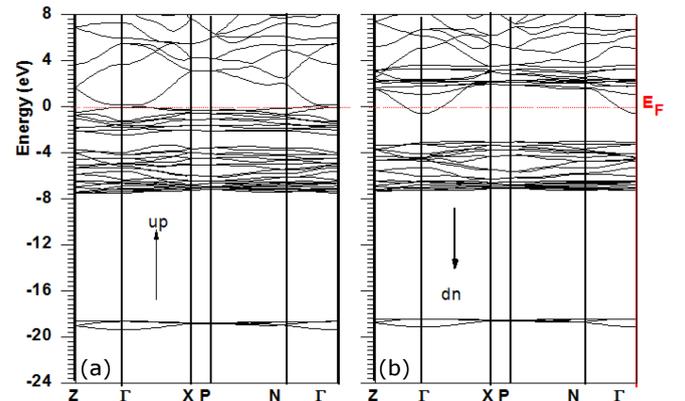


Fig. 5. Band structures of $ZnMnO_2$ with GGA-PBEsol potential. (a) Spin up, and (b) Spin down.

the minority-spin bands are semiconductors, because the band gaps occur between the valence and the conduction bands for both $ZnCrO_2$ and $ZnMnO_2$ compounds. Thus, we have deduced that our compounds are half-metals. In Figs. 4–7, the results of bands structures obtained by the GGA-PBEsol and GGA-PBEsol+U approximations show metallic character of the $ZnCrO_2$ and $ZnMnO_2$ compounds. According to [10, 11, 31–35], the LDA+U approach systematically improves the LDA band gap by acting indirectly on both the valence band maximum (VBM) and the minimum conduction band (CBM). In our case, the use of GGA-PBEsol+U improves the band structures. It moves VBM to downward and CBM to the top with respect to the Fermi level compared to the GGA-PBEsol. However the minority-spin bands of two compounds still remain metallic. In contrast, the TB-mBJ potential improves significantly the band structures. Then, the CBM is moved towards the higher energies above Fermi level, and hence the minority-spin bands of the two materials become semiconductor. Therefore, the $ZnCrO_2$ and $ZnMnO_2$ compounds show a half-metallic ferromagnetic behavior by the use of TB-mBJ exchange potential.

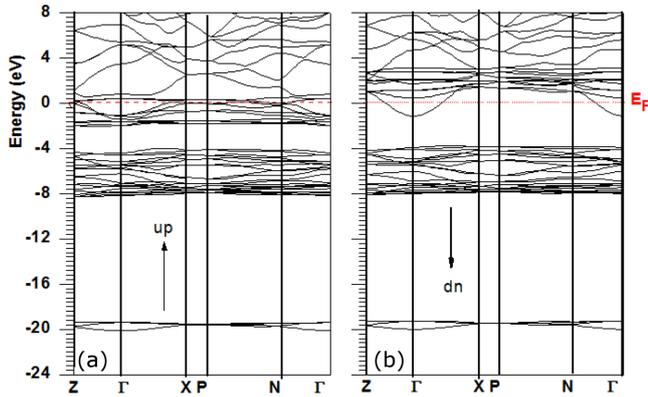


Fig. 6. Band structures of ZnCrO_2 with GGA-PBESol+U potential. (a) Spin up, and (b) Spin down.

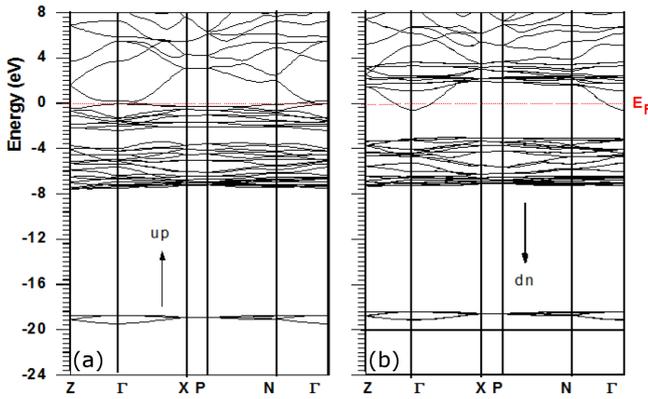


Fig. 7. Band structures of ZnMnO_2 with GGA-PBESol+U potential. (a) Spin up, and (b) Spin down.

3.3.2. The Density of states

The density of states is generally used to comprehensively understand the electronic structure of a compound. Taking into account the spin polarization (spins up and down), the total density of states (TDOS) and the partial states densities (PDOS) of the ZnCrO_2 and ZnMnO_2 chalcopyrites in the ferromagnetic phase are calculated in its equilibrium state by GGA-PBESol, GGA-PBESol+U, and TB-mBJ [10, 31–35]. The densities of states (DOS) calculated by TB-mBJ are illustrated by Figs. 8 and 9. For the majority-spins states, the energy regions between 0 and -8.3 eV for ZnCrO_2 and between 0.17 and -7.1 eV for ZnMnO_2 are mainly originated by the contributions of the DOS of Cr $3d$ and O $2p$, and Mn $3d$ and O $2p$ states. The second region of the B_V of sub-band of the semi-core, consists of the O- s states, which are localized between -19.96 and -20.64 eV for ZnMnO_2 , and -21.07 and -21.93 eV and ZnCrO_2 , respectively. The conduction bands between 0 and 10 eV, and 0.11 - 10 eV, are originated from Cr $3d$ and Mn $3d$ states for ZnCrO_2 and ZnMnO_2 , respectively. For the minority-spin states, the total and partial densities of states have two bands and the valence band (V_B) have two sub-bands.

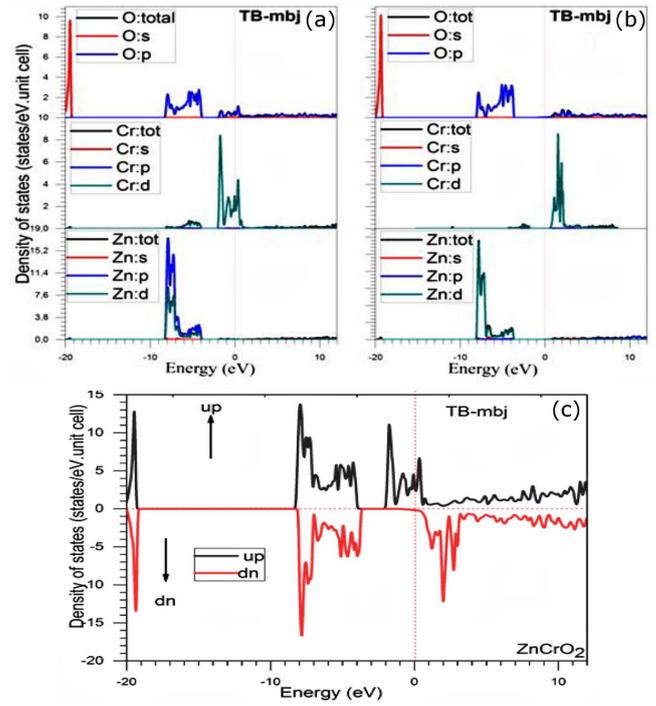


Fig. 8. Spin-polarized total and partial densities of states of ZnCrO_2 with TB-mBJ.

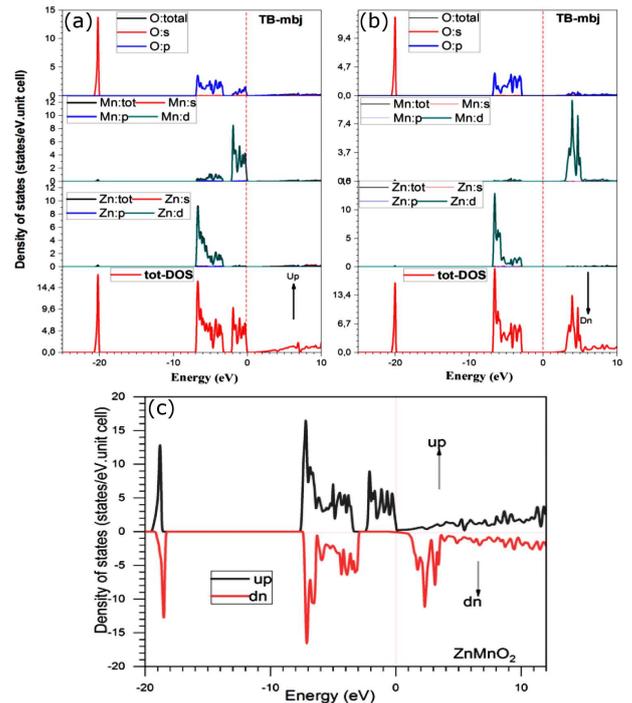


Fig. 9. Spin-polarized total and partial densities of states of ZnMnO_2 with TB-mBJ.

The top of the V_B between 0.11 and -8 eV for ZnCrO_2 , and between -2.79352 and -6.9965 eV for ZnMnO_2 , is due to Zn $3d$, Zn $3d$, and Mn $3d$ states. The bottom

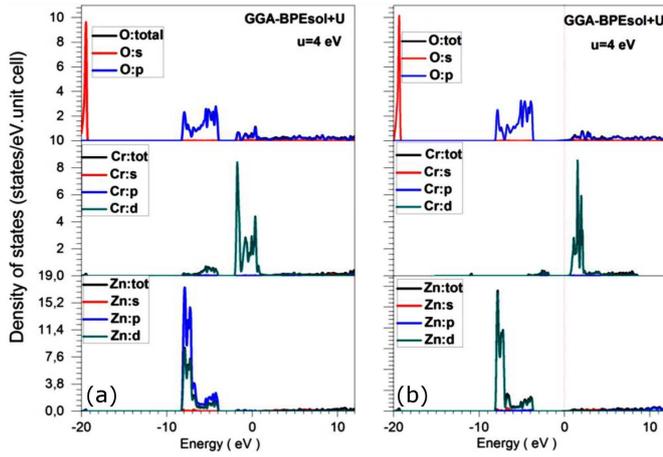


Fig. 10. Spin-polarized total and partial densities of states of ZnCrO_2 with GGA-PBESol+U.

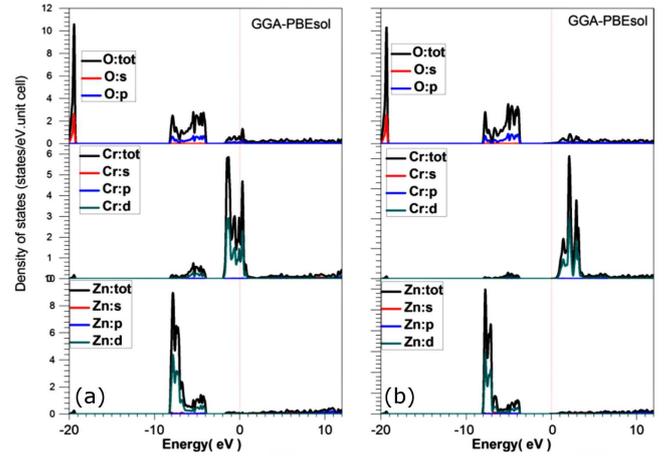


Fig. 12. Spin-polarized total and partial densities of states of ZnCrO_2 with GGA-PBESol.

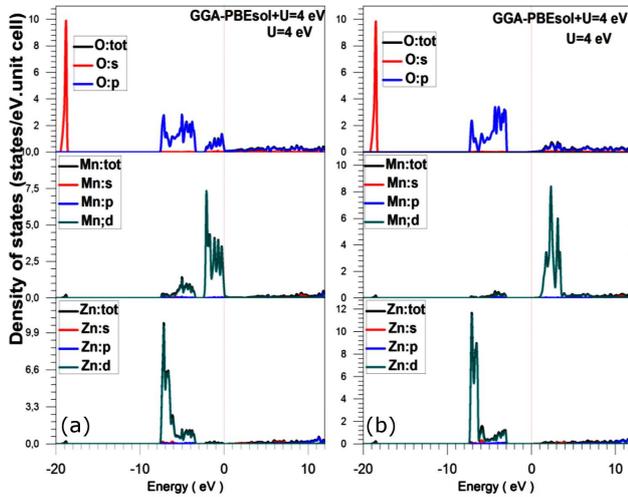


Fig. 11. Spin-polarized total and partial densities of states of ZnMnO_2 with GGA-PBESol+U.

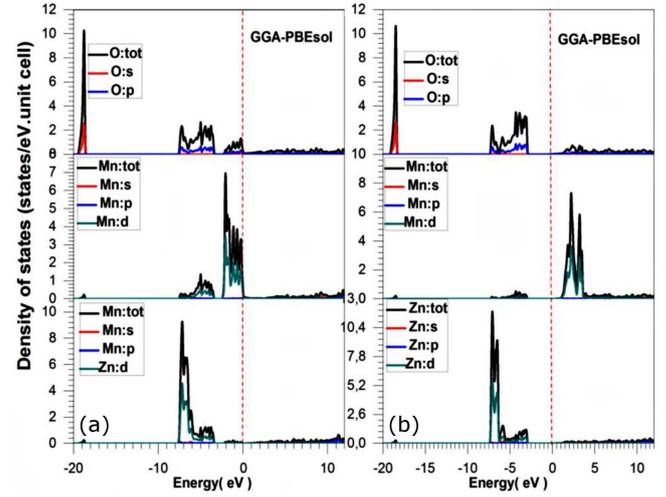


Fig. 13. Spin-polarized total and partial densities of states of ZnMnO_2 with GGA-PBESol.

of semi-core states in the range -21.06 and -21.93 eV for ZnCrO_2 , and in the range -19.96 and -20.81 eV for ZnMnO_2 , are due to the O $2s$ states. The conduction bands in the range 0.11 and 10 eV for ZnCrO_2 , and 1.23 and 10 eV for ZnMnO_2 , are dominated by single bands, which are characterized by the Cr $3d$ and Mn $3d$ states. Therefore, the majority spins have a metallic character, and the minority spins have a gap of 4 and 4.03 eV for ZnCrO_2 and ZnMnO_2 , respectively. From these findings, we have deduced that the ZnCrO_2 and ZnMnO_2 are half metals with spin polarizations about 100% .

We have performed GGA-PBESol+U calculations with several values of U Hubbard ranging from 2 to 7 eV because the value U is not easy to estimate [30–35]. The obtained bands structures with different values of U have the same behavior. Figures 10–13 show the densities of states obtained with the GGA-PBESol and

GGA-PBESol+U for $U = 4$ eV. For both ZnCrO_2 and ZnMnO_2 compounds, the majority and minority-spin states with GGA-PBESol and GGA-PBESol+U revealed overlaps between the valence and conduction bands. For the spin down channel, the valence and conduction bands are separated by a pseudo gap when using the GGA-PBESol+U approximation [10, 35]. The densities minority-spin states calculated using the TB-mBJ potential have a gap that is not observed with the GGA-PBESol+U. No difference is observed between the calculations obtained with the GGA-PBESol+U and GGA-PBESol. The band overlap at the Fermi level is due to the p - d hybridization between the O $2p$ and Cr $3d$ or Mn $3d$ states.

The observations that can be made comparing the results obtained with the TB-mBJ and the GGA-PBESol+U are the following:

1. The GGA-PBEsol+U acts on both the valence and conduction bands: there is a split of bands and the gap becomes larger;
2. The TB-mBJ acts only on the conduction band, which decreases the width of conduction band and induces an increase in the gap. In the case of our calculations, this effect is observed only for the spin down channel.

3.4. The magnetic properties

The total magnetic moments of ZnCrO₂ and ZnMnO₂ compounds are the sum of the local magnetic moments of Zn, Cr, Mn, O atoms and the interstitial magnetic moment. The calculated magnetic moments by the TB-mBJ potential are summarized in Table IV. The obtained total magnetic moments are 8 μ_B and 10 μ_B for ZnCrO₂ and ZnMnO₂, respectively, which obey to the Hund's rule. The integral values of total magnetic moments indicate that these materials are true half-metallic ferromagnets. The values of total magnetic moments are formed by the main contributions of Cr and Mn transition elements, and small contributions occur at Zn and O sites and in the interstitial region with respect to the high total magnetic moments of compounds under study.

TABLE IV

The total and partial magnetic moments (in μ_B) of the ZnCrO₂ and ZnMnO₂ compounds.

Magnetic moment	ZnCrO ₂	ZnMnO ₂
in interstitial	1.61743	0.91720
in sphere Zn	0.02464	0.01783
in sphere Cr	3.20925	–
in sphere Mn	–	4.33686
in sphere O	–0.02079	0.09418
in cell ZnCrO ₂	8.00204	–
in cell ZnMnO ₂	–	10.00330

4. Conclusion

We have performed a study of structural, elastic, electronic, and magnetic properties of ZnCrO₂ and ZnMnO₂ chalcopyrite using the linearized augmented plane waves method (FP-LAPW), within density functional theory (DFT). We have treated the exchange and correlation energy with the PBEsol, GGA-PBEsol+U, and TB-mBJ potentials. We have obtained new predictions for elastic properties. We have found that the ZnCrO₂ and ZnMnO₂ compounds are half-metallic ferromagnetic with total magnetic moments 8 μ_B for ZnCrO₂ and 10 μ_B for ZnMnO₂ and spin polarization of 100% around Fermi level. From these findings, the ZnCrO₂ and ZnMnO₂ chalcopyrites seem to be potential materials for spintronics field.

References

- [1] H. Van Luken, R.A. de Groot, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1171 (1995).
- [2] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983).
- [3] H.M. Huang, S.J. Luo, K.L. Yao, *J. Supercond. Nov. Magn.* **27**, 257 (2014).
- [4] J.E. Jaffe, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **29**, 1882 (1984).
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, in: *WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Ed. K. Schwarz, Vienna University of Technology, Austria (2001).
- [6] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, 1133 (1965).
- [7] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
- [8] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [9] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [10] A.D. Becke, E.R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **124**, 221101 (2006).
- [11] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009).
- [12] A. Koralewski, R. Armiento, S. Kümmel, *J. Chem. Theory Comput.* **5**, 712 (2009).
- [13] A.P. Gaiduk, V.N. Staroverov, *J. Chem. Phys.* **131**, 044107 (2009).
- [14] M. Shishkin, M. Marsman, G. Kresse, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 246403 (2007).
- [15] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **30**, 244 (1944).
- [16] R. Merikhi, B. Bennecer, A. Hamidani, *J. Magn. Mater.* **15**, 327 (2017).
- [17] R. Thangavel, M. Rajagopalan, J. Kumar, *J. Magn. Mater.* **320**, 774 (2008).
- [18] U.F. Ozyar, E. Deligoz, K. Colakoglu, *Solid State Sci.* **40**, 92 (2015).
- [19] M. Kalay, H. Kart, S.Ö. Kart, T. Çagin, *J. Alloys Comp.* **484**, 431 (2009).
- [20] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik Taubner*, p. 29. Leipzig, 1928.
- [21] A. Reuss, *J. Appl. Math. Mech.* **9**, 55 (1929).
- [22] R. Hill, *Proc Phys. Soc.* **65**, 349 (1952).
- [23] M.J. den Toonder, J.A.W. van Dommelen, F.P.T. Baaijens, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **7**, 909 (1999).
- [24] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* **45**, 823 (1954).
- [25] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 055504 (2008).
- [26] C.T. Tanaka, J. Nowak, J.S. Moodera, *J. Appl. Phys.* **86**, 6239 (1999).
- [27] C.V. Tiusan, Ph.D. Thesis, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2000.
- [28] M. Besse, Ph.D. Thesis, l'Unité Mixte de Recherche CNRS / Thales, 2003.

- [29] E. Favre-Nicolin, Ph.D. Thesis, Université de Grenoble I — Joseph Fourier, 2003.
- [30] N.D. Telling, P.S. Keatley, G. van der Laan, R.J. Hicken, E. Arenholz, Y. Sakuraba, M. Oogane, Y. Ando, T. Miyazaki, *Phys. Rev. B* **74**, 224439 (2006).
- [31] L. Wu, T. Hou, Y. Wang, Y. Zhao, Z. Guo, Y. Li, S.T. Lee, *J. Alloys Compd.* **541**, 250 (2012).
- [32] J. Kaczkowski, A. Jeziarski, *Acta Phys. Pol. A* **116**, 924 (2009).
- [33] D. Iuşan, B. Sanyal, O. Eriksson, *Phys. Rev. B*, **74**, 235208 (2006).
- [34] J. Kaczkowski, M.P. Michalska, A. Jeziarski, *Acta Phys. Pol. A* **127**, 266 (2015).
- [35] A. Janotti, D. Segev, C.G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **74**, 045202 (2006).