

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

و البحث العلمي وزارة التعليم العالي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى اسطمبولي

معسكر

Faculté des sciences exactes

Département de physique

Laboratoire de physique quantique de la matière et modélisation mathématique

THESE de DOCTORAT

Spécialité : matériaux magnétiques

Intitulée :

**Etude des propriétés magnéto-électriques des alliages
demi-métalliques**

Présentée par : Mlle. BENBOUCHI Nacéra

Le 12 /07/2023

Devant le jury :

Président	Y. MOUCHAAL	MCA	Université de Mascara
Examineur	H. BALTACH	Professeur	Université de Mascara
Examineur	D. RACHED	Professeur	Université de SIDI BEL ABBES
Examineur	A. BEKHTI-SIAD	MCA	Université de Mascara
Rapporteur	F. Z. DAHOU	Professeur	Université de Mascara
Corapporteur	M. A. MONIR	MCA	Université de Mascara

Année Universitaire : 2022 - 2023

Dédicace

Avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et immense joie, que je dédie mon travail

A mes parents

A mes chers frère et sœurs

A toutes mes chères amies



Remerciements

Je remercie en tout premier lieu **ALLAH**, le tout puissant, pour m'avoir accordé la force et la volonté pour achever ce travail.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à ma directrice de thèse, Madame **DAHOU Fatima Zohra**, professeur à l'université Mustapha Stambouli de Mascara, pour avoir encadré et dirigé ma thèse. De plus, je la remercie profondément pour son soutien permanent, pour sa grande disponibilité, pour ses qualités humaines et scientifiques, pour ses encouragements, pour sa rigueur, pour ses précieux conseils.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement mon co-directeur de thèse, Monsieur **MONIR Mohammed El Amine**, docteur à l'université Mustapha Stambouli de Mascara, pour son suivi, son appui technique et ses conseils avisés et pour les connaissances scientifiques qu'il n'a jamais cessé de m'apporter et qui m'ont permis de mener à terme et dans les meilleures conditions la présente thèse.

Je tiens également à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ma thèse :

- Monsieur **MOUCHAAL Younes** Maître de Conférences classe A à l'université Mustapha Stambouli de Mascara pour m'avoir m'a fait l'honneur de faire partie du jury et de le présider.
- Monsieur **RACHED Djamel** professeur à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès pour avoir accepté de faire partie du jury et de consacrer du temps pour la lecture de la thèse et son enrichissement.
- Monsieur **BALTACHE Hadj** professeur à l'université Mustapha Stambouli de Mascara et Madame **BEKHTI-SIAD Amaria** Maître de Conférences classe A pour m'avoir fait l'honneur de faire partie du jury en qualité d'examineurs.

Je tiens également à remercier Mokhfi Nour El Houda, Doctorante à l'université Mustapha Stambouli de Mascara, pour son aide à maîtriser et à manipuler le code WIEN2k.

Je remercie l'ensemble de mes enseignants du département de physique de l'Université Mustapha Stambouli de Mascara.

Enfin, un très grand Merci à mes parents, à ma famille, à toutes mes amies et à toutes les personnes qui m'ont apporté leur soutien pendant ces années d'études et je leur présente ici l'expression de ma profonde gratitude et ma reconnaissance éternelle.

Table de matière

Table des matières	8
Liste des Figures	9
Liste des Tables	10
Introduction générale.....	15
Chapitre I Spintronique et semi-conducteurs dilués	
I.1 Introduction	20
I.2. La magnétorésistance géante (GMR)	20
I.3. La magnétorésistance tunnel (TMR)	23
I.4. Les matériaux demi-métalliques ferromagnétiques	25
I.5. Les interactions magnétiques dans les DMS.....	27
I.5.1. Interaction entre porteurs localisés et délocalisés	28
I.5.2. Interactions entre ions magnétiques	29
I.5.2.1. Interaction d'échange	29
I.5.2.2. Le super échange	30
I.5.2.3. Le double échange	32
I.5.2.4. Le mécanisme RKKY	33
I.6. La théorie du champ cristallin	34
I.7. Les semi-conducteurs dilué (DMS) à base III-V	36
I.7.1. Familles de semi-conducteurs magnétiques	37
I.7.1.1. Les éléments magnétiques forment un réseau périodique	38
I.7.1.2. Les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations (DMS)	38
Références bibliographiques.....	41

Chapitre II Introduction aux méthodes de premier principe

II.	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	46
II.1.	Introduction	46
II.2.	Approximation de Born-Oppenheimer	46
II.3.	Approximation de Hartree	48
II.4.	Approximation Hartree-Fock	49
II.5.	L'approche de thomas Fermi (TF) :	49
II.6.	Théorie de la Fonctionnelle de Densité	51
II.6.1.	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	51
II.6.2.	L'équation de Kohn-Sham	51
II.7.	Approximations pour le terme d'échange et de corrélation (XC) :	54
II.7.1.	L'approximation de la densité locale (LDA)	54
II.7.2.	L'approximation du gradient généralisé (GGA)	55
II.7.3.	Approximation de la densité locale polarise en spin (LSDA)	55
II.7.4.	Les approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction d'Hubbard (LDA+U et GGA+U)	56
II.7.3.	Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ	57
II.8.	Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)	58
II.8.1.	Introduction.....	58
II.8.2.	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	58
II.8.3.	La méthode des ondes planes linéairement augmentées-potentiel total (FP-LAPW)	61
II.8.4.	Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées avec Orbitales Locales. (FP-LAPW+lo)	63

II.8.5.	Méthode APW+lo	64
II.8.6.	La linéarisation des énergies	65
II.8.6.1.	Fenêtres d'énergie multiples	66
II.8.6.2.	La construction des fonctions radiales	67
II.8.6.3.	Développement en orbitales locales.....	67
II.9.	Le code Wien2k	68
	Références bibliographiques.....	71

Chapitre III Théorie des alliages semi-conducteurs

III.	Théorie des alliages semi-conducteurs	76
III.1.	Introduction.....	76
III.2.	Classification des alliages semi-conducteurs	76
III.3.	Les méthodes utilisées pour l'étude des alliages semi-conducteurs	78
III.3.1.	Approximation du cristal VCA	78
III.3.2.	Le paramètre de maille des alliages ternaire.....	79
III.3.3.	Gaps d'énergie de l'alliage ternaire :	80
III.4.	L'approximation du cristal virtuel améliorée	82
III.5.	Les alliages quaternaires quadratiques de la forme $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$	83
III.5.1.	Constante de réseau l'alliage quadratique $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$	84
III.5.2.	Gaps d'énergies des alliages quadratiques $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$	84
	Références bibliographiques.....	86

Chapitre IV Etude des matériaux magnétiques demi-métalliques $Ga_{1-x}Co_xP$

IV.1.	Introduction	88
IV.2.	Détail de calcul	88

IV.3.	Structure cristalline	88
IV.4.	Propriétés structurales	90
IV.4.1.	L'énergie de formation	96
IV.5.	Propriétés électroniques	98
IV.5.1.	Energies de la structure de bande polarisée en spin	98
IV.5.2.	La densité d'états électronique	104
IV.6.	Les propriétés magnétique	110
IV.6.1.	Constante d'échange	110
IV.6.2.	Les moments magnétiques	111
	Références bibliographiques.....	113

Chapitre V Etude des ferromagnétiques demi-métalliques $M_xSc_{1-x}Ge$

V.1.	Introduction.....	116
V.2.	Détail de calcul	116
V.3.	Propriétés structurales	117
V.4.	Propriétés électroniques	121
V.5.	Propriétés magnétiques	133
	Références bibliographiques	134
	Conclusion générale	136

Liste des tableaux

Tableau IV. 1 Les paramètres structuraux calculés dans la configuration FM par l'application de potentiel GGA-PBE des alliages $Ga_{1-x}Co_xP$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1).....	94
Tableau IV. 2 l'énergie totale calculée (E_0) des alliages $Ga_{1-x}Co_xP$ ($x = 0.125, 0.25, 0.75$ et 1) dans la phase ferromagnétique (FM), énergies individuelles de Ga, Co et P et énergie de formation (E_f) de ces alliages en unité Ry.....	96
Tableau IV. 3 Calcul les valeurs de demi-métal gap E_{HM} (eV) et le gap E_g (eV), des densités de décomposition de spin $\rho \uparrow (E_F)$ et $\rho \downarrow (E_F)$, du pourcentage de polarisation de spin P (%) dans les composés $Ga_{1-x}Co_xP$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.75$ et 1), par l'approximations GGA-PBE et (GGA-PBE + U).....	102
Tableau IV. 4 Calcul Le splitting d'échange de la bande 3d-Co $\Delta_x(d)$, le splitting des spin des bandes de conduction et de valence ΔE_c et ΔE_v , des constantes d'échange $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ des alliages Ga1 – xCoxP ($x = 0.125, 0.25, 0.75$ et 1) à l'équilibre, en utilisant les approximations GGA-PBE et GGA-PBE + U.....	110
Tableau IV. 5 Calcul des Moments magnétiques par atomes dans les alliages Ga1 – xCoxP ($x = 0.125, 0.25, 0.75$, et 1), en utilisant les approximations PBE-GGA et PBE-GGA + U.....	112
Tableau V. 1 Numéros d'espace et coordonnées atomiques des alliages $M_xSc_{1-x}Ge$ ($M=Y, Zr, x= 0.25, 0.125, 0.0625$).....	120
Tableau V. 2 Paramètres du réseau, module de compressibilité et sa première dérivé, volume d'équilibre et énergie des alliages $M_{0.25} (M = Y, Zr) Sc_{0.75}Ge$	120
Tableau V. 3 Paramètres du réseau, module de compressibilité et sa première dérivé, volume d'équilibre et énergie des alliages $M_{0.125} (M = Y, Zr,) Sc_{0.875}Ge$	121
Tableau V. 4 Paramètres du réseau, module de compressibilité et sa première dérivé, volume d'équilibre et énergie des alliages $M_{0.0625} (M = Y, Zr,) Sc_{0.9375}Ge$	121
Tableau V. 5 Le maximum de la bande de valence, le minimum de la bande de conduction et les valeurs de la bande interdite totale des alliages $Y_{0.25}Sc_{0.75}Ge$ et $Zr_{0.25}Sc_{0.75}Ge$ par les approximations GGA et GGA+mBJ.....	127

Tableau V. 6 Le maximum de la bande de valence, le minimum de la bande de conduction et les valeurs de la bande interdite totale des alliages $Y_{0.125}Sc_{0.875}Ge$ et $Zr_{0.125}Sc_{0.875}Ge$ par les approximations GGA et GGA+mBJ.....128

Tableau V. 7 Le maximum de la bande de valence, le minimum de la bande de conduction et les valeurs de la bande interdite totale des alliages $Y_{0.0625}Sc_{0.9375}Ge$ et $Zr_{0.0625}Sc_{0.9375}Ge$ par les approximations GGA et GGA+mBJ.....128

Tableau V. 8 Les moments magnétiques totaux et partiels des alliages $Y_{0.25}Sc_{0.75}Ge$ et $Zr_{0.25}Sc_{0.75}Ge$136

Table des figures

Figure I. 1 Les données expérimentales de Albert Fert (1988) montrant une magnétorésistance qui s'élève à 80 %.....	23
Figure I. 2 Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante. (a) Magnétisation parallèle et (b) Magnétisation antiparallèle.	24
Figure I. 3 Principe de la TMR pour une jonction magnétique tunnel (deux couches : Couches ferromagnétique séparées par une couche isolante barrière tunnel isolant	26
Figure I. 4 architecture d'une mémoire MRAM constituée d'une matrice de jonctions tunnels magnétiques	27
Figure I. 5 Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin pour : a. un métal non ferromagnétique, b. un matériau ferromagnétique, et c. un matériau demi-métallique.	28
Figure I. 6 Différentes interactions d'échanges entre porteurs de charge....	29
Figure I. 7 Couplage magnétique : Super échange.....	34
Figure I. 8 Double échange : cas de deux ions Mn^{4+} et Mn^{3+} séparés par un ion oxygène. Au même moment où un électron de l'ion Mn^{4+} saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion Mn. Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles.....	35
Figure I. 9 Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY isotrope....	36
Figure I. 10 Représentation schématique des cinq orbitales d : eg (dx^2-y^2 et dz^2) et t2g (dxy , dyz et dxz).	37
Figure I. 11 Influence du champ cristallin sur les niveaux d'énergie des orbitales d.....	38
Figure i. 12 (a) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. (b) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques, (c) Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire.....	39
Figure I. 13 Températures de Curie calculées pour des semi-conducteurs III-V (en haut), IV et II-VI (en bas) contenant 5% de Mn de charge 2+ et une densité de trous de $3.5 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ Dietl et al.	41
Figure II. 1 Passage d'un problème à (n électrons + N noyaux) à celui à n électrons... ..	50
Figure II. 2 Représentation schématique du trou de Coulomb (cercle interne) et du trou de Fermi (Cercle externe) au voisinage d'un électron.	52
Figure II. 3 Illustration du premier théorème de Hohenberg et Kohn... ..	54

Figure II. 4 Illustration du second théorème de Hohenberg et Kohn...	54
Figure II. 5 Illustration du second théorème de Kohn et Sham...	56
Figure II. 6 Cycle auto-cohérent de la DFT...	57
Figure II. 7 La représentation duale des méthodes (APW) et (LAPW). ...	62
Figure II. 8 Les fenêtres d'énergies multiples. ...	69
Figure II. 1 Organisation des programmes dans Wien2k.	
Figure.IV 1 L'optimisation de la corrélation U-Hubbard en fonction du moment magnétique total du composé $\text{Ga}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{P}$ zincblende.....	89
Figure.IV 2 La stabilité de l'énergie totale en fonction du paramètre $R_{\text{MT}}K_{\text{Max}}$	90
Figure.IV 3 La stabilité de l'énergie totale en fonction du paramètre K_{gen}	90
Figure.IV 4 Les structures cristallines des composés (a) GaP, (b) $\text{Ga}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{P}$,.....	91
Figure.IV 5 Variation de l'énergie totale optimisée en fonction du volume de Zinc-...	93
Figure.IV 6 le rapport c/a est optimisé dans la configuration FM stable.....	93
Figure.IV 7 Structure de bande électronique et densité d'états totale (TDOS) de l'alliage $\text{Ga}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{P}$ obtenues par les approximations GGA-PBE et GGA-PBE +U.....	98
Figure.IV 8 Structure de bande électronique et densité d'états totale (TDOS) de l'alliage $\text{Ga}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{P}$ obtenues par les approximations GGA-PBE et GGA-PBE +U.....	99
Figure.IV 9 Structure de bande électronique et densité d'états totale (TDOS) de l'alliage $\text{Ga}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{P}$ obtenues par les approximations GGA-PBE et GGA-PBE +U.....	100
Figure.IV 10 Structure de bande électronique et densité d'états totale (TDOS) de l'alliage zinc blende CoP obtenues par les approximations GGA-PBE et GGA-PBE +U.....	101
Figure.IV 11 Densités d'états partielles de $\text{Ga}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{P}$ obtenues par les approximations GGA-PBE et GGA-PBE+U.....	105
Figure.IV 12 Densités d'états partielles de $\text{Ga}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{P}$ obtenues par les approximations GGA-PBE et GGA-PBE+U.....	106
Figure.IV 13 Densités d'états partielles de $\text{Ga}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{P}$ obtenues par les approximations GGA-PBE et GGA-PBE+U.....	107

Figure.IV 14 Densités d'états partielles de CoP obtenues par les approximations GGA-PBE et GGA-PBE+U.....	108
Figure V. 1 Les structures cristallines des composés $M_xSc_{1-x}Ge$ ($x=0.25, 0.125, 0.0625$).....	117
Figure V. 2 Les courbes d'optimisation énergie-volume ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) des alliages $M_{0.25}Sc_{0.75}Ge$ ($M= Y, Zr$).....	118
Figure V. 3 Les courbes d'optimisation énergie-volume ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) des alliages $M_{0.125}Sc_{0.875}Ge$ ($M= Y, Zr$).....	119
Figure V. 4 Les courbes d'optimisation énergie-volume ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) des alliages $M_{0.0625}Sc_{0.9375}Ge$ ($M= Y, Zr$).....	119
Figure V. 5 Structure de bande électronique des alliages $Y_{0.25}Sc_{0.75}Ge$ à l'équilibre, obtenues par les approximations GGA et GGA+mBJ.....	123
Figure V. 6 Structure de bande électronique des alliages $Zr_{0.25}Sc_{0.75}Ge$ à l'équilibre, obtenues par les approximations GGA et GGA+mBJ.....	124
Figure V. 7 Structure de bande électronique des alliages $Y_{0.125}Sc_{0.875}Ge$ à l'équilibre, obtenues par les approximations GGA et GGA+mBJ.....	125
Figure V. 8 Structure de bande électronique des alliages $Zr_{0.125}Sc_{0.875}Ge$ l'équilibre, obtenues par les approximations GGA et GG A+mBJ.....	126
Figure V. 9 Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des alliages Zinc-Blende $M_{0.25}Sc_{0.75}Ge$ ($M=Y, Zr$) à l'équilibre par la GGA.....	130
Figure V. 10 Les densités totale d'états (TDOS) et (PDOS) des alliages Zinc- Blende $M_{0.25}Sc_{0.75}Ge$ ($M=Y, Zr$) à d'équilibre par la GGA +mBJ.....	131
Figure V. 11 Les densités d'états totales et partielles (TDOS) et (PDOS) des alliages Zinc -Blende $M_{0.125}Sc_{0.875}Ge$ ($M=Y, Zr$) à d'équilibre par la GGA.....	132
Figure V. 12 Les densités d'états totales et partielles (TDOS) et (PDOS) des alliages Zinc-Blende $M_{0.125}Sc_{0.875}Ge$ ($M=Y, Zr$) à d'équilibre par la GGA +mBJ.....	133
Figure V. 13 Les densités d'états totales et partielles (TDOS) et (PDOS) des alliages Zinc-blende $M_{0.0625}Sc_{0.9375}Ge$ ($M=Y, Zr$) à d'équilibre par la GGA.....	134

Figure V. 14 Les densités d'états totales et partielles (TDOS) et (PDOS) des alliages Zinc-blende $M_{0.0625}Sc_{0.9375}Ge$ ($M=Y, Zr$) à d'équilibre par la GGA +mBJ.....135

Introduction Générale

Introduction Générale

L'électronique de spin (ou spintronique) a suscité un vif intérêt dans la communauté scientifique comme alternative à l'électronique classique, elle est une nouvelle discipline à la frontière entre magnétisme et électronique qui cherche à tirer parti du spin des électrons comme d'un nouveau degré de liberté. Les deux effets principaux de la spintronique étudiés jusqu'à présent sont la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR) qui sont à la base de plusieurs nouveaux dispositifs. Les applications sont attendues dans le domaine des mémoires magnétiques (MRAM), le stockage des données à ultra haute densité, et à plus long terme dans la conception de nouveaux composants électronique. Cette nouvelle branche de l'électronique, ouvre des portes à des applications nouvelles, sans pour autant modifier totalement la technologie bien maîtrisée. Les origines de l'électronique de spin remontent à la découverte du couplage d'échange entre deux couches ferromagnétiques séparées par une couche non magnétique (Grünberg, P. E. T. E. R., et al. "Layered magnetic structures: Evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers." *Physical review letters* 57.19 (1986): 2442.), et à la découverte de la magnétorésistance géante dans des multicouches F_e/C_r en 1988 par deux équipes indépendantes, celle d'Albert Fert de l'Université de Paris Sud - Orsay, et celle de *Peter Grünberg* du Centre de recherche de Jülich en Allemagne (Baibich, Mario Norberto, et al. "Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices." *Physical review letters* 61.21 (1988): 2472.; Binash, G. "P. grunberg, F. Saurenbach and W. Zinn." *Phys. Rev. B* 39 (1989): 4828.). La deuxième étape de cette révolution de l'électronique est l'intégration de ces propriétés dans les semiconducteurs. La possibilité de combiner la fonction de stockage et de reconfiguration (à travers l'élément magnétique), à la fonction de manipulation et d'amplification à travers l'élément semi-conducteur), devrait ouvrir la voie à une génération de composants électroniques ou optoélectroniques « intelligents » combinant des fonctions de mémoire, de traitement logique et de

communication sur une même puce. Mais les progrès ont été assez lents dans ce domaine, en raison de la difficulté d'injecter efficacement des spins d'un métal vers un semi-conducteur, à cause de la grande différence de densité de porteurs dans les deux matériaux. Cette difficulté a conduit de nombreuses équipes à contourner l'obstacle en essayant d'élaborer des semi-conducteurs magnétiques dilués ou « Diluted Magnetic Semiconductors (DMS) ». Ce sont des matériaux demi-métalliques dans lesquels une très petite fraction des atomes hôtes d'un semi-conducteur est remplacée par des éléments de transition tels que V, Cr, Fe et Co [1]. Ohno et al. (En 1996) ont observé le ferromagnétisme (FM) dans le *GaAs* DMS dopé au Mn à la température de Curie (T_c) supérieure à 100 K [2]. En général, lorsqu'un métal de transition est inséré dans des semi-conducteurs, la structure électronique modifiée est influencée par l'hybridation entre les états 3d des métaux de transition et les états p de l'anion du semi-conducteur hôte [3]. Les DMS sont efficaces et capables de fabriquer des dispositifs spintroniques qui consomment peu d'énergie, traitent rapidement les données, sont économiques et ont des dimensions matérielles réduites [4].

Les matériaux ferromagnétiques demi-métalliques (DMF) ont suscité un énorme intérêt dans le monde entier en raison de leurs applications basées sur les phénomènes de spin et la séparation basée sur le spin élevé à proximité du niveau de Fermi (E_F); ils sont sélectionnés comme composants idéaux pour les dispositifs spintroniques [5]. Les matériaux DMF sont caractérisés par une structure électronique spéciale selon les deux directions polarisées par spin (directions spin-up et spin-down) : un canal de spin se comporte comme des conducteurs, tandis que l'autre a une nature semiconductrice, ce qui entraîne une polarisation en spin complète de 100 % au niveau de Fermi [6]. Le concept du ferromagnétisme demi-métallique a été mis en évidence en 1983 par de Groot et al [7] sur la structure électronique des alliages *PtMnSb* et *NiMnSb* demi-Heusler, confirmant leur propriété demi-métallique. [7] Les ferromagnétiques de nature demi-métallique ont connu un boom des recherches

théoriques et des applications expérimentales dans le domaine de l'électronique de spin tels que les oxydes métalliques CrO_2 [8] et Fe_3O_4 [9], les composés total-Heusler CO_2FeSi [10] et CO_2MnSi [11], la pérovskite Sr_2FeMnO_6 [12] et les alliages $La_{0.75}Sr_{0.3}MnO_3$ [13] et, dans l'élément de transition dopé, les chalcogénures de zinc-blende [10]

Les composés *III-V* sont l'un des meilleurs systèmes pour l'utilisation dans des applications avancées. Parmi les matériaux de semi-conducteurs *III-V*, le *GaP* est un matériau moins cher et facile à produire dont la structure à haute symétrie appartient au groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (Numéro 216) ; il se caractérise par une bande interdite d'énergie indirecte dans la région visible de valeur 2,26 eV à 300 K et par une constante de réseau mesurée d'environ 5,451 Å [14] c'est l'un des matériaux largement utilisé dans les dispositifs électroluminescents et les cellules photoélectrochimiques depuis 1960 [15,16]. Il est décrit par une conductivité thermique élevée, une large bande interdite, une transition de phase structurale sous pression et de fortes liaisons interatomiques ; par conséquent, il est sélectionné comme un système composé parfait pour les dispositifs à haute température, optoélectroniques et à haute puissance [17-20]. Cependant, son comportement électronique sous l'influence de la haute pression n'est toujours pas compris de manière exhaustive ; par conséquent, il a été étudié expérimentalement en dessous de 50 GPa dans la plupart des études, où les résultats expérimentaux obtenus montrent également des interprétations contentieuses des résultats comme ceux décrits dans la référence [21].

L'objet de ce travail de thèse consiste à étudier et à prédire les propriétés structurales, électroniques et demi-métalliques ferromagnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) à base de *GaP* dans la structure blende de zinc (*B3*) substitué par l'impureté de cobalt (*Co*) (métal de transition (*3d*)) tel que le composé $Ga_{1-x}Co_xP$ à des concentrations ($x = 0.125, 0.25, 0.75$ et 1) via l'une des

Introduction Générale

méthodes de premier principe ou *ab initio* qui sont très utilisées et qui forment un outil puissant pour la prédiction et pour l'étude des différentes propriétés physiques des matériaux.

Parmi les méthodes *ab initio*, nous avons utilisé la méthode (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave Method With Local Orbitals : *FP-LAPW+lo*) [22-24] implémentée dans le code *WIEN2K* [25] et qui reste l'une des méthodes les plus précises actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*), développée par *Hohenberg* et *Kohn* 1964 [26]. et *Kohn* et *Sham* 1965 [27].

Ce manuscrit est organisé suivant quatre chapitres :

Le premier chapitre présente le principe de l'électronique de spin et une introduction aux semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) avec une attention particulière au ferromagnétisme demi-métallique dans ces matériaux. Par la suite, des indications sur l'état de l'art des recherches menées sur les DMS à base de semi-conducteurs *III-V* sont proposées pour justifier et expliquer l'intérêt et la motivation de notre travail de recherche.

Le deuxième chapitre comporte un rappel de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) ; c'est une méthode appropriée à la modélisation des solides, par la simplification drastique qu'elle apporte à la résolution de l'équation de *Schrödinger* du système étudié. Les notions de base et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, dans le cadre de cette théorie sont présentées.

Le troisième chapitre illustre l'explication détaillée de la théorie des alliages.

Introduction Générale

Le quatrième chapitre traite l'interprétation des résultats obtenus propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé GaP et des composés $Ga_{1-x}Co_xP$ à différentes concentrations ($x = 0.125, 0.25, 0.75$ et 1).

Le cinquième chapitre décrit les détails des calculs et présente les résultats obtenus concernant les propriétés demi-métalliques ferromagnétiques des composés $M_xSc_{1-x}Ge$ où $TM = Y$ et Zr à différentes concentrations $x = 0.0625, 0.125$ et 0.25 .

Une conclusion générale qui comporte une synthèse générale des travaux de recherche que nous avons menés.

Références Bibliographiques

- [01] Sharma, V. K., et al. "Structural and magnetic studies of Mn-doped ZnO." *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography* 42.1 (2007): 34-38.
- [02] Ohno, H., et al. "Ferromagnetic (Ga, Mn) As and its heterostructures." *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 2.1-4 (1998): 904-908.
- [03] Hao, ZhaoPeng, et al. "First-principles calculations of a new half-metallic Heusler alloy FeCrAs." *Journal of Alloys and Compounds* 820 (2020): 153118.
- [04] Reddy, Y. Dwarakanadha, et al. "Optical and electrical studies of vapour phase grown Cd_{1-x}CoxTe crystals." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 70.4 (2008): 934-938.
- [05] Wolf, S. A., et al. "Spintronics: a spin-based electronics vision for the future." *science* 294.5546 (2001): 1488-1495.
- [06] Pickett, Warren E., and Jagadeesh S. Moodera. "Half metallic magnets." *Physics Today* 54.5 (2001): 39-44.
- [07] De Groot, R. A., et al. "New class of materials: half-metallic ferromagnets." *Physical review letters* 50.25 (1983): 2024.
- [08] Lewis, Steven P., Philip B. Allen, and Taizo Sasaki. "Band structure and transport properties of CrO₂." *Physical Review B* 55.16 (1997): 10253.
- [09] Jedema, Friso Jacobus, A. T. Filip, and B. J. Van Wees. "Electrical spin injection and accumulation at room temperature in an all-metal mesoscopic spin valve." *Nature* 410.6826 (2001): 345-348.
- [10] Wurmehl, Sabine, et al. "Investigation of Co₂FeSi: The Heusler compound with highest Curie temperature and magnetic moment." *Applied physics letters* (2006) 88.3.
- [11] Galanakis, I. "Orbital magnetism in the half-metallic Heusler alloys." *Physical Review B* 71.1 (2005): 012413.
- [12] Kobayashi, K-I., et al. "Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure." *Nature* 395.6703 (1998): 677-680.
- [13] Soulen Jr, R. J., et al. "Measuring the spin polarization of a metal with a superconducting point contact." *science* 282.5386 (1998): 85-88.

- [14] Heyd, Jochen, et al. "Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional." *The Journal of chemical physics* (2005) 123.17.
- [15] Lin, Guanjun, et al. "Enhanced photoluminescence of gallium phosphide by surface plasmon resonances of metallic nanoparticles." *RSC Advances* 5.60 (2015): 48275-48280.
- [16] Norman, D., I. T. McGovern, and C. Norris. "Surface states on gallium phosphide." *Physics Letters A* 63.3 (1977): 384-386.
- [17] Edgar, J. H. "Electronic Materials Information Service (EMIS) Datareviews Series." Institution of Electrical Engineers, London (1994).
- [18] Ponce, F. A., and D. P. Bour. "Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices." *nature* 386.6623 (1997): 351-359.
- [19] Nakamura, Semicond. "InGaN-based violet laser diodes." *Semiconductor Science and Technology* 14.6 (1999): R27.
- [20] Pyshkin, S. L., John Ballato, and George Chumanov. "Raman light scattering from long-term ordered GaP single crystals." *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* 9.1 (2006): 33.
- [21] Willardson, Robert K., et al. *High-pressure semiconductor physics I*. Academic Press, 1998.
- [22] Mun Wong, Kin, et al. "First-principles investigation of the size-dependent structural stability and electronic properties of O-vacancies at the ZnO polar and non-polar surfaces." *Journal of Applied Physics* 113.1 (2013).
- [23] Mun Wong, Kin, et al. "Spatial distribution of neutral oxygen vacancies on ZnO nanowire surfaces: an investigation combining confocal microscopy and first principles calculations." *Journal of Applied Physics* (2013) 114.3.
- [24] Hohenberg, Pierre, and Walter Kohn. "Inhomogeneous electron gas." *Physical review* 136.3B (1964): B864.
- [25] Tran, F. "WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties." (2018).
- [26] Hohenberg, Pierre, and Walter Kohn. "Inhomogeneous electron gas." *Physical review* 136.3B (1964): B864.

Introduction Générale

- [27] Kohn, Walter, and Lu Jeu Sham. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects." *Physical review* 140.4A (1965): A1133.

Chapitre I

I.1 Introduction

La spintronique ou l'électron de spin est une thématique de recherche récente. En effet l'électron classique est basé sur le contrôle des porteurs, mais dans la spintronique on utilise une caractérisation quantique des électrons (spin) quantifiées selon deux valeurs opposées, spin up (+1/2) et spin down (-1/2). Ainsi la combinaison de la charge électrique et du spin d'électron donne un nouveau degré de liberté, qui est la base de la spintronique [1] Cette nouvelle branche de la physique est apparue à la fin des années 80 avec la découverte de la Magnéto- Résistance Géante (GMR) par les professeurs Albert Fert et Peter Grünberg qui ont reçu le Prix Nobel de Physique en 2007[2].

I.2 La magnétorésistance géante (GMR)

La première manifestation d'un effet caractéristique de spintronique a été la magnétorésistance géante (GMR : Giant Magnetic Resistance), découverte en 1988 à Orsay par l'équipe d'A.Fert [3] Et de Peter Grünberg en Allemagne [4] dans les couches ultra minces de fer séparées par un métal non ferromagnétique qui a conduit à un bouleversement technologique important dans le domaine de la microélectronique. Ces chercheurs ont illustré l'effet distinctif du degré de liberté de spin observé dans plusieurs couches composées, dans des structures alternant un métal ferromagnétique et un métal non magnétique tels que les multicouches de Fer et de chrome [5-6] ils ont observé un changement de résistance bien plus important que dans les conducteurs classiques (Figure I.1). Cette découverte leur a valu le prix Nobel de physique qui leur a été attribué le 9 octobre 2007 [7, 8, 9].

Ils ont remarqué qu'en l'absence du champ magnétique externe, les couches de Fer et de Chrome sont en état antiparallèle. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, l'état antiparallèle bascule vers un état parallèle aligné. Suite à ces observations, la

résistance des multicouches Fe/Cr est faible lorsque les moments magnétiques des couches ferromagnétiques sont alignés et importants lorsqu'ils sont antiparallèles. De ce fait, une meilleure conduction, à travers les couches ferromagnétiques, est obtenue par les électrons d'une direction de spin, connue sous le nom de direction de spin majoritaire (Figure I.2) qui représente les Courbes $r = R(H)/R(0) = f(H)$ obtenues par A. Fert pour différentes épaisseurs d de Cr ($d = 1,8$ nm, $d = 1,2$ nm, $d = 0,9$ nm). Les électrons impliqués dans la conduction électrique peuvent avoir un spin parallèle (majoritaire \uparrow) ou opposé (minoritaire \downarrow) [2].

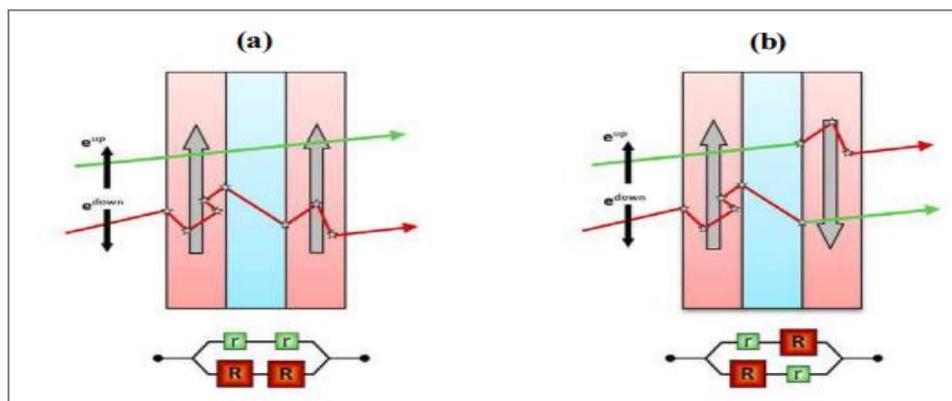


Figure I. 1 Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante. (a) Magnétisation parallèle et (b) Magnétisation antiparallèle

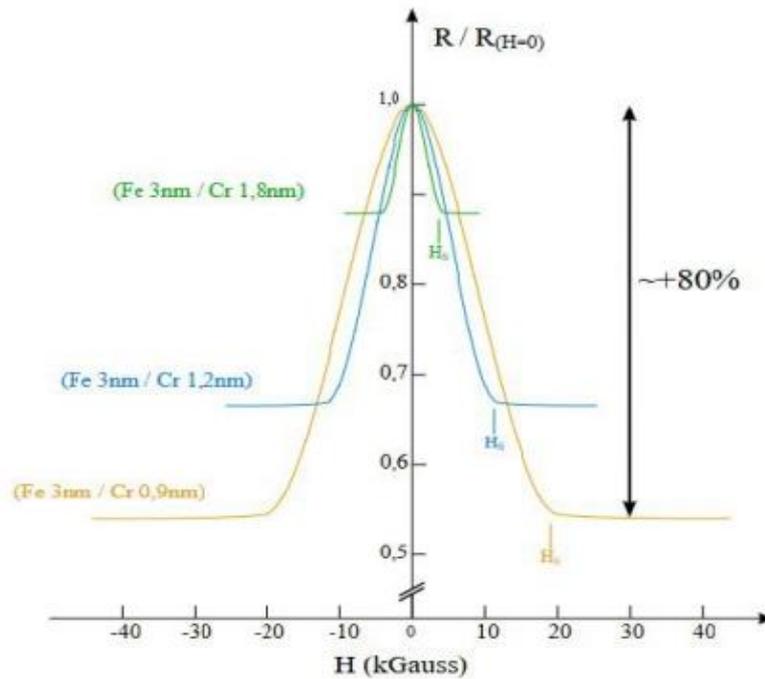


Figure I. 2 Les données expérimentales de Albert Fert (1988) montrant une magnétorésistance qui s'élève à 80 %.

Dans la configuration avec des couches à magnétisation parallèle, la moitié des électrons sont de spin majoritaire dans toutes les couches magnétiques ce qui induit un effet de court-circuit à travers un canal de conduction de faible résistance électrique. Les électrons des deux directions de spin sont ralentis dans une couche ferromagnétique sur deux, l'effet de court-circuit n'existe plus et la résistance est plus importante, dans la configuration antiparallèle.

Le rapport de magnétorésistance GMR est donné par la relation suivante :

$$GMR = \frac{R_{\uparrow\uparrow} - R_{\uparrow\downarrow}}{R_{\uparrow\downarrow}} \quad (I-1)$$

Où $R_{\uparrow\downarrow}$ et $R_{\uparrow\uparrow}$ sont la résistivité pour la configuration antiparallèle et la configuration parallèle respectivement.

Les vannes de spin sont des structures artificielles plus complexe (multicouches GMR) qui par la suite développées par IBM-Almanden en 1998 [10] pour augmenter la sensibilité de l'élément magnéto résistif, afin qu'il puisse être utilisé dans les disques durs des ordinateurs.

I.3 La magnéto-résistance tunnel (TMR)

Un effet de magnéto-résistance similaire à la magnéto-résistance géante connue sous le nom magnéto-résistance tunnel MRT (TMR : Tunneling Magnéto-résistance), a été observé dans les jonctions tunnels, qui comprend une très fine couche isolante entre deux couches ferromagnétiques de coercivités magnétiques différentes Figure (I.3). La barrière tunnel (L'épaisseur de la couche isolante) est de l'ordre du nanomètre. Cette couche forme une barrière d'énergie pour les électrons de conduction qui peuvent néanmoins traverser la barrière par effet tunnel. L'existence de ce courant n'est pas triviale ; c'est une des conséquences surprenantes de la théorie quantique.

En général, lorsque les aimantations sont en configuration parallèle, la résistance est minimale, et pour une configuration antiparallèle, elle atteint une valeur maximale.

Cet effet est nommé magnéto-résistance tunnel (TMR), et est quantifié à partir de la variation relative de résistance observée entre ces deux valeurs extrêmes :

La magnéto-résistance tunnel (MRT) peut être écrit en fonction des résistivités dans l'état parallèle (R_P) et antiparallèle (R_{AP}) par l'équation (I-2)

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad (I-2)$$

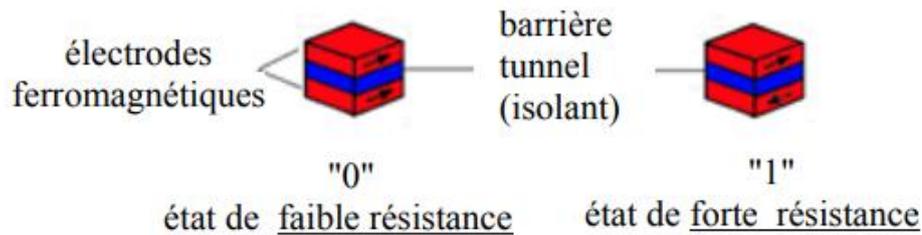


Figure I. 3 Principe de la TMR pour une jonction magnétique tunnel (deux couches : Couches ferromagnétique (en vert) séparées par une couche isolante barrière tunnel isolant (en orange) [11].

De nombreuses techniques ont été développées pour stocker l'information binaire. Le principe est de coder cette information par un système ayant un paramètre physique présentant une rémanence et une coercivité, un « 1 » et « 0 » peuvent être codés par l'Etat de ce paramètre [11].

Les jonctions tunnels magnétiques peuvent être utilisées dans ce contexte pour coder l'information binaire. L'état magnétique du système permet de changer la résistance de l'empilement, il est possible de fabriquer des matrices de jonctions de taille submicronique pour coder une série de « 1 » et de « 0 ». En pratique, plus la différence entre deux niveaux de résistance est élevée, plus la lecture de l'Etat est rapide. La non-volatilité des systèmes magnétiques et la démonstration d'écriture sub-nanoseconde permettent d'envisager leur utilisation en tant que mémoire de stockage d'une grande fiabilité et de support au traitement de données logiques. De tels systèmes sont appelés mémoires magnéto-résistives à accès direct MRAM pour « Magnetoresistive Random Access Memory » [12]. Il a été observé dans des jonctions tunnel métal/isolant/métal, dans lesquelles les deux électrodes métalliques sont magnétiques. La figure I.4 représente l'architecture des MRAM : une jonction tunnel magnétique connectée en série avec un transistor de sélection, une ligne de bit et une ligne de mot. L'écriture est effectuée en fermant le transistor et en faisant passer des courants à travers la ligne de bit et la ligne de mot qui se croisent au niveau du point

mémoire adressé. On crée ainsi deux champs magnétiques orthogonaux au niveau de la jonction ; ces deux champs sont suffisants pour changer l'orientation de la couche libre. Chaque champ magnétique pris indépendamment ne permet pas le renversement de l'aimantation de la couche libre car le champ magnétique créé à l'intersection des deux courants doit être supérieur au champ coercitif de la couche libre [13].

L'avantage net par rapport aux mémoires SRAM et DRAM "classiques" est la non-volatilité de ces nouvelles mémoires (les informations restent stockées en mémoire sans aucune alimentation électrique) ce qui se traduit par une très faible consommation d'énergie. Dans ce domaine, Motorola a réalisé (octobre 2003) une première mémoire de 4MB, disponible sur le marché actuellement. Un prototype de mémoire MRAM 16 MB de très grande densité a été réalisé (juin 2004) par IBM-Infineon [14].

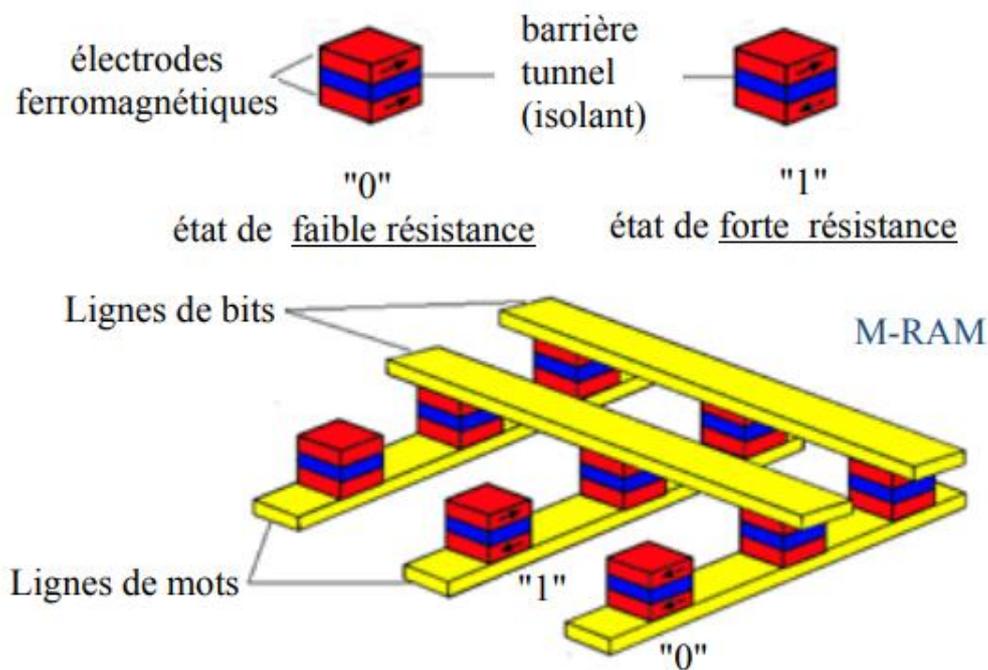


Figure I. 4 Architecture d'une mémoire MRAM constituée d'une matrice de jonctions tunnels magnétiques [11].

I.4 Les matériaux demi-métalliques ferromagnétiques

Le concept de matériau demi-métallique ferromagnétique a été proposé en 1983 par de Groot et al.[15]. C'est un matériau caractérisé par le fait qu'au niveau de Fermi, il existe une seule population de spin, ainsi la conduction est assurée uniquement par des spins "up" (ou "down") ; le courant est alors 100 % polarisé en spin (figure I.5). D'une manière plus claire, ils décrivent aussi un demi-métal comme un matériau magnétique métallique pour les spins majoritaires et semi-conducteur pour les spins minoritaires. Ils ont découvert cette propriété en faisant des calculs de bande sur les composés de la famille demi-Heusler et notamment sur le NiMnSb, faisant de ce composé le premier demi-métal prédit par un calcul de structure de bande [16]. L'année suivante les mêmes auteurs effectuent des mesures d'ellipso métrie sur des échantillons polycristallins de PtMnSb et NiMnSb dans des conditions d'ultravide [17]. Ils mettent en évidence un gap de conductivité optique pour les spins minoritaires qui est compatible avec la prédiction des calculs de structure de bande obtenue précédemment. Les matériaux ferromagnétiques demi-métalliques dans la structure zinc blende sont d'un intérêt spécial en raison de leur éventuelle intégration sur les structures semi-conductrices traditionnelles de structure de type zinc blende [18].

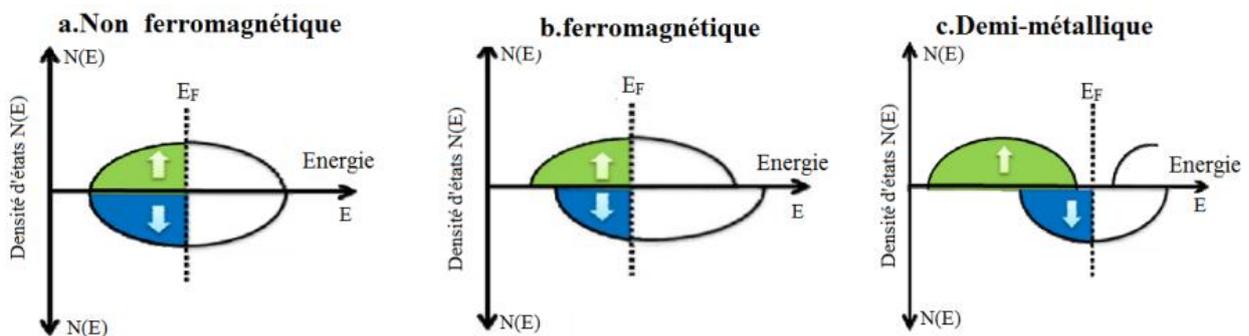


Figure I. 5 Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin pour : a. un métal non ferromagnétique, b. un matériau ferromagnétique, et c. un matériau demi-métallique.

Dans les matériaux ferromagnétiques, les ions magnétiques produisent des polarisations de spin des porteurs, ce qui donne lieu à la variation de la densité des états de spin-up et de spin-down au niveau de Fermi, cette polarisation (P) peut être définie comme suit :

$$P = \frac{n_{\downarrow} - n_{\uparrow}}{n_{\downarrow} + n_{\uparrow}} \quad (\text{I-3})$$

Où n_{\downarrow} et n_{\uparrow} représentent les densités d'états des électrons polarisés dans les deux directions de spin opposées.

I.5 Les interactions magnétiques dans les DMS

Les mécanismes connus peuvent être utilisés pour décrire les interactions existantes. Telles que les interactions entre les électrons de type d des ions de transition et les électrons du semi-conducteur hôte (interactions magnétiques sp-d entre les porteurs délocalisés et les électrons des impuretés magnétiques), qui sont responsables, en particulier d'un effet Zeeman géant des états électroniques de valence et de conduction en présence d'un champ magnétique) et les interactions (d-d) entre les électrons des ions magnétiques, qui couplent les moments localisés sur des sites différents et sont responsables des propriétés magnétiques des DMS (figure I.6).

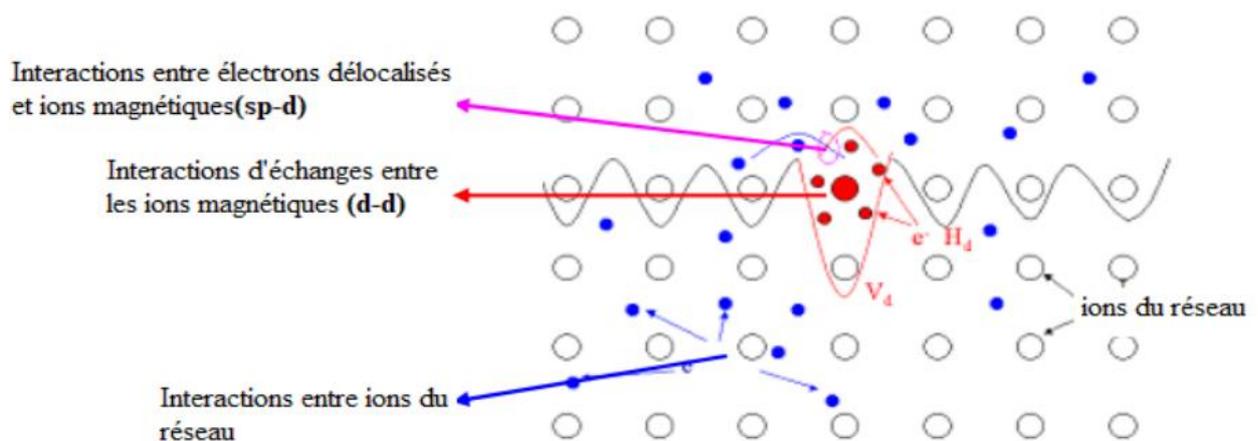


Figure I. 6 Différentes interactions d'échanges entre porteurs de charge

I.5.1 Interaction entre porteurs localisés et délocalisés

Les porteurs délocalisés sont soit dans la bande de conduction, principalement composée des orbitales s des cations, soit dans la bande de valence (au voisinage du centre de la zone de Brillouin), composée essentiellement de l'orbitale p. Tandis que les porteurs localisés sont des électrons d dans le cas des matériaux de transition. Les interactions d'échange sp-d entre les deux types de porteurs constituent la caractéristique essentielle de ces semi-conducteurs ferromagnétiques. Cette interaction d'échange entre les électrons d et les porteurs des bandes de valence et de conduction peut être écrite par l'hamiltonien d'échange du type Heisenberg :

$$H_{sp-d} = \sum_i J_{sp-d}(r - R_i) s \cdot S_i \quad (\text{I-4})$$

Où S_i est le spin des ions métaux de transition MT en position R_i , s est le spin des porteurs délocalisés (en position r) et J est l'interaction d'échange entre les porteurs délocalisés et les électrons du MT.

En se basant sur l'approximation du champ moyen, on peut substituer l'opérateur spin S_i par sa moyenne thermodynamique $\langle S \rangle$. Les ions magnétiques étant distribués aléatoirement dans le réseau, l'ordre cristallographique sera brisé [2,11].

L'Hamiltonien qui exprime l'énergie d'interaction entre les porteurs de charge de type « s » et « p » de la matrice hôte et les électrons localisés de type « d » de l'élément de transition (dopant) est donné par le système de deux équations suivantes :

$$H_{p-d} = -xN_0\beta \langle S \rangle \cdot s \quad (\text{I-5})$$

$$H_{s-d} = -xN_0\alpha \langle S \rangle \cdot s \quad (\text{I-6})$$

Où xN_0 est la concentration de l'ion magnétique, $\langle S \rangle$ et s sont les composantes parallèles au champ magnétique des spins des porteurs localisés et délocalisés. Les

constantes d'échange s-d et p-d, notées α et β sont respectivement positives (interaction ferromagnétique) et négatives (interaction antiferromagnétique) et β est généralement plus élevée (en valeur absolue) que α .

I.5.2 Interactions entre ions magnétiques

Les mécanismes les plus utilisés pour décrire les interactions magnétiques qui se manifestent dans les DMS sont essentiellement le super-échange, le double-échange de Zener et l'interaction Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY).

Ces interactions d'échange ont un caractère indirect ou l'échange pouvant mener à une interaction ferromagnétique se fait en absence d'un recouvrement direct des orbitales les plus proches voisines (l'échange direct) [19].

I.5.2.1 Interaction d'échange

Pour comprendre le magnétisme dans ces matériaux, il convient donc d'étudier les interactions de couplage entre ces spins. Ces interactions sont communément appelées, interaction d'échange [20].

Considérons deux sites magnétiques A et B en interaction, porteur chacun d'un spin tel que $S_A = S_B = 1/2$. L'interaction entre ces deux sites magnétiques conduit à deux états moléculaires de spin total $s = 0$ et $s = 1$, selon que les spins locaux sont parallèles ou antiparallèles. On définit l'énergie d'échange J comme la différence d'énergie entre l'état singulet ($^1E ; s = 0$) et l'états triplet ($^3E ; s = 1$). Lorsque le singulet est le plus stable en énergie ($J < 0$), on parle d'interaction antiferromagnétique et lorsque c'est le cas inverse ($J > 0$), l'interaction est dite ferromagnétique. On peut par ailleurs décomposer l'interaction d'échange comme la compétition entre une contribution ferromagnétique J_F et une contribution antiferromagnétique J_{AF} :

$$J = E_S - E_T = J_F + J_{AF} \quad (I-7)$$

L'interaction d'échange est une énergie purement électrostatique mais dont l'origine quant à elle est quantique, en conséquence directe du principe de Pauli qui impose l'antisymétrie de la fonction d'onde. Il est usuel d'associer ce phénomène au couplage entre deux spins locaux. On introduit de ce fait un hamiltonien phénoménologique (on parle d'hamiltonien HDVV pour Heisenberg-Dirac-Van Vleck) [21, 22, 23] :

$$H = -JS_A S_B = -\frac{J(S^2 - S_A^2 - S_B^2)}{2} \quad (\text{I-8})$$

I.5.2.2 Le super échange

Un premier type de couplage magnétique se rencontre dans les monoxydes magnétiques des éléments de transition *Mn*, *Fe*, *Co* et *Ni*. Dans ces composés les ions métalliques seconds voisins sont couplés antiferromagnétique [24], ce qui conduit à un arrangement antiferromagnétique des plans (111) métalliques successifs. Ces oxydes ont un caractère covalent : les orbitales $3d$ du métal et les orbitales $2p$ de l'oxygène se recouvrent. Ceci conduit à un transfert électronique de l'oxygène vers le métal. Cet effet est à l'origine du couplage magnétique.

La description du recouvrement des orbitales dans le cas de *MnO* est représentative de ce couplage. La figure I.7 représente la liaison entre deux atomes métalliques Mn (A et B) seconds voisins et un atome d'oxygène dans *MnO*. Dans cet oxyde les atomes de manganèse sont en configuration $3d^5$ (Mn^{2+}). L'intensité du champ cristallin et l'énergie d'appariement des électrons d de Mn sont telles que chaque orbitale d contient un électron unique (règle de Hund pour une configuration haut spin). Ainsi, le spin des 5 électrons pointe dans la même direction.

Le caractère covalent augmentant de *MnO* à *NiO*, l'intensité du super échange et la température de Néel augmente (de 122 K à 530 K) [25]. La plupart du temps le

super échange induit un couplage antiferromagnétique. Comme nous l'avons vu c'est le cas des monoxydes Mo, $M = \text{Mn, Fe, Co}$ ou Ni . C'est également le cas dans les pérovskites la MnO_3 et CaMnO_3 [26, 27]. Dans quelques composés comme Rb_2CrCl_4 une distorsion du réseau cristallin (effet Jahn-Teller) conduit le super échange à produire un couplage ferromagnétique [28]. En effet, la description complète du super échange fait intervenir l'orientation et l'occupation des orbitales du métal. Les différentes configurations possibles conduisent à des interactions soit antiferromagnétiques soit ferromagnétiques [29, 30].

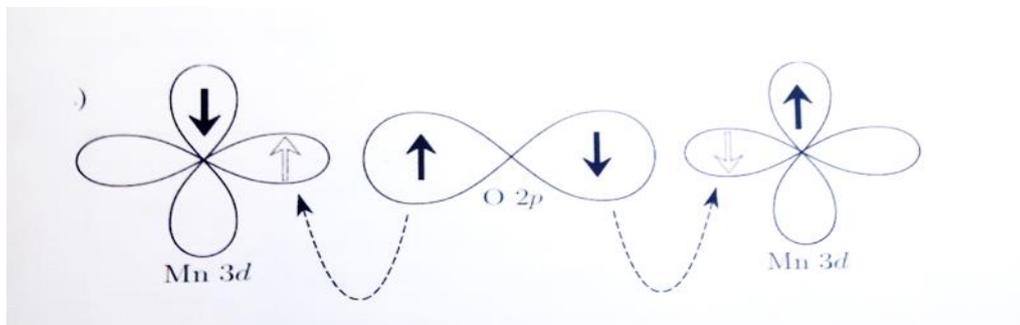


Figure I. 7 Couplage magnétique : Super échange

I.5.2.3 Le double échange :

Le modèle de double- échange a été introduit par Clarence Zener [31, 32] en 1951, pour expliquer la forte corrélation entre le caractère métallique et ferromagnétique. Jonker et Van Santen [33] ont observé, dans les manganites substituées, $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ où D est un cation alcalino-terreux divalent.

Pour expliquer ceci, Zener [34], a proposé un mécanisme, appelé le double échange', dans lequel il fait intervenir les ions oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations manganèse de charge Mn^{3+} et Mn^{4+} , qui sont séparés par une distance trop grande et pour lequel, l'échange direct(cation-cation) est nul. La configuration du système Figure 1.8, avant et après le transfert électronique, peut être

décrit par les fonctions d'onde dégénérées $\Psi_1 : \text{Mn}^{3+} \text{O}^{2-} \text{Mn}^{4+}$ et $\Psi_2 : \text{Mn}^{4+} \text{O}^{2-} \text{Mn}^{3+}$. En raison de leur dégénérescence, ces fonctions peuvent être combinées pour obtenir deux autres fonctions d'onde, plus exactes :

$$\Psi_+ = \Psi_1 + \Psi_2 \quad \text{et} \quad \Psi_- = \Psi_1 - \Psi_2$$

L'énergie du système sera minimale lorsque l'orientation des spins des cations de manganèse voisins sera parallèle, conduisant ainsi à des interactions ferromagnétiques et en même temps, a une délocalisation des électrons.

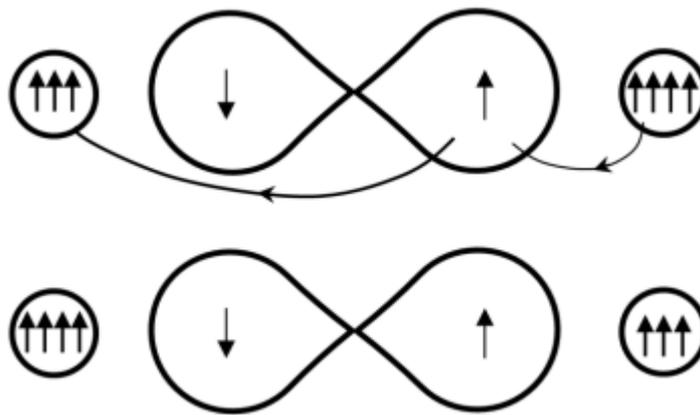


Figure I. 8 Double échange : cas de deux ions Mn^{4+} et Mn^{3+} séparés par un ion oxygène. Au même moment où un électron de l'ion Mn^{4+} saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion Mn. Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles.

I.5.2.3 Le mécanisme RKKY (Ruderman-Kittel-Lasuya-Yoshida)

Le mécanisme RKKY (Ruderman, Kittel, Lasuya et Yoshida) a été introduit pour expliquer le ferromagnétisme dans les terres rares. En effet, dans ces matériaux, l'orbitale atomique non complètement pleine qui porte le moment magnétique est une orbitale profonde, et ainsi le modèle de ferromagnétisme pour les métaux de transition ne peut s'appliquer. Dans le mécanisme RKKY, le ferromagnétisme est expliqué par

un couplage d'échange entre les électrons de conduction et le moment localisé porté par les orbitales 4f des terres rares [35].

Dans ce modèle le signe du couplage dépend de la distance entre deux ions magnétiques, alternativement ferromagnétique et antiferromagnétique. Ce modèle a ensuite été appliqué pour expliquer le couplage ferromagnétique/antiferromagnétique entre deux couches minces d'un métal ferromagnétique séparées par une couche mince non magnétique donnant lieu à un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique entre les deux couches selon l'épaisseur de la couche non-magnétique [36]. Dans le cas de semi-conducteurs magnétiques dilués, la distance entre deux ions magnétiques est plus courte que la distance moyenne entre deux spins localisés, dans ce cas, l'interaction RKKY est identique au double-échange dans le modèle de Zener.

En outre, l'application de l'interaction RKKY dans les matériaux DMS a permis d'expliquer le ferromagnétisme dans le cas des semi-conducteurs de type III-V [37]. L'incorporation du manganèse dans les matrices semi-conductrices (III-Mn-V) de type p conduisent ainsi à un couplage d'échange entre les trous délocalisés de la bande de valence et les ions Mn^{2+} localisés. Cette interaction d'échange va coupler antiferromagnétiquement les trous itinérants avec les ions Mn^{2+} (Figure I.9) et induit, en conséquence, une phase ferromagnétique.

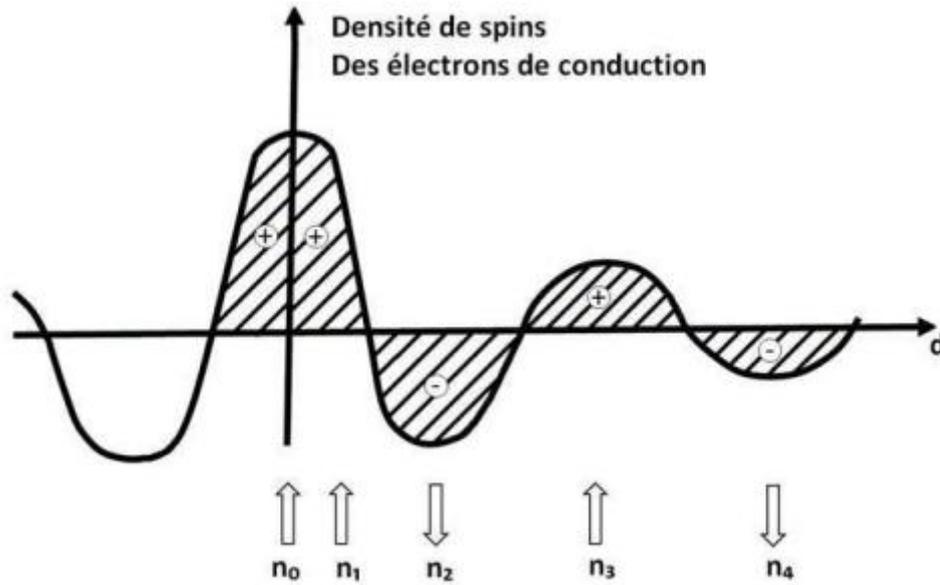


Figure I. 9 Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY isotrope.

(+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement d de l'ion magnétique situé en site n_0 . \uparrow et \downarrow représentent l'orientation des moments magnétiques.

L'interaction RKKY est caractérisée par une énergie E_{RKKY} qui dépend de manière quadratique de J_{ef} :

$$E_{RKKY} \sim J_{ef}^2 N(E_F) \quad (\text{I-9})$$

Où $N(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi [38].

La théorie RKKY appliquée aux DMS, a permis de calculer les interactions d'échange indirect entre les moments magnétiques localisés, véhiculé par les électrons et trous provenant des impuretés [39]. (Les semi-conducteurs de type III-V).

I.6 La théorie du champ cristallin

Le champ cristallin est un champ électrique provenant des atomes voisins dans le cristal. Dans la théorie du champ cristallin, les orbitales voisines sont mobilisées

comme des charges ponctuelles négatives [40]. Il a été montré que le champ cristallin détruit la symétrie sphérique des ions de la série des métaux de transition. Cette levée de dégénérescence des orbitales d dépend de la forme et de la symétrie du complexe où se trouve l'ion (Figure I.10) dans le cas d'une symétrie octaédrique, les orbitales situées le long des axes du référentiel cartésien (d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$) sont plus fortement repoussées que les orbitales dont les lobes se trouvent entre les axes (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}). Il en résulte un dédoublement en deux groupes notés e_g et t_{2g} .

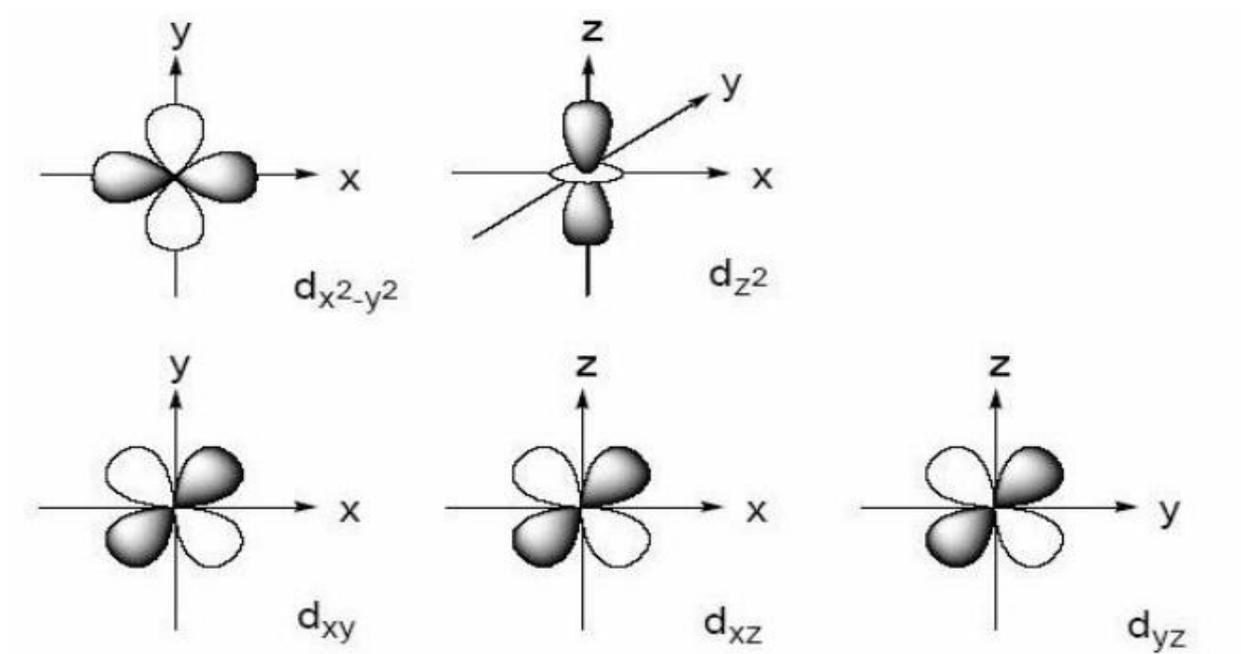


Figure I. 10 Représentation schématique des cinq orbitales d : e_g ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}) et t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} et d_{xz}).

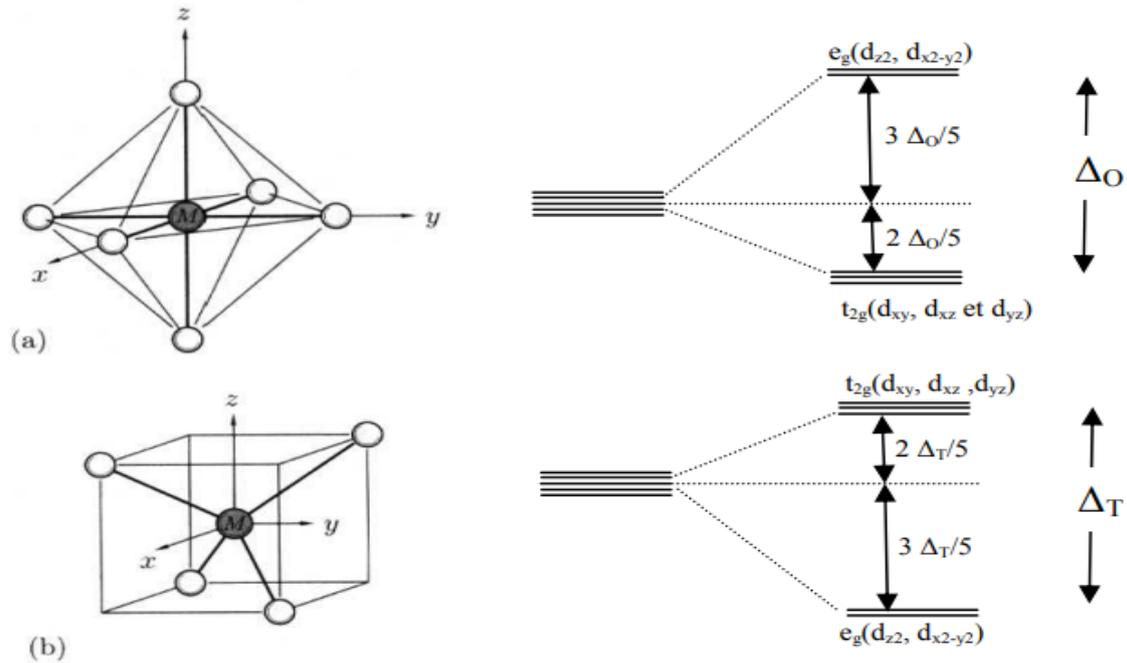


Figure I. 11 Influence du champ cristallin sur les niveaux d'énergie des orbitales d

a) champ tétraédrique,

b) champ octaédrique

I.7 Les semi-conducteurs diluée (DMS) III-V.

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS : Diluted Magnetic Semiconductors) [41] sont des semi-conducteurs dans lesquels une certaine quantité d'atomes du semi-conducteur hôte est substitué par des atomes portant un moment magnétique, par exemple un métal de transition possédant une couche 3d (Co, Fe, V, Mn...) et 4f (Gd, Eu, Er...) partiellement rempli ou un métal de terres rares. Le dopage des semi-conducteurs classiques, avec des ions magnétiques vise à les rendre ferromagnétiques à température ambiante sans altérer leurs propriétés semi-conductrices. De nombreux DMS ont introduit le caractère semi-métallique ferromagnétique. La combinaison des propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs avec les propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique donne

naissance à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités optiques, électroniques et magnétiques. C'est une des thématiques en plein essor dans le domaine de l'électronique de spin.

I.7.1 Familles de semi-conducteurs magnétiques

Les semi-conducteurs magnétiques peuvent être divisés en deux familles distinctes : les semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique et les semiconducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont repartis d'une manière aléatoire (figure I.12).

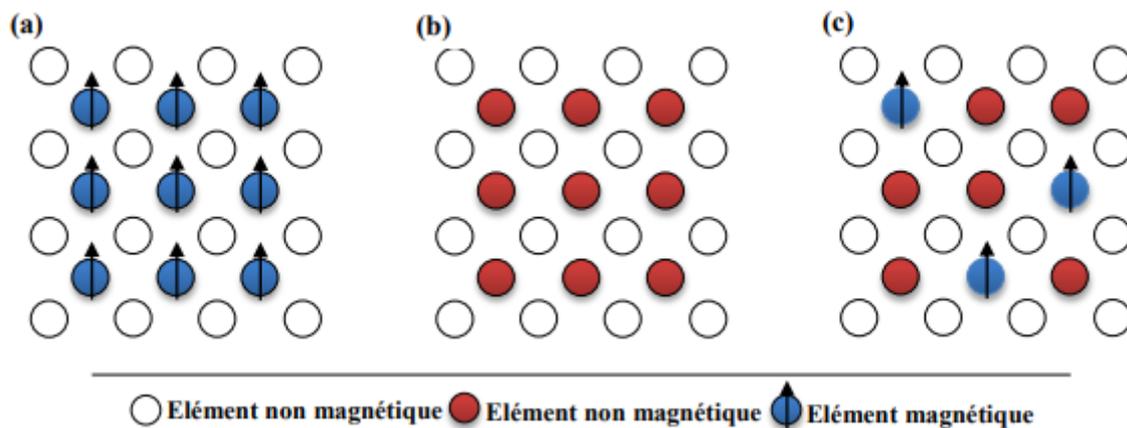


Figure I. 12 (a) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. (b) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques, (c) Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire.

I.7.1.1 *Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique*

Cette classe est constituée de matériaux semi-conducteurs dans lesquels une grande quantité d'éléments magnétiques (métaux de transitions ou terres rares) est introduite de sorte que les atomes magnétiques s'ordonnent sur un réseau périodique formant avec les atomes de la matrice un réseau cristallin défini (Figure 1.12(a)) et donc une

phase parfaitement définie. Ces matériaux sont parfois appelés CMS (Concentrated Magnetic Semiconductors). Les principaux représentants de cette famille sont des chalcogénures (CdCr_2Se_4 [42,43], FeCr_2S_4 [44], EuO [45]) et certains manganites. Cependant, la structure cristalline de ces matériaux est très différente des semi-conducteurs « traditionnels », ce qui rend leur intérêt d'intégration dans les filières existantes de la micro-électronique (Si, GaAs) limité.

1.7.1.2 *Semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations (DMS)*

Les DMS sont classés en plusieurs types : Les IV, les IV-VI, les III-V et les II-VI, en fonction de leurs matrices semi-conductrices hôtes. (Figure I. 12.c)

- le type III-V où l'on trouve entre autres le GaMnAs et l'InMnAs.
- le type IV à base de Si ou de Ge dopés au Cr, Mn, Ni ou Fe.
- le type IV-VI comme le $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$.
- le type II-VI comme le ZnTMO et le CdTMTe (TM = ion de la série des métaux de transition).
- Les oxydes semi-conducteurs tels que le TiO_2 , SnO_2 et HfO_2 .

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

Les DMS III-V (essentiellement dopés au manganèse) font aujourd'hui l'objet de nombreuses publications. Le premier composé étudié en couche mince fut l'arséniure d'indium dopé au Mn. Le groupe de H. Ohno a reporté en 1989 l'existence d'une phase homogène dans le $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ferromagnétique [46], puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [47]. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semiconducteurs III-V dopés Mn et

notamment le composé $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ à deux concentrations ($x= 0,015 ; 0,017$) sous forme de couches minces déposées sur un substrat en « GaAs » [48].

Au début des années 2000, Dietl et ses collaborateurs [49,50] prédisent une phase ferromagnétique à température ambiante pour le matériau GaMnNi. L'étude des DMS dans ce type de matériaux est une voix qui donne l'espoir d'obtenir des températures de Curie souhaitables comme le montre la Figure I.13[51, 52].

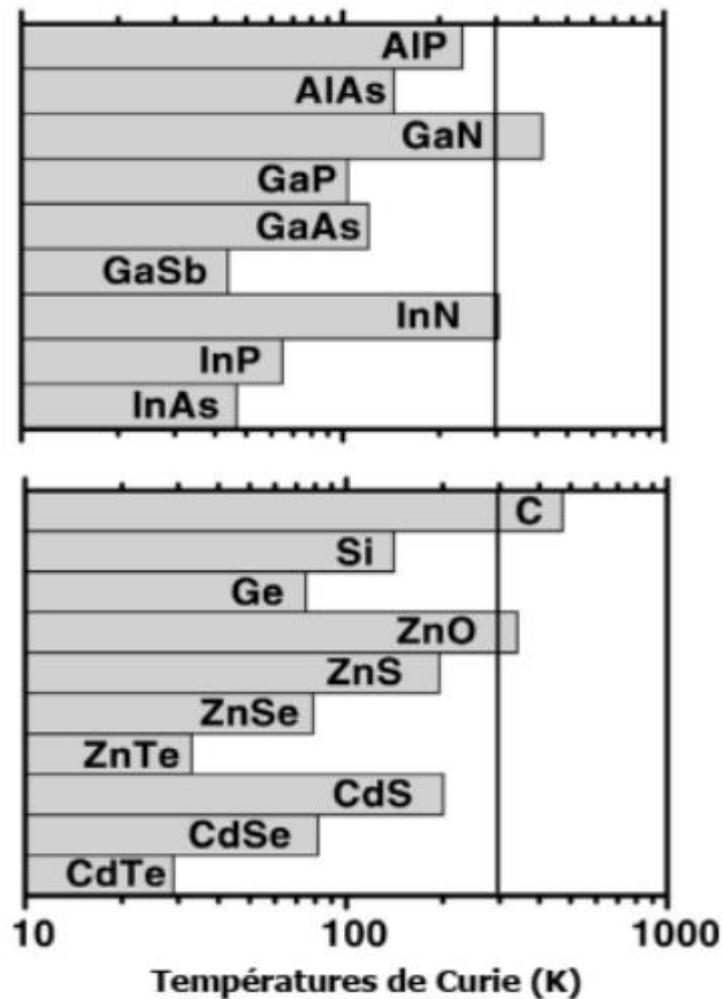


Figure I. 13 Températures de Curie calculées pour des semi-conducteurs III-V (en haut), IV et II-VI (en bas) contenant 5% de Mn de charge 2^+ et une densité de trous de $3.5 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ [52].

- *Les DMS à base de semi-conducteurs II-VI*

Historiquement, les DMS II-VI, essentiellement tellurure et sélénure dopés au manganèse ($A^{II}_{1-x}Mn_xB^{VI}$ où $A^{II} = Zn, Cd, Hg$ et $B^{VI} = Se, Te$), ont été intensivement étudiés au cours des années 70 et 80 [53].

Les propriétés magnétiques de ces DMS II-VI sont dominées par les interactions de super-échange antiferromagnétiques entre les spins localisés. Ceci induit un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorporés. Les progrès des techniques de croissance et notamment le meilleur contrôle du dopage de ces semi-conducteurs ont permis de mettre en évidence une phase ferromagnétique induite par les porteurs (trous) itinérants [54]. Actuellement les études se concentrent prioritairement sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétérostructures (par exemple puits quantiques) et sur les semi-conducteurs ferromagnétiques à température ambiante ($Zn_{1-x}Co_xO, Zn_{1-x}Cr_xTe$).

Dans le but de produire de nouveaux matériaux pour la spintronique, il est indisponible de disposer d'un matériau semi-conducteur magnétique « parfait », qui se caractérise non seulement par une température de curie élevée ($T_c > 300K$), mais aussi par une polarisation de spin élevée (caractère ferromagnétique semi-métallique (HMF) avec une polarisation de spin de 100%) pour être intégré dans la technologie des semi-conducteurs actuelles [55]. C'est l'objectif que nous voulons atteindre mais notre étude reste toujours théorique et aura besoin d'être concrétisée par des études expérimentales.

En effet, les calculs ab-initio réalisés démontrent que la grande hybridation p-d entre les états 3d-Co du cobalt et 3p-P du phosphore, est responsable des couplages ferromagnétiques entre les spins localisés.

Références bibliographiques

- [01] RAKRAK, Kaddour. Etude des composants piézo-spintroniques à base de nanostructures semimagnétiques $ZnO\backslash Zn_xMn_{1-x}O$. Diss. Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella, 2009.
- [02] AICHE, Amina. Etude ab initio des propriétés électroniques et demi-métalliques ferromagnétiques du CaS, dopé aux 3d-(V, Cr, Co) pour applications à l'électronique de spin. Diss. 2020.
- [03] Baibich, Mario Norberto, et al. "Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices." *Physical review letters* 61.21 (1988): 2472.
- [04] Binasch, Grünberg, et al. "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange." *Physical review B* 39.7 (1989): 4828.
- [05] Kohn, Walter. "Nobel Lecture: Electronic structure of matter – wave functions and density functionals." *Reviews of Modern Physics* 71.5 (1999): 1253.
- [06] Grünberg, P. E. T. E. R., et al. "Layered magnetic structures: Evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers." *Physical review letters* 57.19 (1986): 2442.
- [07] Fert, Albert. "Nobel Lecture: Origin, development, and future of spintronics." *Reviews of modern physics* 80.4 (2008): 1517.
- [08] Grünberg, Peter A. "Nobel Lecture: From spin waves to giant magnetoresistance and beyond." *Reviews of Modern Physics* 80.4 (2008): 1531.
- [09] Grünberg, Peter. "Layered magnetic structures: History, highlights, applications." *Physics Today* 54.5 (2001): 31-37.
- [10] Dieny, Bernard, et al. "Giant magnetoresistive in soft ferromagnetic multilayers." *Physical Review B* 43.1 (1991): 1297.
- Dieny, Bernard, et al. "Giant magnetoresistive in soft ferromagnetic multilayers." *Physical Review B* 43.1 (1991): 1297.
- [11] HAMIDANE, Ouafa. Investigation de la demi-métallicité dans les composés $Ca_{1-x}M_xS$ (M= Cr, V). Diss. (2020).

-
- [12] Sarma, Sankar Das. "Spintronics: A new class of device based on electron spin, rather than on charge, may yield the next generation of microelectronics." *American Scientist* 89.6 (2001): 516-523.
- [13] Cardarelli, François. "Materials handbook: a concise desktop reference." (2008).
- [14] Jurca, Ciprian Bogdan. Synthèse et caractérisation de pérovskites doubles magnéto-résistives dérivées de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Diss. Université Paris Sud-Paris XI, (2004).
- [15] De Groot, R. A., et al. "New class of materials: half-metallic ferromagnets." *Physical review letters* 50.25 (1983): 2024.
- [16] Favre-Nicolin, Emmanuel. Étude du transport dépendant du spin dans des nanostructures à base de manganite. Diss. Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2003.
- [17] De Groot, R. A., et al. "Half-metallic ferromagnets and their magneto-optical properties." *Journal of applied physics* 55.6 (1984): 2151-2154.
- [18] Schwarz, Karlheinz. "CrO₂ predicted as a half-metallic ferromagnet." *Journal of Physics F: Metal Physics* 16.9 (1986): L211.
- [19] Shaw, Kimberly A., et al. "Spin-resolved electron spectroscopies of epitaxial magnetite (001)." *Journal of Applied Physics* 79.8 (1996): 5841-5841.
- [20] Mazin, I. I. "Robust half metallicity in $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{S}_2$." *Applied Physics Letters* 77.19 (2000): 3000-3002.
- [21] Cheng, S. F., et al. "Growth and magnetic properties of single crystal $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x$ (X= Si, Ge) Heusler alloys." *IEEE transactions on magnetics* 37.4 (2001): 2176-2178.
- [22] Park, Min Sik, S. K. Kwon, and B. I. Min. "Half-metallic antiferromagnets in thiospinels." *Physical Review B* 64.10 (2001): 100403.
- [23] Park, J. H., S. K. Kwon, and B. I. Min. "Half-metallic antiferromagnetic double perovskites: $\text{LaA}_2\text{VRuO}_6$ (A= Ca, Sr, and Ba)." *Physical Review B* 65.17 (2002): 174401
- [24] Galanakis, Iosif, and Phivos Mavropoulos. "Zinc-blende compounds of transition elements with N, P, As, Sb, S, Se, and Te as half-metallic systems." *Physical Review B* 67.10 (2003): 104417.
- [25] Xie, Wen-Hui, et al. "Half-metallic ferromagnetism and structural stability of zincblende phases of the transition-metal chalcogenides." *Physical review letters* 91.3 (2003): 037204.
-

-
- [26] Shoren, Haruki, et al. "First principles electronic band calculation of (Zn, Cr) Te, (Zn, Cr) Se and (Zn, Cr) S." *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 10.1-3 (2001): 242-246.
- [27] Nagamiya, T., K. Yosida, and R. Kubo. "Antiferromagnetism." *Advances in Physics* 4.13 (1955): 1-112.
- [28] J P. Boilot, *Chimie du solide*, Ecole Polytechnique, (1999).
- [29] Wollan, E. O., and W. C. Koehler. "Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type Compounds [(1-x) La, x Ca] Mn O₃." *Physical Review* 100.2 (1955): 545.
- [30] Millis, A. J. "Orbital ordering and superexchange in manganite oxides." *Physical Review B* 55.10 (1997): 6405.
- [31] Day, Peter, et al. "Co-operative Jahn-Teller ordering in the crystal structure of Rb₂CrCl₄: a two-dimensional easy-plane ionic ferromagnet." *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 16 (1979): 711-713.
- [32] Kanamori, Junjiro. "Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 10.2-3 (1959): 87-98.
- [33] Goodenough, John B., et al. "Relationship between crystal symmetry and magnetic properties of ionic compounds containing Mn³⁺." *Physical Review* 124.2 (1961): 373.
- [34] Zener, Clarence. "Interaction between the d shells in the transition metals." *Physical Review* 81.3 (1951): 440.
- [35] Zener, Clarence. "Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure." *Physical Review* 82.3 (1951): 403.
- [36] Van Santen, J. H., and G. H. Jonker. "Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure." *Physica* 16.7-8 (1950): 599-600.
- [37] Dietl, Tomasz, et al. "Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors." *science* 287.5455 (2000): 1019-1022.
- [38] Zener, Clarence. "Interaction between the d-shells in the transition metals. III. Calculation of the Weiss factors in Fe, Co, and Ni." *Physical Review* 83.2 (1951): 299.
-

-
- [39] Ruderman, Melvin A., and Charles Kittel. "Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons." *Physical Review* 96.1 (1954): 99.
- [40] Bruno, eg P., and Ch Chappert. "Oscillatory coupling between ferromagnetic layers separated by a nonmagnetic metal spacer." *Physical review letters* 67.12 (1991): 1602.
- [41] A. Percheron-Guegan, M. P. Rogl. Etude des propriétés physiques et d'hybridation de quelques composés appartenant aux système Gd-Ni-X ou X=Ga, Al, Sn, l'Université Bordeaux I école doctorale des sciences chimiques, (1998)
- [42] Skomski, Ralph, et al. "Indirect exchange in dilute magnetic semiconductors." *Journal of applied physics* (2006) 99.8.
- [43] Tuomisto, Filip, et al. "Introduction and recovery of point defects in electron-irradiated ZnO." *Physical Review B* 72.8 (2005): 085206.
- [44] Wojtowicz, Tomasz, Grzegorz Karczewski, and Jacek Kossut. "Excitons in novel diluted magnetic semiconductor quantum structures." *Thin Solid Films* 306.2 (1997): 271-282.
- [45] Park, Y. D., et al. "Epitaxial growth of an n-type ferromagnetic semiconductor CdCr₂Se₄ on GaAs (001) and GaP (001)." *Applied physics letters* 81.8 (2002): 1471-1473.
- [46] Goswami, R., et al. "Interfacial phase formation during growth of ferromagnetic CdCr₂Se₄ on AlGaAs and ZnSe/AlGaAs." *Acta materialia* 55.14 (2007): 4625-4634.
- [47] Zestrea, V., et al. "Structural and magnetic properties of FeCr₂S₄ spinel prepared by field-activated sintering and conventional solid-state synthesis." *Journal of materials science* 43 (2008): 660-664.
- [57] Steeneken, P. G., et al. "Exchange splitting and charge carrier spin polarization in EuO." *Physical review letters* 88.4 (2002): 047201.
- [48] Munekata, H., et al. "Diluted magnetic III-V semiconductors." *Physical Review Letters* 63.17 (1989): 1849.
- [49] Ohno, H., et al. "Magnetotransport properties of p-type (In, Mn) As diluted magnetic III-V semiconductors." *Physical Review Letters* 68.17 (1992): 2664.
- [50] Ohno, Hideo, et al. "(Ga, Mn) As: a new diluted magnetic semiconductor based on GaAs." *Applied Physics Letters* 69.3 (1996): 363-365.
- [51] Dietl, T., O. H. Ohno, and F. Matsukura. "Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors." *Physical Review B* 63.19 (2001): 195205.
-

- [52] Dietl, Tomasz, et al. "Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors." *science* 287.5455 (2000): 1019-1022.
- [53] Kossut, J., and W. Dobrowolski. "Diluted magnetic semiconductors." *Handbook of Magnetic Materials* 7 (1993): 231-305.
- [54] Haury, A., et al. "Observation of a ferromagnetic transition induced by two-dimensional hole gas in modulation-doped CdMnTe quantum wells." *Physical Review Letters* 79.3 (1997): 511.
- [55] Sato, Kazunori, et al. "First-principles theory of dilute magnetic semiconductors." *Reviews of modern physics* 82.2 (2010): 1633.

Chapitre II

II. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

II.1 Introduction

Les propriétés microscopiques d'un système quantique, illustré par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique est le formalisme fondamental nécessaire pour une description complète d'un système quantique à N électrons et requiert le calcul de la fonction d'onde correspondante [1]. En principe, ceci peut être obtenu à partir de l'équation de *Schrödinger* indépendante du temps [2]. Mais la résolution exacte de cette équation n'est pas possible. Des approches alternatives sont nécessaires, moyennant des approximations dont la qualité des calculs en dépendra [3]. Dans ce chapitre, nous allons détailler la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) qui constitue le cadre théorique pour déterminer les propriétés de l'état fondamental d'un matériau cristallin.

II.2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [4] permet de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux : la masse des électrons étant trois ordres de grandeur plus petite que celles des atomes on peut donc considérer, en première approximation, que les atomes sont fixes par rapport aux électrons [5]. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ($T_N = 0$) et l'énergie coulombienne (V_{n-n}) due à la répulsion entre noyaux devient une constante [6].

L'Hamiltonien total s'écrit en fonction de l'énergie cinétique et l'énergie potentielle des noyaux et des électrons comme suite [7] :

$$\hat{H} = T_n + T_N + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II-1})$$

Avec :

$$T_e = -\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \quad : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_N = -\sum_I^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \quad : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{n-n} = \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

$$V_{n-e} = -\sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux - électrons}$$

$$V_{e-e} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons}$$

Dans ces expressions, \hbar est la constante de Planck h divisée par 2π , M_I et m_e désignent respectivement les masses du noyau I et de l'électron i , e est la charge de l'électron, $R_{I,j}$ et $r_{i,j}$ représentent respectivement les positions nucléaires et électroniques et Z_I et Z_J correspondent au numéro atomique des noyaux I et J . R_{IJ} , r_{IJ} et r_{iI} sont respectivement les distances inter-noyaux, inter-électrons et électron-noyau; $\vec{R}_{IJ} = |\vec{R}_{IJ}| = |\vec{R}_I - \vec{R}_J|$, $\vec{r}_{IJ} = |\vec{r}_{IJ}| = |\vec{r}_I - \vec{r}_J|$ et $\vec{r}_{iI} = |\vec{r}_i - \vec{R}_I|$ et Le produit $4\pi\epsilon_0$ représente la permittivité du vide. Les opérateurs Laplace ∇_I^2 et ∇_i^2 comportent des dérivations par rapport aux coordonnées de $I^{\text{ième}}$ noyau et $i^{\text{ième}}$ électron.

Grace à l'utilisation des unités atomiques : ($\hbar = e^2 = 4\pi\epsilon_0 = 1$)

L'Hamiltonien électronique de système se simplifie sous la forme :

$$H = T_N + H_e \quad (\text{II-2})$$

$$H_e = \left[-\sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right] \quad (\text{II-3})$$

La solution de l'équation de Schrödinger avec ce l Hamiltonien s'écrit :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II-4})$$

Avec Ψ_e et E_e l'état propre et l'énergie propre du système à n électrons.

L'approximation adiabatique est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger, elle découple le mouvement des électrons de celles des noyaux. Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe car l'équation de Schrödinger n'admet pas de solution analytique sauf dans des cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène. Par conséquent, des approximations supplémentaires sont nécessaires [8].

II.3 Approximation de Hartree

En 1927, D. R. Hartree proposa une méthode approchée de résolution de l'équation de Schrödinger pour les atomes poly-électroniques. C'est la méthode du champ auto-cohérent, qu'on nomme le plus souvent par l'expression anglaise self-consistent (sigle SCF : « self-consistent field ») [9]. Considérant les électrons comme indépendants, dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons ; désignant par l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ, à chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde mono-électronique, de sorte que [10] :

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \prod_{i=1}^n \varphi_i(\vec{r}_i) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_n(\vec{r}_n) \quad (\text{II-5})$$

L'équation (II.5) est alors transformée en un système d'équations mono-électroniques :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{e-e}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-6})$$

Cette équation est appelée équation de Hartree, où $V_{ext}(r, R)$ représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux, et $V_{e-e}(r) = V_H(r) = \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr'$ est le potentiel de Hartree associé à l'interaction coulombienne avec les autres électrons [10].

La densité d'électrons $n(r')$ dans l'expression du potentiel de Hartree est donnée par :

$$n(r') = \sum_{j \neq i}^n |\varphi_j(r')|^2 \quad (\text{II-7})$$

II.4 Approximation Hartree-Fock

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est non complètement décrit [8].

En 1930, Fock [11] a montré que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Il a remplacé la fonction d'onde $\varphi_i(r_1, r_2, \dots, r_n)$ par un déterminant de Slater [12].

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_n) \\ \varphi_2(\vec{r}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_2(\vec{r}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n(\vec{r}_1) & \varphi_n(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II-8})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est la constante de normalisation.

L'approche de Hartree-Fock donne de bons résultats quand il s'agit de traiter de petits systèmes à savoir les molécules [3], elle est le point de départ de nombreux calculs de chimie quantique. En effet, la plupart des méthodes permettant le traitement de la corrélation électronique sont basées sur l'utilisation de la fonction d'onde obtenue après un calcul Hartree-Fock [13].

2.5. L'approche de thomas Fermi (TF) :

Le modèle de Thomas et Fermi est une méthode moins précise que celle de Hartree-Fock, mais beaucoup plus simple, qui permet d'estimer le potentiel électrique (donc l'énergie potentielle) et la densité de charge dans un atome en assimilant l'ensemble

des électrons à un gaz. Elle est très utile comme première approximation et donne directement des valeurs du potentiel dans l'atome [10].

$$T_{\text{TF}}[n] = \int t[n(\vec{r}_1)] dr \quad (\text{II-9})$$

Où $t[n(r)]$ représente la densité d'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction de densité $n(r)$, variant suffisamment lentement dans l'espace, de sorte qu'un électron en position r voit un milieu homogène de densité $n(r)$, on peut alors écrire:

$$t[n(r)] = \frac{3}{5} n(\vec{r}) E_F \quad (\text{II-10})$$

Et la densité totale du système :

$$n(r) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F \quad (\text{II-11})$$

Ceci nous amène à:

$$T_{\text{TF}}[n] = C_F \int n(\vec{r})^{5/3} dr \quad (\text{II-12})$$

Avec $C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$ ($= 2.871 \text{ u.a}$) Si cette expression de l'énergie cinétique est combinée avec les expressions classiques des énergies d'interaction électron-noyau et électron-électron, on obtient l'expression de Thomas-Fermi pour l'énergie totale du système à n électrons en interaction :

$$E_{\text{TF}}[n] = C_F \int n(\vec{r})^{5/3} dr + \int n(\vec{r}) V_{\text{ext}} dr + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II-13})$$

Tous ces travaux ont été essentiels pour le développement de la théorie fonctionnelle de la densité.

II.6 Théorie de la Fonctionnelle de Densité :

La méthode est basée sur le postulat proposé par *Thomas et Fermi* [14,15]. Résoudre l'équation de Schrödinger avec N électrons doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire le plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations. La théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) offre ainsi des perspectives intéressantes puisque, en principe, elle permet d'obtenir la densité électronique ρ et l'énergie totale du système exactement.

II.6.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de densité se base sur deux théorèmes énoncés par Hohenberg et Kohn en 1964 [16] :

- **Théorème 1** : Considérons la densité électronique du système dans l'état fondamental $\rho(\mathbf{r})$, il ne peut alors exister qu'un seul potentiel extérieur V_{ext} (à une constante près) qui réalise $\rho(\mathbf{r})$.
- **Théorème 2** : L'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant la fonctionnelle $E[\rho]$ par rapport à $\rho(\mathbf{r})$:

$$E[\rho] = \min_{\rho} \langle E_{\text{HK}}[\rho] + \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\mathbf{r} \rangle \quad (\text{II-14})$$

L'état fondamental (E_F) peut être déterminé par l'énergie E_{EF} , la fonction d'onde φ_{EF} et la densité ρ_{EF} .

II.6.1 L'équation de Kohn-Sham

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham [17], proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état

fondamental $\rho(\vec{r})$. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Les équations de Kohn-Sham comprennent deux étapes :

Premièrement

$$T[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + (T[n(\vec{r})] - T_s[n(\vec{r})]) \quad (\text{II-15})$$

Où $T_s[n(r)]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction. On ne connaît pas l'expression de T_s en fonction de $n(r)$, on sait en revanche la calculer en réintroduisant une description orbitale.

$$T_s[n(r)] = \sum_i^n \int dr \varphi_i^*(r) \left[-\frac{\nabla^2}{2} \right] \varphi_i(r) \quad (\text{II-16})$$

Deuxièmement

$$V_{e-e}[n(\vec{r})] = E_H[n(\vec{r})] + (V_{e-e}[n(\vec{r})] - E_H[n(\vec{r})]) \quad (\text{II-17})$$

$E_H[n(r)]$ est l'énergie coulombienne d'interaction électron-électron, ou encore l'énergie de Hartree qui s'écrit :

$$E_H[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(\vec{r})n(r')}{|r - r'|} \quad (\text{II-18})$$

Finalement, $F_{HK}[n(r)]$ se sépare en trois parties :

$$F_{HK}[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + E_H[n(\vec{r})] + E_{XC}[n(\vec{r})] \quad (\text{II-19})$$

Où on définit le terme d'échange et de corrélation

$$E_{XC}[n(\vec{r})] = \{V_{e-e}[n(\vec{r})] - E_H[n(\vec{r})]\} + \{T[n(\vec{r})] - T_s[n(\vec{r})]\} \quad (\text{II-20})$$

$E_{XC}[n(r)]$ Comprend la correction à l'énergie cinétique pour un gaz d'électrons en interaction et la correction à l'énergie de Hartree dans l'interaction électron-électron.

La détermination de l'état fondamentale du système revient alors à résoudre un ensemble d'équations appelées équations de Kohn -Sham.

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{\partial E_{XC}[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}), i = 1, \dots, n \quad (\text{II-21})$$

Ces équations diffèrent des équations de Hartree par le terme $\frac{\partial E_{XC}[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} = V_{XC}(\vec{r})$, encore appelé potentiel d'échange-corrélation. On peut encore réécrire ces équations sous la forme :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \tag{II-22}$$

Avec

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' + V_{XC}(\vec{r}) \tag{II-3}$$

Et

$$n(r) = \sum_i^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \tag{II-24}$$

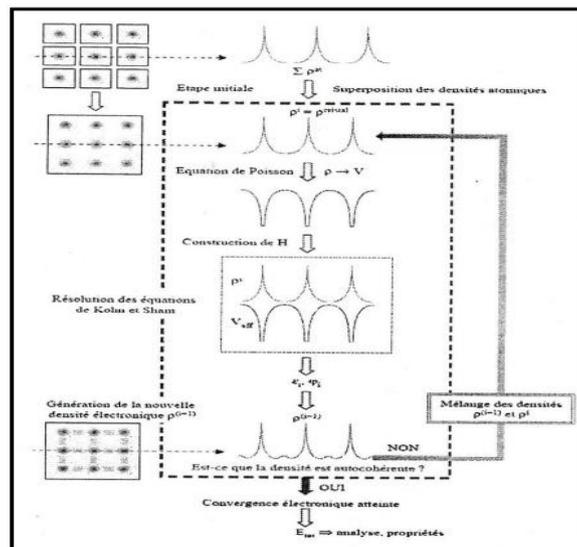


Figure II. 1 Cycle auto-cohérent de la DFT

II.7 Approximations pour le terme d'échange et de corrélation (XC)

II.7.1 L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité local ou LDA [18], est l'approximation la plus importante et certainement la plus utilisée pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle considère que le gaz de densité électronique non uniforme peut être découpé en portions de gaz de densité uniforme et que donc, localement, l'énergie d'échange-corrélation $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ d'un électron à une position \vec{r} dans un gaz d'électrons inhomogène est la même que celle dans un gaz homogène de densité électronique identique à celle du point \vec{r} [19]. L'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}^{LDA}[\rho]$ s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))dr \quad (\text{II-25})$$

Où ε_{xc} représente l'énergie d'échange et corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ .

Dans les systèmes magnétiques, il faut introduit l'effet du spin dans la densité [3], et l'approximation d'échange et de corrélation LSDA s'écrite :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r}), \sigma] = \int \rho(\vec{r}, \vec{\sigma})\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))dr \quad (\text{II-26})$$

Avec la densité moyenne qui est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \rho \uparrow + \rho \downarrow \quad (\text{II-27})$$

Et la polarisation du spin par :

$$\sigma = \rho \uparrow - \rho \downarrow \quad (\text{II-28})$$

L'approximation de ce terme est basée sur l'interpolation de résultats de calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [20]. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de Zunger et Freeman [21,22], ainsi que ceux de Moruzzi et al (1978) [23].

II.7.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour atténuer les défauts des méthodes LDA et LSDA, l'approximation du gradient généralisé considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient, de la forme générale :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) dv \quad (\text{II-29})$$

$\int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) dv$ Étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient. Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992) [24] et Perdew et al. (1996) [25]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [26] et Perdew [27]. Meta-GGA introduite par Tao al en 2003 et GGA-WC introduite par Wu- Cohen en 2006.

II.7.3 Approximation de la densité locale polarisée en spin (LSDA)

Pour tenir compte de l'échange et corrélation pour un système avec des électrons non appariés, il faut alors distinguer les deux électrons de même énergie, mais de spin différent dans la formulation de la densité. Cette méthode est connue sous le nom de Local Spin Density Approximation (LSDA). L'introduction de spin consiste à considérer deux densités $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$ et $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$ dans la matrice de densité et à formuler le potentiel dépendant du spin (up et down) pour l'échange et corrélation $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ le terme d'échange et corrélation dans cette formulation prend alors la forme [28] :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3r \quad (\text{II-30})$$

Où $\varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$ l'énergie d'échange et corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. La majorité des paramétrisations de ces fonctionnelles LSDA

ont été obtenues en calculant exactement l'énergie d'un gaz d'électron infini pour différentes densités électroniques données.

II.7.4 Les approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction d'Hubbard (LDA+U et GGA+U)

Pour les systèmes a orbitales d ou f fortement localisées, la répulsion coulombienne effective intra-site entre électrons localisés, représentés par U, terme d'Hubbard, est forte devant la largeur de bande. La méthode LDA est alors insuffisante et les corrélations intra-atomiques doivent être prises en compte. Les isolants de Mott Hubbard tels que les composés de métaux de transition de la fin de série 3d, de terres rares, ou d'actinides sont en effet obtenus métalliques en LDA.

Cette description erronée des systèmes à forte corrélation vient du fait que dans la méthode LDA, la densité de charge est définie par une occupation moyennée sur toutes les orbitales de même nombre quantique orbital l. Le potentiel effectif mono électronique qui est une fonctionnelle de la densité de charge, est donc identique pour toutes les orbitales ayant la même valeur de l. Ceci viole la deuxième règle de Hund associée à la polarisation orbitale et responsable des moments locaux.

Les fortes interactions coulombiennes intra-site écrantées entre électrons d ont été introduites selon l'approche désignée sous le nom de méthode DFT+U qui combine la méthode DFT (LSDA ou GGA avec polarisation du spin) avec un Hamiltonien de Hubbard, $\hat{H}_{Hubbard}$ [29-30]. Ainsi, nous avons utilisé une version de DFT+U simple, proposée par Dudarev et al [31], basée sur un Hamiltonien de la forme :

$$\hat{H}_{Hubbard} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \quad (2-31)$$

Où $\hat{n}_{m,\sigma}$ est l'opérateur qui donne le nombre d'électron occupant une orbitale de nombre quantique magnétique m et de spin σ a un site particulier. U est le paramètre d'Hubbard

moyenne sphériquement, qui décrit le cout énergétique pour placer un électron supplémentaire sur un site particulier,

$$U = E(f^{n+1}) + E(f^{n-1}) - 2E(f^n) \quad (\text{II-32})$$

J représente l'énergie d'échange écrantée. U dépend de l'extension spatial des fonctions d'onde et de l'échange, J est une approximation du paramètre d'échange de Stoner. Les paramètres U et J caractérisent la répulsion coulombienne intrasite.

L'Hamiltonien de Mott-Hubbard contient les contributions de l'énergie déjà comptabilisées par la fonctionnelle DFT. Après soustraction des termes comptes deux fois à l'énergie donnée par la méthode DFT classique, l'énergie de la fonctionnelle DFT+U en polarisation de spin de Dudarev et al [30-31] est obtenus :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{(U + J)}{2} \sum_{m\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \widehat{n}_{m\sigma}^2) \quad (\text{II-33})$$

Dans cette approche U et J n'interviennent pas séparément mais leur différence ($U_{eff} = U - J$).

II.7.5 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [32], a été récemment publiée par Tran et Blaha [33]. 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 .

La fonctionnelle de Tran et Blaha [33] notée (MBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA [34] ou PBE (la version du GGA pour les solides)[27].

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha a la formesuivante :

$$U_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = c U_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c-2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \quad (\text{II-34})$$

Où

$$p_\sigma(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\Psi_{i,\sigma}(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-35})$$

$p_\sigma(\mathbf{r})$ est la densité des électrons,

$$t_\sigma = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla \Psi_{i,\sigma}^2 \quad (\text{II-36})$$

t_σ est la densité de l'énergie cinétique et

$$U_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) = \frac{-1}{b_\sigma(\vec{r})} (1 - e^{-x_\sigma(\vec{r})}) - \frac{1}{2} x_\sigma(\mathbf{r}) e^{-x_\sigma(\vec{r})} \quad (\text{II-37})$$

$U_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r})$ est le potentiel de Becke-Roussel qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange. Le terme a été déterminé à partir de $p_\sigma(\mathbf{r})$, $\nabla p_\sigma(\mathbf{r})$, $\nabla^2 p_\sigma(\mathbf{r})$ et t_σ ; tandis que le terme b_σ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma = \left[\frac{x_\sigma^3(\vec{r}) e^{-x_\sigma(\vec{r})}}{8\pi\rho_\sigma(\vec{r})} \right]^{1/3} \quad (\text{II-38})$$

II.8 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)

II.8.1 Introduction

Pour la résolution des équations de Kohn-Sham plusieurs méthodes sont utilisées, parmi ces méthodes est la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW), qui est utilisée dans notre travail.

II.8.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode LAPW est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW de Slater) [35, 36]. Avant d'exposer la méthode LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW [37, 38]. Slater, en 1937, a développé la méthode APW dans laquelle il a supposé que près du noyau

atomique le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé : ils varient fortement et ils sont presque sphériques. Entre les sphères, le potentiel et les fonctions d'onde sont lisses. De ce fait, l'espace est divisé en deux régions (voir figure II-1) :

- 1- les sphères qui ne se recouvrent pas et qui sont centrées sur chaque atome pour lesquelles on trouve les solutions radiales de l'équation de Schrödinger ;
- 2- la région interstitielle décrite par des ondes planes :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & \mathbf{r} \in S \end{cases} \quad (\text{II-39})$$

où ϕ est la fonction d'onde, Ω est le volume de la maille unitaire, Y_{lm} est la composante sphérique du potentiel dans la sphère et $u_l(r)$ est la solution radiale de l'équation :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right\} r u_l(r) = 0 \quad (\text{II-40})$$

$C_{\mathbf{G}}$ et A_{lm} sont les coefficients du développement, E_1 est un paramètre, V est la composante sphérique du potentiel dans la sphère (les unités de Rydberg sont utilisées). Les fonctions radiales définies par (II-2) sont automatiquement orthogonales à chaque état du même hamiltonien qui s'annule à la limite de la sphère [39] (Andersen 1975). Ceci est traduit à partir de l'équation de Schrödinger :

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad (\text{II-41})$$

où u_1 et u_2 sont les solutions radiales correspondant aux énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement est réalisé en utilisant cette relation et en intégrant par parties.

Dans le cas d'un potentiel constant, les travaux de Slater montrent que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger. Les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique l'énergie E_l égale à la valeur propre. Cependant, cette approximation faite sur le potentiel est souvent raisonnable ; en effet l'approximation muffin-tin (MT) est très utilisée dans les codes (APW). L'approximation (MT) donne des résultats surprenants pour les structures compactes (*fcc* et *hcp*).

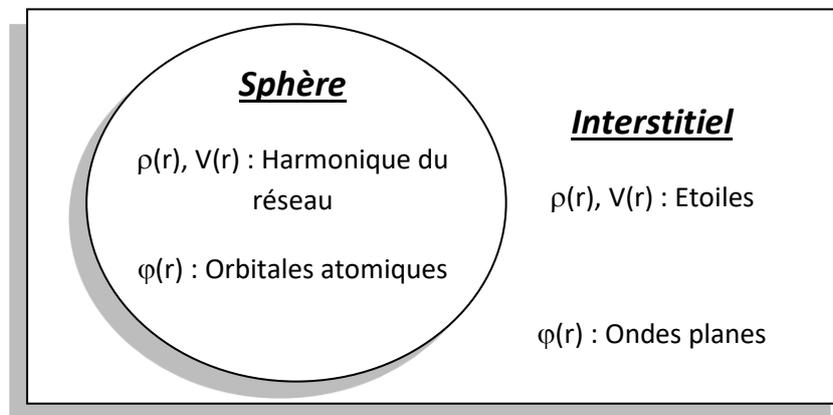


Figure II. 2 La représentation duale des méthodes (APW) et (LAPW).

Cette méthode rencontre un problème : l'expression (II-1) n'assure pas la continuité de l'énergie cinétique aux limites de la sphère ; il est donc nécessaire d'éliminer cette contrainte. Dans la méthode (APW), ceci peut être réalisé en définissant les A_{lm} en termes de C_G , à travers le développement des harmoniques sphériques des ondes planes, après quelques calculs algébriques, on obtient :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_l(R)} \sum_G C_G J_l(|k+G|R) Y_{lm}^*(k+G) \quad (\text{II-42})$$

L'origine étant prise au centre de la sphère et R est le rayon de la sphère.

Ainsi, les A_{lm} sont déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres d'énergie E_1 , qui sont des coefficients variationnels dans la méthode (APW). Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice G et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en des fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées ou (APWs).

Dans le cas où le paramètre E_1 est pris comme un paramètre fixe, plutôt qu'un paramètre variationnel, les (APWs) sont utilisées seulement comme des bases, ce qui nous amène à résoudre l'équation séculaire ; les (APWs) ne sont pas orthogonales, ce qui entraînera un recouvrement non trivial S . Le manque de liberté variationnelle dû à la fixation de E_1 conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation. Un autre problème rencontré dans la méthode (APW) est celui des asymptotes ; dans l'expression (II-4), $u_1(R)$ apparaît dans le dénominateur, et on peut trouver des valeurs du paramètre d'énergie E_1 pour lequel u_1 disparaît sur la limite de la sphère. Par suite les énergies, les ondes planes et les fonctions radiales deviennent découplées. D'autre part quand les bandes apparaissent près des asymptotes, ceci entraînera des difficultés numériques.

II.8.3 La méthode des ondes planes linéairement augmentées-potentiel total (FP-LAPW)

Elle est à présenter la méthode la plus précise et la plus adaptée pour évaluer la structure électronique et résoudre les équations de Kohn et Sham dans l'approximation de la densité locale (LDA). Pour résoudre ces équations avec plus d'exactitude plusieurs approches ont été développées. L'approche de " tous les électrons " (électrons de valence et de cœur) est la plus importante. Elle a été établie pour résoudre l'équation de Poisson pour une densité de charge générale avec

l'implémentation du potentiel. Ainsi, toutes les contributions au potentiel sont complètement prises en compte dans les calculs des éléments de la matrice hamiltonienne.

Cette méthode repose sur le principe qui consiste à remplacer l'équation à N particules qui décrit le mouvement de tous les électrons par N équations à une particule pour un gaz d'électrons non interagissant avec le potentiel extérieur. Ces équations, appelées équations de (KS), sont :

$$\begin{aligned} [K + V_{eff}(n, \vec{r})]\Phi_j(r) &= E_j\phi_j(\vec{r}) \\ n(\vec{r}) &= \sum |\phi_j(\vec{r})|^2 F(E_i) \end{aligned} \quad (\text{II-43})$$

où K est l'opérateur de l'énergie cinétique et $F(E)$ est la fonction de Fermi.

On utilise la méthode développée par Weinert [40], pour l'évaluation de la partie coulombienne du potentiel, alors que, pour la partie d'échange et de corrélation, on utilise la forme de Hedin et Lundqvist [41].

Près des noyaux atomiques, les électrons du cœur sont dominants et apportent une augmentation à la densité de charges sphériques avec des caractéristiques prononcées dans la dépendance radiale. Comme résultat, il est naturel de définir les sphères "muffin tin" centrées sur les noyaux avec un rayon assez large afin de confiner la plus grande partie de la densité de charge d'électrons de cœur dans les sphères "muffin-tin".

Alors, la densité de charge dans les sites atomiques est la suivante :

$$n(\vec{r}) = \sum_G n(G) \exp i(Gr) \quad (\text{II-44})$$

Dans la région interstitielle, elle prend la forme :

$$n(r) = \sum_{l,m} n_{l,m} (|\vec{r} - \vec{R}|) \exp i (Gr) Y_{l,m} \left[\frac{(\vec{r} - \vec{R})}{|\vec{r} - \vec{R}|} \right] \quad (\text{II-45})$$

Dans la région "muffin-tin", les fonctions d'onde résultantes sont utilisées comme fonctions de base pour le calcul variationnel qui inclut toutes les contributions du potentiel. Ces contributions ne sont importantes qu'à l'intérieur des sphères "muffin tin". Ainsi, la transformation linéaire de la représentation (l, m) de la fonction d'onde est la caractéristique principale de la seconde variation, d'où :

$$\psi(n, knR + r) = \sum_{l,m} \{a(n, k, l, m) R_l(E_{ll}, r) + b(n, k, l, m) R_l(E_l, r) Y_{l,m}(\vec{r})\} \quad (\text{II-46})$$

Cette fonction d'onde est variable à l'intérieur des sphères "muffin-tin" centrées sur R . $a(n, k, l, m)$ et $b(n, k, l, m)$ sont obtenus par une résolution de la forme :

$$\psi(n, k, l, m) = \sum_{\vec{G}} c(n, k, l, m) A(G, k, l, m) \quad (\text{II-47})$$

où les matrices A peuvent être exprimées en termes de fonctions analytiques.

II.8.4 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées avec Orbitales Locales (FP-LAPW+lo)

L'objectif du développement de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) est de modifier les orbites de sa base afin éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. Il est principalement prévu de traiter toutes les bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [42], Smrcka [43], Petru [44] et Schanghnessy [45]. En 1991 Singh [46] a exprimé des orbitales, 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 de ces fonctions, permettent le traitement efficace des états de semi-cœur, et sont complètement confinées dans les sphères muffin-tin. Cette méthodologie

permet de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une fenêtre d'énergie unique et diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de valence et de conduction.

II.8.5 Méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW concerne la dépendance de la base vis-à-vis de l'énergie. Cette dépendance peut être écartée dans la méthode LAPW+LO, au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base.

En l'an 2000, Sjöstedt et al [47] ont proposé une approche alternative nommée la méthode APW+lo qui correspond à une base indépendante de l'énergie tout en préservant une taille identique à celle de la méthode APW. L'une des forces de cette méthode est qu'elle combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

Le jeu de fonctions de base APW+lo contient deux types de fonctions d'onde. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées.

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G c_G e^{i(G+k)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(\vec{r}) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II-48})$$

Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l .

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (lo) différentes de celles de la méthode LAPW+LO, définies par :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r \in I \\ \sum_{lm} \left[A_{lm}^{lo} U_l(r, E_{1l}) + B_{lm}^{lo} \dot{U}_l(r, E_{1l}) \right] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II-49})$$

II.8.6 La linéarisation des énergies

Avant de détailler la méthode LAPW, il semble important de parler du rôle de la linéarisation des énergies E_l . La méthode LAPW dérive de la méthode APW et se réduit à celle-ci lorsque E_l est égale à l'énergie de bande ε . Il semble nécessaire de poser E_l simplement auprès des centres des bandes d'intérêt pour assurer des résultats raisonnables et d'utiliser l'ordre connu des erreurs pour optimiser le choix de E_l . Alternativement, il peut être envisagé de calculer l'énergie totale pour plusieurs choix raisonnables de E_l et de sélectionner celui qui donne l'énergie la plus basse. Malheureusement, ces stratégies qui marchent bien dans plusieurs cas, ont échoué dans plusieurs autres. La raison de cet échec est liée à la présence des états étendus de cœur appelés états de semi-cœur, dans plusieurs éléments, particulièrement, les métaux alcalins, les terres rares, les premiers métaux de transition et les actinides.

Cependant, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}$ sont orthogonales à n'importe quel état de cœur qui est strictement confiné dans les sphères. Malheureusement, cette condition n'est jamais satisfaite exactement sauf dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l . Comme résultat, il y aura une contribution des états de cœur étendus aux fonctions d'onde de valence. Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états de cœur étendus varient selon le choix de E_l . Dans le cas le plus critique, le recouvrement entre les bases LAPW et l'état de cœur engendre une fausse contribution au spectre, appelée bande fantôme. Ces bandes fantômes se produisent au-dessus de la valeur propre de l'état de cœur et apparaissent souvent dans la partie valence du spectre car les fonctions radiales avec E_l ne sont pas adaptées à représenter la fonction d'onde de semi-cœur. Ces bandes fantômes sont facilement identifiables, ont une petite dispersion, sont hautement localisées dans la sphère et ont le caractère l de l'état de cœur. Toutefois, leur présence empêche les

calculs d'aboutir sans la modification de E_1 . La solution idéale pour les éliminer est d'utiliser un développement d'orbitales locales qui permet un traitement précis des états du cœur et des états de valence dans une seule fenêtre d'énergie, en ajoutant plus de liberté variationnelle pour un l sélectionné.

II.8.6.1 Fenêtres d'énergie multiples

C'est la technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur. Elle consiste en la discrétisation du spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [46]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la Figure II.2. Dans ce traitement, Les états de valence et du semi-cœur sont séparés au moyen de fenêtres dont un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est fondée sur le fait que les fonctions $U_l(r)$ et $U_{l'}(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

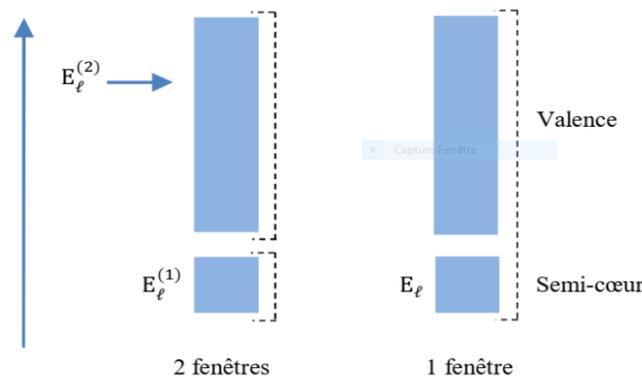


Figure II. 3 Les fenêtres d'énergies multiples.

II.8.6.2 La construction des fonctions radiales

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

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

Les conditions aux limites fournissent aussi une simple prescription pour déterminer des moments angulaires de coupure raisonnable, l_{\max} , pour la représentation de la sphère en termes d'ondes planes de coupure, G_{\max} . La stratégie pour cela est de régler ces coupures de telle façon que les deux troncutures s'égalent. Ceci peut être fait en notant qu'un l_{\max} donné permet une représentation des fonctions avec un maximum de nœuds de $2l_{\max}$ le long d'un grand cercle autour de la sphère, par exemple à une distance de $2\pi R_\alpha$. D'un autre côté, G_{\max} correspond à une onde plane. Depuis, les calculs FP-LAPW convergent généralement pour une valeur de $R_\alpha G_{\max}$ dans l'intervalle 7.5 - 9, avec un $l_{\max} \approx 8$.

II.8.6.3 Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation [48]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de n n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [49, 50] et les métaux de transition [51, 52]. C'est le problème fondamental

de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.9 Le code Wien 2k

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est le programme Wien, un code développé par Blaha, Schwarz et Luitz [53]. Il a été appliqué succès pour le gradient du champ électronique [54, 55], les systèmes supraconducteurs à haute température [56], les minéraux [57], les surfaces des métaux de transition [58], les oxydes non ferromagnétiques [59] et même les molécules [60].

Wien 2k [53] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. L'usage des différents programmes est présenté dans la figure (II-9).

L'initialisation consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes auxiliaires :

NN : Ce programme donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Ce programme génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales locales sont traités dans le calcul de la structure de bandes, comme des états de cœur avec ou sans orbitales locales.

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

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

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

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

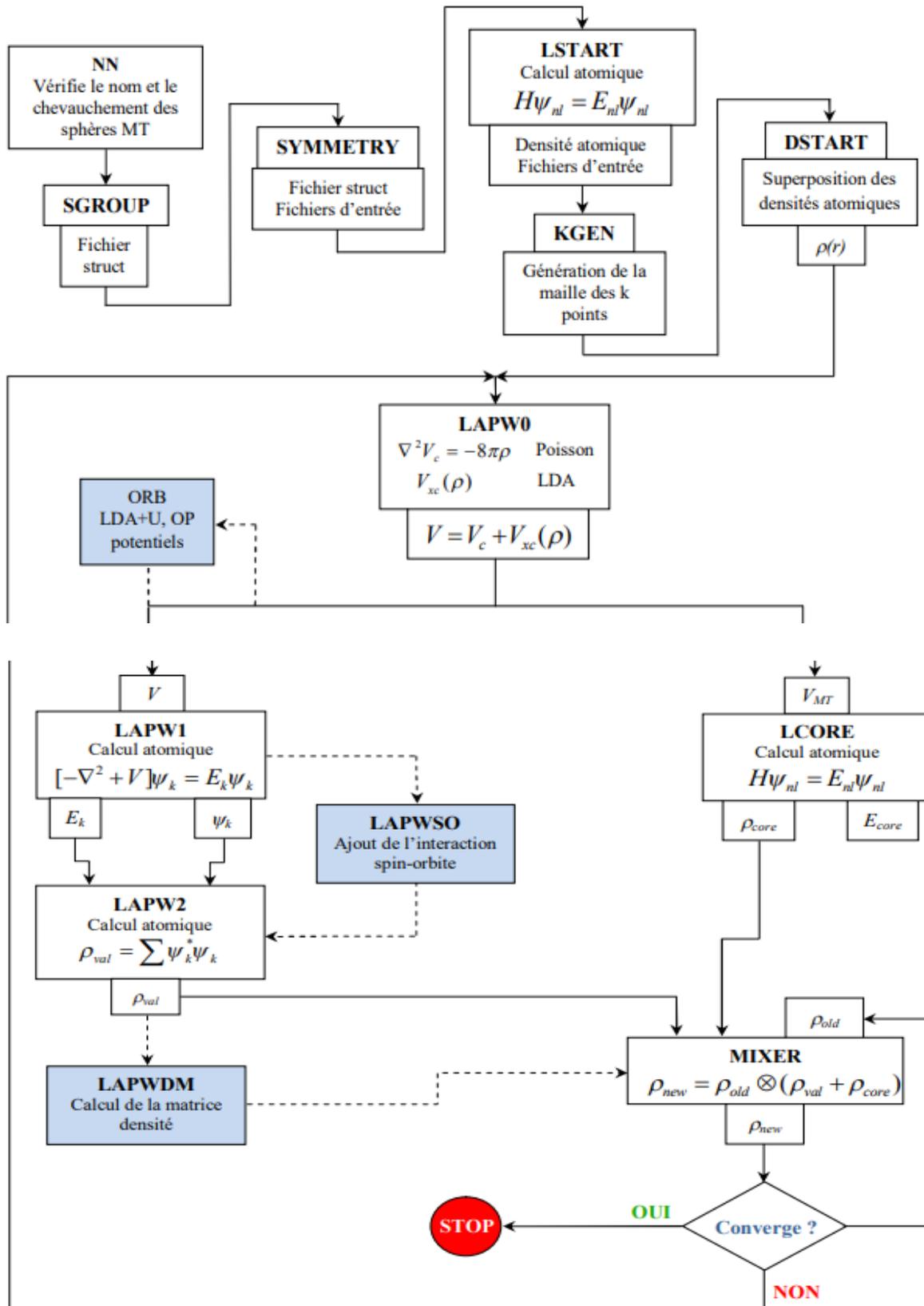


Figure II. 4 Organisation des programmes dans Wien2k.

Références bibliographiques

- [01] Benhamida, Mohamed. Propriétés structurale, élastiques et électronique d'alliages de nitrure des métaux de transitions. Diss. 2018.
- [02] Al Alam, Adel F. Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques. Diss. Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2009.
- [03] ILES, Nadia. Etude théorique de reconstructions sur les surfaces (001) des perovskites ternaires ABO_3 (A= Sr ou Ba; B= Ti ou Zr). Diss. Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella, 2010.
- [04] M. Born, R. J. Openheimer, Zur Quant en théorie der Molekeln, Ann. Phys. 84, 457 (1927).
- [05] Kandaskalov, Dmytro. Etude théorique de défauts ponctuels et complexes dans les métaux: application au fer-cc et nickel-cfc. Diss. 2013.
- [06] Ouendadji, S. "Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés binaires semi-conducteurs CdS, CdSe et CdTe et leurs alliages ternaires par la méthode des ondes plane linéarisées (FPLAPW)." CdSe et CdTe et leurs alliages ternaires par la méthode des ondes planes linéarisées (FPLAPW)(Doctoral dissertation) (2010).
- [07] Brahim, Houari. Spectroscopie électronique et couplage spin-orbite de composés organométalliques. Diss. Université de Strasbourg; Université Oran 1 (Algérie), 2013.
- [08] DAOUD, Khadidja. Propriétés électroniques et élastiques des semiconducteurs anorganiques. Diss. 2014.
- [09] Guymont, Michel. Structure de la matière: atomes, liaisons chimiques et cristallographie. Belin, 2003.
- [10] Soltani, Fatiha. Investigation théorique des propriétés structurales et électroniques des systèmes binaires CeX, LaX, EuX (X= S, Se, Te). Diss. Batna, 2012.
- [11] Hull, S., and D. A. Keen. "Pressure-induced phase transitions in AgCl, AgBr, and AgI." Physical Review B 59.2 : 750 (1999).
- [12] Mellander, B-E. "Electrical conductivity and activation volume of the solid electrolyte phase α -AgI and the high-pressure phase fcc AgI." Physical Review B 26.10: 5886 (1982).

-
- [13] Chabbal, Sylvain. "Formalisme et implémentation des gradients analytiques pour les méthodes mixtes sr-DFT/Ir-WFT et leurs applications à quelques cas critiques de la DFT." (2011).
- [14] Fermi, Enrico. "Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorietà dell'atome." *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6.602-607: 32 (1927).
- [15] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (6xford Science Publication), (1989).
- [16] Hohenberg, Pierre, and Walter Kohn. "Inhomogeneous electron gas." *Physical review* 136.3B: B864 (1964).
- [17] Kohn, Walter, and Lu Jeu Sham. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects." *Physical review* 140.4A (1965): A1133.
- [18] R. M. Dreizler and J. da Provincia, *Density Functional Methods in Physics*, (Plenum, NewYork), (1985).
- [19] Sassi AOUADI, "calcul ab initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des semiconducteurs III-V à base de phosphore », université Badji Mokhtar, (2009)
- [20] Ceperley, David M., and Berni J. Alder. "Ground state of the electron gas by a stochastic method." *Physical review letters* 45.7: 566 (1980).
- [21] Zunger, Alex, and A. J. Freeman. "Ground-and excited-state properties of LiF in the local-density formalism." *Physical Review B* 16.6: 2901 (1977).
- [22] A. Zunger and A. J. freeman, *Phys. Rev. B* 16, 4716 (1977).
- [23] Janak, J. F., A. R. Williams, and V. L. Moruzzi. "Calculated Electronic Properties of Metals." (1978).
- [24] C. Fiolhais, F. Nogeria and M. Marque. *A premire in DenstyFonctinneleThéorei*.Spring, (2003).
- [25] Perdew, John P. "Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole." *Physical Review Letters* 55.16 (1985): 1665.
- [26] Perdew, John P. "Generalized gradient approximations for exchange and correlation: A look backward and forward." *Physica B: Condensed Matter* 172.1-2 (1991): 1-6.
-

- [27] Perdew, John P., Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. "Generalized gradient approximation made simple." *Physical review letters* 77.18 (1996): 3865.
- [28] Vosko, Seymour H., Leslie Wilk, and Marwan Nusair. "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis." *Canadian Journal of physics* 58.8 (1980): 1200-1211.
- [29] Anisimov, Vladimir I., Jan Zaanen, and Ole K. Andersen. "Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I." *Physical Review B* 44.3 (1991): 943.
- [30] Dudarev, Sergei L., et al. "Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study." *Physical Review B* 57.3 (1998): 1505.
- [31] Dudarev, S. L., et al. "Surface states on NiO (100) and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images." *Physical Review B* 56.8 (1997): 4900.
- [32] Perdew, John P., et al. "Density-functional theory for fractional particle number: Derivative discontinuities of the energy." *Physical Review Letters* 49.23 (1982): 1691.
- [33] Sham, Lu J., and Michael Schlüter. "Density-functional theory of the energy gap." *Physical review letters* 51.20 (1983): 1888.
- [34] Becke, Axel D., and Erin R. Johnson. "A simple effective potential for exchange." *The Journal of chemical physics* 124.22 (2006).
- [35] Dirac, Paul Adrien Maurice. "Quantum mechanics of many-electron systems." *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 123.792 (1929): 714-733.
- [36] Hohenberg, Pierre, and Walter Kohn. "Inhomogeneous electron gas." *Physical review* 136.3B (1964): B864.
- [37] Kohn, Walter. "Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals." *Reviews of Modern Physics* 71.5 (1999): 1253.
- [38] I. Tsidilkovski, *Band Structure of Semiconductor* (1982) 19, 35.
- [39] Andersen, O. Krogh. "Linear methods in band theory." *Physical Review B* 12.8 (1975): 3060.
- [40] Weinert, M. "Solution of Poisson's equation: Beyond Ewald-type methods." *Journal of Mathematical Physics* 22.11 (1981): 2433-2439.
-

- [41] Hedin, Lars, and Bengt I. Lundqvist. "Explicit local exchange-correlation potentials." *Journal of Physics C: Solid state physics* 4.14 (1971): 2064.
- [42] Takeda, T., and J. Kubler. "Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations." *Journal of Physics F: Metal Physics* 9.4 (1979): 661.
- [43] Smrčka, L. "Linearized augmented plane wave method utilizing the quadratic energy expansion of radial wave functions." *Czechoslovak Journal of Physics B* 34.7 (1984): 694-704.
- [44] Petrů, J., and L. Smrčka. "Quadratic augmented plane wave method for self-consistent band structure calculations." *Czechoslovak Journal of Physics B* 35.1 (1985): 62-71.
- [45] Shaughnessy, D. J., G. R. Evans, and M. I. Darby. "An improved LAPW method for the calculation of self-consistent electronic band structures." *Journal of Physics F: Metal Physics* 17.8 (1987): 1671.
- [46] Singh, David. "Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states." *Physical Review B* 43.8 (1991): 6388.
- [47] Sjöstedt, Elisabeth, Lars Nordström, and D. J. Singh. "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method." *Solid state communications* 114.1 (2000): 15-20.
- [48] Singh, David J., and Lars Nordstrom. *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [49] Blaha, Peter, et al. "wien2k." An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties (2001) 60.1.
- [50] Slater, J. C. "Energy band calculations by the augmented plane wave method." *Advances in quantum chemistry*. Vol. 1. Academic Press, 1964. 35-58.
- [51] Slater, John Clarke, and James C. Phillips. "Quantum Theory of Molecules and Solids Vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecules and Solids." *Physics Today* 27.12 (1974): 49-50.
- [52] Andersen, O. Krogh. "Linear methods in band theory." *Physical Review B* 12.8 (1975): 3060.
- [53] Blaha, P., Karlheinz Schwarz, and P. Herzig. "First-principles calculation of the electric field gradient of Li_3N ." *Physical review letters* 54.11 (1985): 1192.

- [54] Blaha, P., and K. Schwarz. "Electric field gradient in Cu₂O from band structure calculations." *Hyperfine Interactions* 52 (1989): 153-159.
- [55] Dufek, Philipp, Peter Blaha, and Karlheinz Schwarz. "Determination of the nuclear quadrupole moment of ⁵⁷Fe." *Physical review letters* 75.19 (1995): 3545.
- [56] Schwarz, Karlheinz, Claudia Ambrosch-Draxl, and Peter Blaha. "Charge distribution and electric-field gradients in YBa₂Cu₃O_{7-x}." *Physical Review B* 42.4 (1990): 2051.
- [57] Rabie, A. R. A. R. Etude des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des composés fluoro-pérovskites à base de sodium NaXF₃ (X= Mg, Zn) par la méthode FP-LAPW. Diss. (2018).
- [58] Kohler, Bernd, et al. "Frustrated H-induced instability of Mo (110)." *Physical review letters* 74.8 (1995): 1387.
- [59] Wang, X-G., et al. "The hematite (α -Fe₂O₃)(0001) surface: Evidence for domains of distinct chemistry." *Physical Review Letters* 81.5 (1998): 1038.
- [60] Kohler, Bernd, et al. "Force calculation and atomic-structure optimization for the full-potential linearized augmented plane-wave code WIEN." *Computer physics communications* 94.1 (1996): 31-48.

Chapitre III

III. Théorie des alliages semi-conducteurs

III.1 Introduction

Le mot alliage, implique un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux. Il fut un temps où le mot alliage était uniquement réservé aux métaux, pourtant cette définition s'est très vite associée à d'autres matériaux, notamment les céramiques et les polymères. [1]

Les alliages semi-conducteurs sont des matériaux qui donnent la possibilité de moduler l'amplitude du gap et d'autres paramètres physiques du matériau afin d'optimiser et d'élargir leurs applications microélectroniques et optoélectroniques. La technologie actuelle s'intéresse beaucoup à cette famille de matériau, c'est la raison pour laquelle la théorie des alliages est devenue un sujet de recherche important.[2]

Peu après le développement des techniques modernes de la croissance cristalline et la purification des semi-conducteurs, il a été réalisé plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires [3]. Certains composés semi-conducteurs sont des matériaux très intéressants pour leurs propriétés électroniques (mobilité des charges) et optoélectroniques (gap direct). Pour faire varier ces propriétés, il faut jouer sur la structure électronique et ajuster la largeur de la bande interdite. Ceci est réalisé à l'aide d'alliages. Les domaines étendus de la composition chimique variable sont des atouts pour la réalisation de dispositifs adaptés aux exigences. Le progrès effectué dans les différents domaines par les chimistes, les physiciens des matériaux et les technologues ont contribué d'une manière efficace à l'étude et à la fabrication de nouveaux matériaux parmi eux les alliages semi-conducteurs II-VI et IV-VI et III-V [4].

III.2 Classification des alliages semi-conducteurs

Les alliages semi-conducteurs peuvent être divisés en plusieurs catégories selon la nomenclature [5].

- ❖ Alliage binaire de la forme $A^N B^{8-N}$:
 - $N=I$: $A^I B^{VI}$: AgCl, CuBr, KBr, LiF,...
 - $N=II$: $A^{II} B^{VI}$: CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnO, ZnSe, ZnTe, HgTe, HgSe,...
 - $N=III$: $A^{III} B^V$: Les antimoniures, les arséniures, les phosphures, et les nitrides des éléments : Aluminium, Gallium, Indium et Bore (GaAs, InSb, BN, AlAs, InP,.....).
 - $N=IV$: $A^{IV} B^{IV}$: SiC, SiGe, ...
- ❖ Alliage binaire de la forme $A^N B^{10-N}$:
 - $N=IV$: $A^{IV} B^{VI}$: PbS, PbSe, PbTe, ...
- ❖ Alliage binaire de la forme $A^N B^{7-N}$:
 - $N=I$: $A^I B^{VI}$: CuS, CuO, Cu₂O, ...

Lorsque les éléments binaires $A^N B^{8-N}$ et $A^N C^{8-N}$ sont associés, l'alliage formé peut être soit :

- Alliage ternaire anionique : $A^N B_x^{8-N} C_{1-x}^{8-N}$

- Alliage ternaire cationique : $A_x^N B_{1-x}^N C^{8-N}$

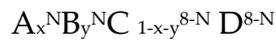
Ces alliages sont caractérisés par la présence du coefficient stœchiométrique x .

Cependant, il existe également un autre type d'alliages semi-conducteurs : il s'agit des matériaux "quaternaires". Ce type d'alliages semi-conducteurs fait intervenir quatre composés binaires et est caractérisé par la présence de deux coefficients stœchiométriques x et y .

Un intérêt particulier a été porté récemment aux alliages quaternaires principalement à cause de l'avantage qu'ils offrent de concevoir des dispositifs avec les propriétés physiques souhaitées.

Ces alliages peuvent être divisés en deux classes [6, 7].

- Les solutions quadratiques : ces alliages ont la forme $A_x^N B_{1-x}^N C_y^{8-N} D_{1-y}^{8-N}$.
- Les solutions triangulaires dans cette classe, deux cas se présentent, les solutions purement anioniques $A^N B_x^N C_y^{8-N} D_{1-x-y}^{8-N}$ et les solutions purement cationiques



Les alliages quadratiques ont été les premiers et les plus recherchés et étudiés, particulièrement $Ga_x In_{1-x} As_y P_{1-y}$, $Ga_{1-x} In_x As_y Sb_{1-y}$. Néanmoins, les alliages triangulaires semblent devenir tous aussi importants.

Les critères concernant l'accord des paramètres de maille ainsi que l'identité des structures cristallines des éléments binaires parents restent toujours valables dans le cas des alliages quaternaires.

III.3 Les méthodes utilisées pour l'étude des alliages semi-conducteurs

Plusieurs approches théoriques ont été élaborées pour l'étude des propriétés physiques (optique, électronique, structural, etc...) des alliages semi-conducteurs (III-V, II-VI, ...). Ceci inclue les méthodes basées sur le modèle des liaisons fortes semi-empiriques, modèle semi-empirique pseudo potentiel et le modèle self-consistant de l'approximation de la densité locale (L.D.A), la C.P.A et l'approche du cristal virtuel (V.C.A) etc... [8].

L'approximation du cristal virtuel (VCA) a cause de sa simplicité est restée la méthode la plus est la plus utilisée pour sa simplicité d'application tout en assurant des résultats s'accordant aux données expérimentales [9].

III.3.1 Approximation du cristal virtuel (VCA)

L'approximation du cristal virtuel (VCA) est la proche le plus simple, elle considère que l'alliage est approximativement représenté par un réseau périodique

virtuel avec un potentielle atomique moyen. Cet alliage ternaire de la forme $A_xB_{1-x}C$ est composé des molécules AC avec une fonction molaire x et des molécules BC avec une fonction molaire $(1-x)$ [10]. Ainsi, les propriétés physiques peuvent être représentées comme une simple interpolation analytique des propriétés de ses composés binaires AB et AC, plutôt que de traiter cet alliage comme un nouveau composant chimique avec ses propres caractéristiques [11]. La valeur moyenne $F(x)$ de la propriété physique de l'alliage ternaire, peut être liée linéairement à la concentration stœchiométrique x par la relation suivante :

$$\overline{F(x)}_{A_xB_{1-x}C} = xF_{AC} + (1-x)F_{BC} \quad (\text{III-1})$$

$$\text{Avec : } F(x) = \overline{F(x)} + Cx(1-x) \quad (\text{III-2})$$

Où :

F : étant une propriété physique quelconque.

x : fraction moléculaire (paramètre stœchiométrique).

C : est le paramètre de courbure (bowing).

III.3.2 Le paramètre de maille des alliages ternaires

L'étude expérimentale prouve que la constante du réseau expérimentale obéit à la loi de Vegard à l'exception de certains alliages où très petites déviations ont été observées [12]. La constante est une moyenne pondérée linéairement en fonction de la composition sur les constantes du réseau des composés binaires (AC et BC) lui formant l'alliage. La constante du réseau de l'alliage est donnée par la constante du réseau de l'alliage est donnée par la loi de Vegard [13].

$$a(x)_{A_xB_{1-x}C} = xa_{AC} + (1-x)a_{BC} \quad (\text{III-3})$$

a_{AC} est la constante du réseau du composé AC

a_{BC} est la constante du réseau du composé BC

x est la concentration molaire.

Dans ce cas le paramètre de courbure est nul.

III.3.3 Gaps d'énergie de l'alliage ternaire :

Le modèle diélectrique a été utilisé par Van-Vechten et Bergstresser (1970) pour prédire la dépendance de la bande interdite dans les alliages, tandis que Jones et Lettington (1969), et Richardson (1971,1972) ont développé un modèle de calcul des structures de bandes pour les alliages en utilisant la méthode du pseudopotentiel [14, 15]

Un grand intérêt a été accordé aux énergies de la bande interdite des alliages, et très spécialement au gap direct $E_{\Gamma\Gamma}$ (E_0), ceci en raison de l'utilisation de ces alliages dans les dispositifs optoélectroniques.

Le gap énergétique de l'alliage ternaire suit une dépendance quadratique, il est de la forme : [14].

$$\overline{E_g(x)} = xE_{AC} + (1 - x)E_{BC} \quad (\text{III-4})$$

Avec :

E_{AC} est le gap du composé AC

E_{BC} est le gap du composé BC

En effet, plusieurs mesures expérimentales de l'énergie $E_g(x)$ peuvent être interpolées sous la forme quadratique suivante :

$$E_g(x) = \overline{E_g(x)} + Cx(1 - x) \quad (\text{III-5})$$

Où C : est le paramètre de courbure optique.

Les équations (III-4) et (III-5) montrent que $E_g(x)$ atteint un extremum à la concentration.

$$x_m = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta E}{C} \right) \quad (\text{III-6})$$

Où: $\Delta E = E_{BC} - E_{AC}$

Correspond à une valeur de l'énergie

$$E_g(x_m) = \frac{E_{AC} + E_{BC}}{2} + \frac{\Delta E^2}{4C} - \frac{C}{4} \quad (\text{III-7})$$

Le paramètre de courbure optique C des gaps d'énergie est généralement positif sauf quelques exceptions pour quelques alliages où on le trouve négatif [16].

Il est utile de séparer les paramètres de courbures observés C_{exp} en une sommation d'une contribution intrinsèque notée C_I , due aux effets périodiques et une seconde contribution extrinsèque C_{II} due aux effets apériodiques [14], d'où on peut l'écrire sous la forme suivante :

$$C_{exp} = C_I + C_{II} \quad (\text{III-8})$$

La contribution de l'ordre C_I a été décrite largement par les modèles empiriques de la VCA tandis que la contribution C_{II} a été évaluée par la théorie des perturbations du second ordre ou par la différence $C_{II} = C_{CPA} - C_{VCA}$, où C_{CPA} est le paramètre de courbure obtenu par l'approximation du potentiel cohérent incluant l'effet du désordre compositionnel et celui obtenu par le calcul de la VCA ($C_I - C_{VCA}$). Les résultats de calculs de la méthode de deux bandes diélectriques couplées avec la VCA de Van-Vechten et Bergstresser (VCA-D2BM), ont montré que les effets de la VCA (C_I) pour les alliages $ZnSe_xTe_{1-x}$, et ZnS_xTe_{1-x} sont faibles [17,18].

Expérimentalement, le gap d'énergie peut être obtenu par des expériences d'électrorélectance ou bien par des mesures de photoluminescence [14].

III.4 L'approximation du cristal virtuel améliorée

La méthode du pseudo potentiel empirique couplée à l'approximation du cristal virtuel VCA pour le calcul des structures de bande des alliages, donne de bon résultat, sauf que la VCA rend les paramètres du bowing du gap principal aussi faibles que ceux des résultats trouvés expérimentalement, pour palier à ce problème, on doit prendre en compte l'effet du désordre dans la VCA. Dans les années soixante-dix, Baldereschi et Maschke [19], ont traité l'effet du désordre compositionnel comme une perturbation, mais restant toujours incapable d'expliquer le paramètre de courbure. Les efforts requis pour cette méthode sont importants rendant son application assez difficile. Dans l'approximation du cristal virtuel améliorée VCAA, le potentiel dû au désordre compositionnel est ajouté au potentiel périodique du cristal, le pseudo potentiel du système s'écrit sous la forme [20].

$$V_p(r) = V_{VCA}(r) + V_{dés}(r) \quad (III-9)$$

Où $V_p(r)$ est le pseudo-potentiel du cristal.

V_{VCA} est le potentiel périodique virtuel du cristal.

$V_{dés}$ est le potentiel non périodique, il est dû à l'effet du désordre du cristal.

Le potentiel du désordre d'une distribution des atomes des constituants dans un alliage est donné comme suit selon Baldereschi et Maschke :

$$V_{des} = (1 - x) \sum_{j_A} \Delta(r - R_j) - x \sum_{j_B} \Delta(r - R_j) \quad (III-10)$$

Avec :

$$\Delta(r) = V_A(r) - V_B(r) \quad (III-11)$$

j_A et j_B indiquent que la sommation est sur les sites des molécules A et B respectivement.

III.5 Les alliages quaternaires quadratiques de la forme $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$

Les alliages quaternaires sont d'un intérêt particulier dans la technique actuelle à cause de l'avantage qu'il offrent pour la conception des dispositifs aux propriétés souhaitées, ils ajoutent un degré de liberté du gap énergétique, couvrant ainsi, une gamme de longueur d'onde.

Un intérêt particulier a été porté récemment aux alliages quaternaires principalement et cela est dû à l'avantage qu'ils offrent, car ses derniers permettent de concevoir des dispositifs avec les propriétés physiques souhaitées.

La propriété physique $F(x, y)$ de ce type d'alliage est calculée par une interpolation linéaire des paramètres de ses composés binaires :

$$F_{ABCD}(x, y) = xyF_{AC} + (1-x)yF_{BC} + x(1-x)F_{AD} + (1-x)(1-y)F_{BD} \quad (\text{III-12})$$

Cet alliage quaternaire peut être aussi formé d'alliages ternaires et si les valeurs des ternaires sont disponibles, la propriété $F(x, y)$ aura cette expression :

$$F_{\text{alliage}}(x, y) = \frac{x(1-x)[(1-y)F_{ABD} + yF_{ABC}] + y(1-y)[xF_{ACD} + (1-x)F_{BCD}]}{x(1-x) + y(1-y)} \quad (\text{III-13})$$

III.5.1 Constante de réseau de l'alliage quadratique $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$

La constante du réseau est estimée à partir de la loi de Vegard [21]. Pour un système quaternaire de type $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ est donnée par

$$a_{alliage} = xy a_{AC} + (1-x)y a_{BC} + x(1-y) a_{AD} + (1-x)(1-y) a_{BD} \quad (\text{III-13})$$

Où a_{AC} , a_{AD} , a_{BC} et a_{BD} sont les constantes respectives du réseau des composés AC, BC, AD et BD.

III.5.2 Gaps d'énergies des alliages quadratiques $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$

Comme dans le cas des alliages ternaires, les gaps d'énergie des alliages quaternaires peuvent être calculés à partir de la moyenne des gaps d'énergie de leurs constituants. Akio Sasaki et all ont proposé un modèle pour calculer les gaps d'énergie pour les quaternaires en se basant sur la formule proposée par Thomson et Woolley appliquée aux ternaire [22].

$$E_{ABCD} = E_{ABD}y + E_{ABC}(1-y) - \frac{\alpha_{ABCD}}{\sqrt{(E_{ABD} + E_{ABC})/2}} y(1-y) \quad (\text{III-14})$$

Avec

$$E_{ABC} = E_{AC} + E_{BC}(1-x) - \frac{\alpha_{ABC}}{\sqrt{(E_{AC} + E_{BC})/2}} x(1-x) \quad (\text{III-15})$$

Et

$$E_{ABD} = E_{AD}x + E_{BD}(1-x) - \frac{\alpha_{ABD}}{\sqrt{(E_{AD} + E_{BD})/2}} x(1-x) \quad (\text{III-16})$$

Aussi

$$\alpha_{ABCD} = \alpha_{ACD}x + \alpha_{BCD}(1-x) \quad (\text{III-17})$$

Dans ces formules les E_{ijk} correspondent à l'énergie de la bande interdite et les α_{ijk} sont les paramètres d'affaiblissement du gap d'énergie. Les indices AB, ABC et ABCD représentent respectivement les composés binaires, les alliages ternaires et les alliages quaternaires [23].

Références bibliographiques

- [01] Refice, Fatima Zohra. Etude théorique des propriétés électroniques optiques et diélectriques des alliages semi-conducteurs. Diss. Université Mohamed Boudiaf, M'sila.
- [02] BERBER, Mohamed. Etude des nanostructures lasers à base de nitrures d'antimoniure GaNSb/AlGaInNSb. Diss. 2014.
- [03] BENYETTOU, SAMIA. Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs. Diss. Université Mohamed Khider-Biskra, 2016.
- [04] Monir, Mohammed El Amine. "Etude des Propriétés Physico-chimiques des Semi-conducteurs II-VI dopés par un Elément de Transition." (2016).
- [05] P. Kirièv, La physique des semi-conducteurs, Edition Mir, Moscow (1975).
- [06] Aymerich, F. "Pseudopotential band structure of Al_{1-x-y}Ga_xIn_yAs." Physical Review B 26.4 (1982): 1968.
- [07] H. Abid, Thèse de doctorat d'état, université de Sidi-Belabes, (1997).
- [08] A. Bechiri, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, 18-01 (2006).
- [09] S. J. Lee, T. S. Kown, K. Nahm and C. K. K. Kim, J. Phys. Condens. Matter. 2 3253 (1995).
- [10] Bouarissa, N. "Energy gaps and refractive indices of Al_xGa_{1-x}As." Materials chemistry and physics 72.3 (2001): 387-394.
- [11] Bernard, James E., and Alex Zunger. "Electronic structure of ZnS, ZnSe, ZnTe, and their pseudobinary alloys." Physical Review B 36.6 (1987): 3199.
- [12] Winkler, Bjoern, Peter Blaha, and Karlheinz Schwarz. "Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite." American Mineralogist 81.5-6: 545-549 (1996).
- [13] LABIDI, Malika. Etude des propriétés structurales, électroniques des quaternaires. Diss. BADJI MOKHTAR UNIVERSITY, 2011.
- [14] Van Vechten, J. A., and T. K. Bergstresser. "Electronic structures of semiconductor alloys." Physical Review B 1.8: 3351 (1970).
- [15] Kohler, Bernd, et al. "Frustrated H-induced instability of Mo (110)." Physical review letters 74.8: 1387 (1995).
- [16] MEKKI, Lakhdar. "Université Mohamed Boudiaf-M'sila." Diss. Université de M'sila (2019).

- [17] Hill, R. "Energy-gap variations in semiconductor alloys." *Journal of Physics C: Solid State Physics* 7.3: 521 (1974).
- [18] N. HACHEMI, Thèse de magister, Université Abou-Bakr Belkaïd-Tlemcen (2014).
- [19] Baldereschi, A., and K. Maschke. "Solid Stat. Commun. 16, 99 (1975); A. Zunger and JE Jaffe." *Phys. Rev. Lett* 51: 662 (1983).
- [20] Ravindra, N. M., Preethi Ganapathy, and Jinsoo Choi. "Energy gap–refractive index relations in semiconductors–An overview." *Infrared physics & technology* 50.1: 21-29 (2007).
- [21] Vegard, Lars. "Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome." *Zeitschrift für Physik* 5.1: 17-26 (1921).
- [22] B. Abderrachid, these de doctorat, Université Frères Mentouri – Constantine, (2006).
- [23] HENNI, DJAHIDA. Les constantes élastiques et les propriétés mécaniques liées des alliages ternaires semi-conducteurs CdS x Te $1-x$. Diss. UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA, (2020).

Chapitre IV

IV.1 Introduction

Cette partie de travail s'intéresse à la prédiction des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage $Ga_{1-x}Co_xP$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.75, \text{ et } 1$). Le calcul de ces propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. De ce fait, on a basé nos calculs sur la théorie de fonction d'onde détaillée dans le chapitre II.

IV.2 Détails de calculs

Les calculs des différentes propriétés des alliages $Ga_{1-x}Co_xP$ ($x = 0, 0,125, 0,25, 0,75 \text{ et } 1$) à l'équilibre ont été effectués en utilisant la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées avec les orbitales locales (FP-LAPW+lo) [1,3] qui est implémenté dans le code WIEN2k [4]. Le potentiel d'échange et de corrélation est défini dans cette prédiction dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [5] GGA-PBE + U[6] (U est le terme de Hubbard pour traiter correctement les électrons "d" délocalisés) est appliqué dans cette étude pour étudier et comparer les propriétés électroniques et magnétiques de ces composés; l'optimisation du paramètre U est déterminée en fonction de la valeur du moment magnétique total entier de l'alliage $Ga_{0.75}Co_{0.25}P$, où l'on trouve environ $U_{Opt} = 4 \text{ eV}$ (voir. Figure IV.1). Pour le développement de la base FP-LAPW + lo, nous avons choisi les rayons des sphères muffin-tin pour les atomes de Ga, Co et P comme 2,28, 2,28 et 1,86 a.u (unité atomique), respectivement. D'après les figures (VI.2 et VI.3) qui représente la variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points-k sélectionnés dans la première zone de Brillouin et l'énergie totale en fonction du produit de $R_{mt} * K_{max}$ en utilisant la constante de réseau expérimentale $a = 5.451 \text{ \AA}$ comme paramètre de départ, le paramètre $R_{mt} * K_{max}$ qui contrôle la taille de l'ensemble de base dans le calcul est égale à 8 et les K-points

égale à 1000. Le plus grand moment angulaire dans les sphères atomiques muffin-tin est aussi un paramètre qui décrit l'expansion de la fonction d'onde, il a été pris pour être $l_{Max} = 10$, alors que le vecteur maximal de l'expansion de Fourier pour la densité de charge va jusqu'à $G_{Max} = 12 (Ry)^{1/2}$. Les intégrations dans la zone de Brillouin irréductible (ZB) ont été développées sur un maillage de $11 \times 11 \times 11$ qui a donné 56 k-points. Les états Ga ($3d^{10}4s^2 4p^1$), Co ($3d^74s^2$), et P ($3s^23p^3$) ont été identifiés dans cette approche comme des électrons de valence de plus, le processus d'itérations auto-consistantes a été répété jusqu'à ce que la différence d'énergie soit inférieure à 10^{-4} Ry pour la convergence des calculs.

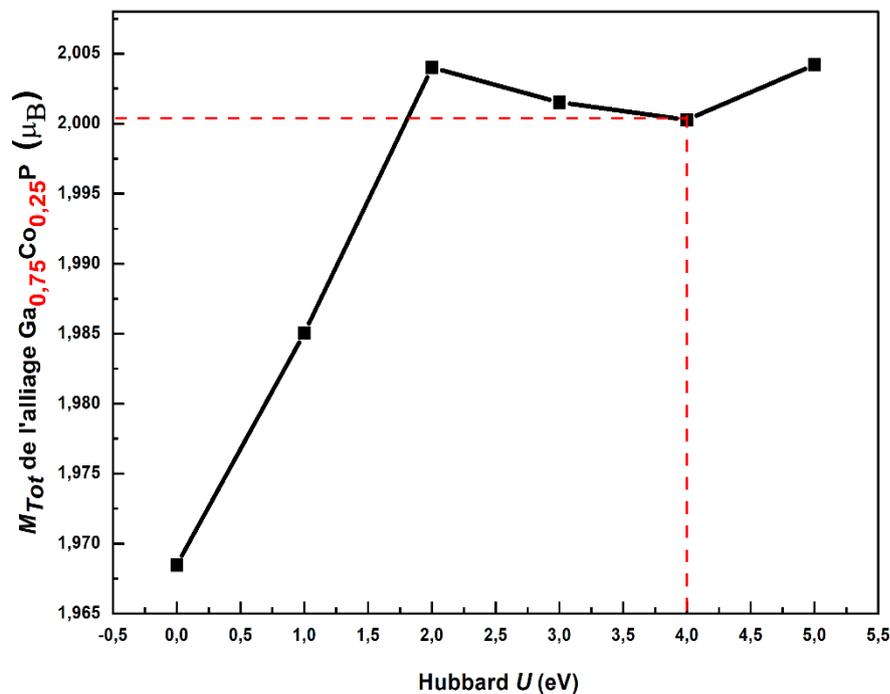


Figure.IV 1 L'optimisation de la corrélation U-Hubbard en fonction du moment magnétique total du composé $Ga_{0.75}Co_{0.25}P$ zincblende

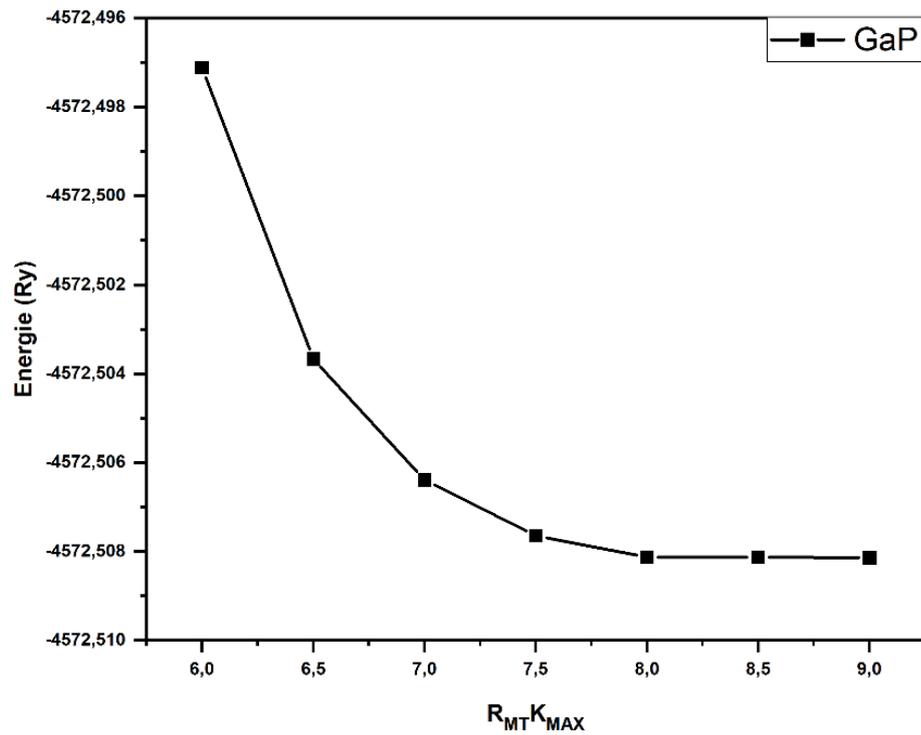


Figure.IV 2 La stabilité de l'énergie totale en fonction du paramètre $R_{MT}K_{MAX}$.

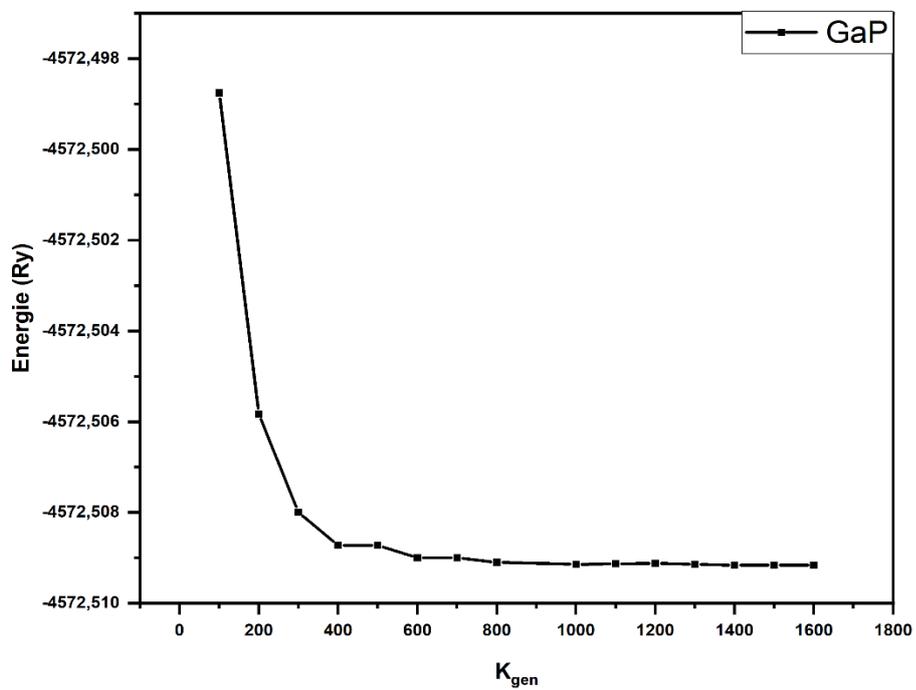


Figure.IV 3 La stabilité de l'énergie totale en fonction du paramètre K_{gen} .

IV.3 Structure cristalline

Le composé GaP se développe dans une structure Zinc-Blende (B3) avec un groupe d'espace $F4-3m$ (n° 216), les ions Ga et P, sont situés aux positions de Wyckoff $(0, 0, 0)$ et $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ respectivement. Selon le système $Ga_{1-x}Co_xP$, les atomes de Co remplacent les atomes de Ga à sommet et au centre de la face pour $x = 0,25$ et $0,75$, respectivement ; les alliages sont formés en structure B3 avec espace de groupe $P\bar{4}3m$ (no. 215) [7,8]. Pour $x = 0,125$, nous préparons $1 \times 1 \times 2$ supercellules ayant 16 atomes sous l'espace de groupe tétragonal $P4-2m$ (n° 111), puis nous remplaçons l'un des atomes de Ga par un atome de Co, la structure cristalline résultante de l'alliage devient un type tétragonal $Ga_7Co_1P_8$ [9]. Les structures cristallines de tous ces composés GaP, $Ga_{0.875}Co_{0.125}P$, $Ga_{0.75}Co_{0.25}P$, $Ga_{0.25}Co_{0.75}P$ et CoP sont présentées sur la Figure VI.4.

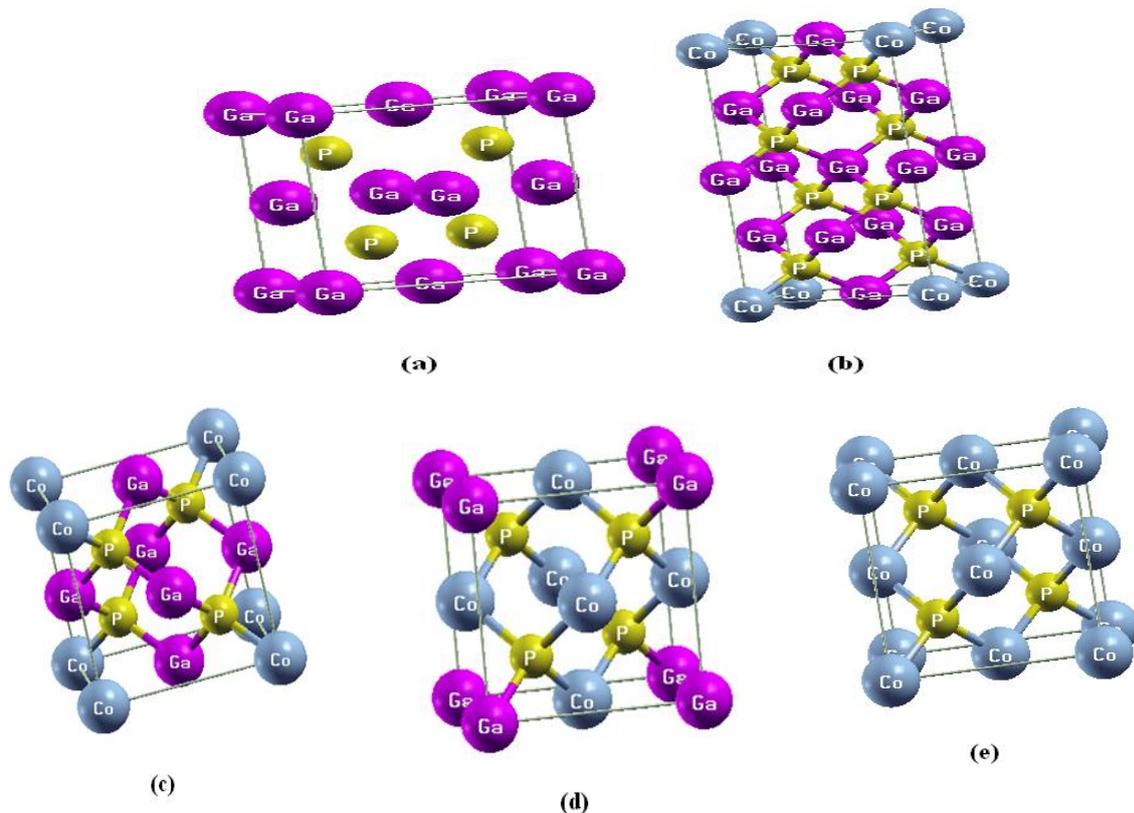


Figure.IV 4 Les structures cristallines des composés (a) GaP, (b) $Ga_{0.875}Co_{0.125}P$, (c) $Ga_{0.75}Co_{0.25}P$, (d) $Ga_{0.25}Co_{0.75}P$ et (e) CoP

IV.4 Propriétés structurales

Les courbes de l'énergie totale en fonction de la constante de réseau pour les alliages $Ga_{1-x}Co_xP$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.75$ et 1) ont été ajustées selon l'équation d'état (EOS) empirique de Birch-Murnaghan [10,11] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (IV-1)$$

$E(V)$ représente l'énergie de l'état fondamental prise dans le volume V de la cellule unitaire, V_0 est le volume de la cellule unitaire correspond à la pression nulle, et B_0 et B'_0 représentent le module de compressibilité et sa première dérivée par rapport à la pression, respectivement.

Dans notre étude, nous avons effectué la minimisation de l'énergie totale pour chaque alliage à différentes phases paramagnétiques (NM), antiferromagnétiques (AFM) et ferromagnétique (FM). Les courbes obtenues pour tous les composés (alliages $Ga_{1-x}Co_xP$) sont présentées dans la Figure.IV.5.

Les valeurs de leurs paramètres de réseau d'équilibre calculés, tels que les constantes de réseau (a_0 et c_0), le module compressibilité (B_0) et sa première dérivée par rapport à la pression (B'_0), sont indiqués dans le tableau IV.1. Après le processus d'optimisation, la phase FM pour les alliages $Ga_{1-x}Co_xP$ ($x = 0.125, 0.25, 0.75$ et 1) s'avère être la plus stable en énergie par rapport aux phases PM et AFM ; confirmant que la phase FM est l'état fondamental favorable pour les alliages étudiés.

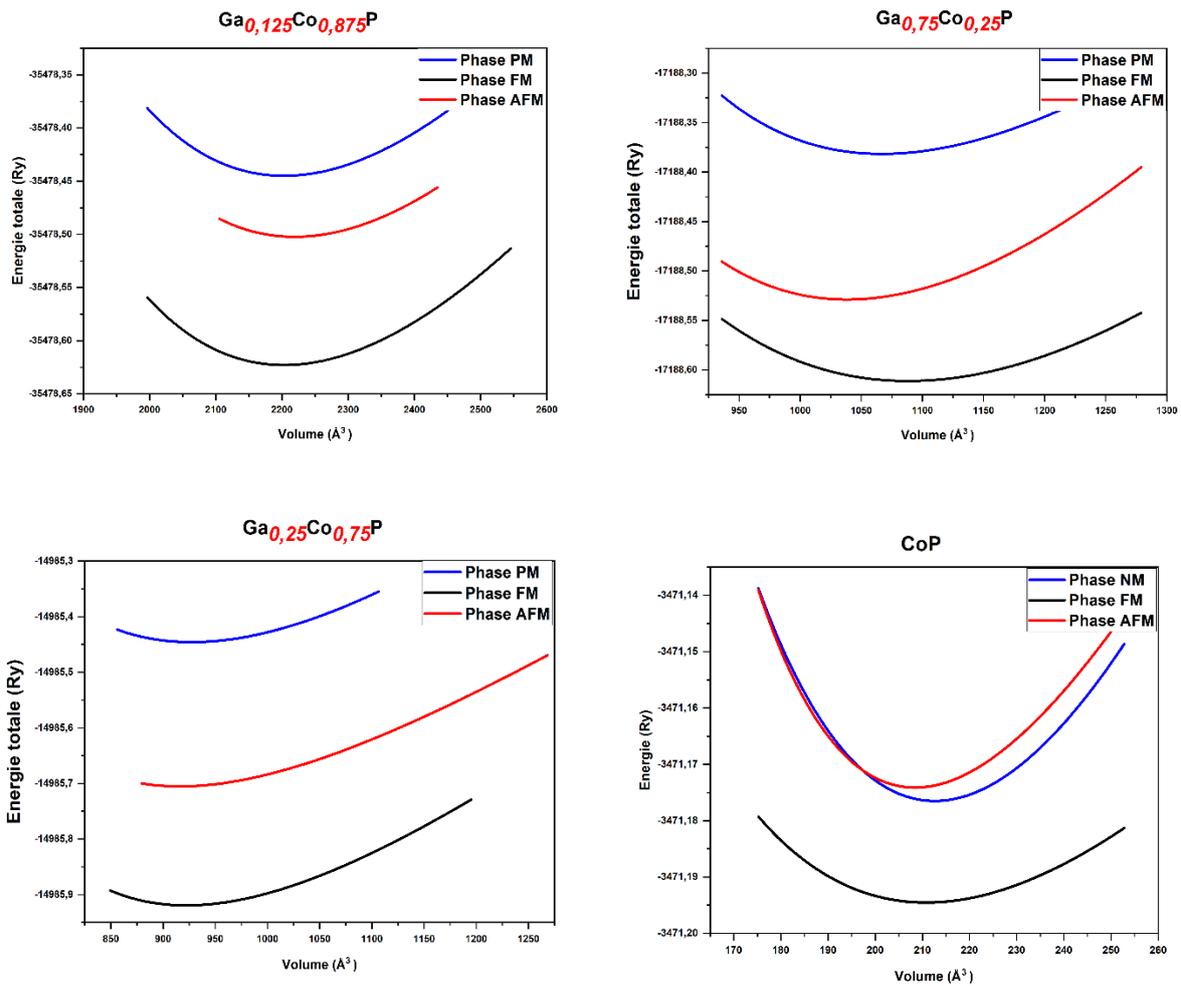


Figure.IV 5 Variation de l'énergie totale optimisée en fonction du volume de Zinc-Blende $Ga_{1-x}Co_xP$ à (a) $x = 0.125$, (b) $x = 0.25$, (c) $x = 0.75$ et (d) $x = 1$.

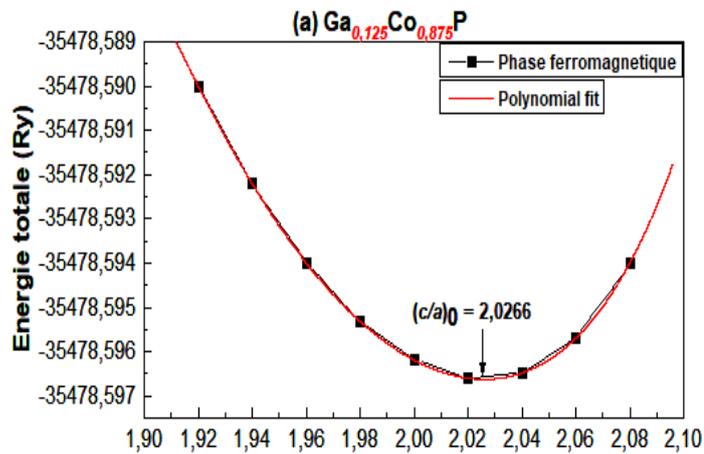


Figure.IV 6 le rapport c/a est optimisé dans la configuration FM stable

Tableau IV. 1 Les paramètres structuraux calculés dans la configuration FM par l'application de potentiel GGA-PBE des alliages $Ga_{1-x}Co_xP$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1).

Composition	Paramètre du réseau a_0 (Å)			Module de compressibilité B (GPa)			B'		
	Nos calculs	Autres calculs	Exp	Nos calculs	Autres calculs	Exp	Nos calculs	Autres calculs	Exp
0.00	5.519	5.448 ^c	5.451 ^a	76.898	85.50 ^c	88.00 ^b	4.612	4.30 ^f	--
						87.00 ^d			
						88.18 ^e			
0.125	5.146	--	--	79.387	--	--	4.823	--	--
	$C_0=10.421$	--	--						
0.25	5.439	--	--	78.641	--	--	4.821	--	--
0.75	5.160	--	--	104.572	--	--	4.299	--	--
1.00	5.013	--	--	133.04	--	--	2.649	--	--

^aRef. [12], ^bRef. [13], ^cRef. [14], ^dRef. [15], ^eRef. [16], and ^fRef. [17].

Dans la supercellule $Ga_{0.875}Co_{0.125}P$ ($1 \times 1 \times 2$), le rapport c/a est optimisé dans la configuration FM stable en ajustant l'énergie totale en fonction des valeurs c/a . Il est déterminé à environ 2,025 (voir Figure IV.6(a)). Les paramètres de réseau calculés (a_0 , B_0 et B') pour le composé GaP sont en bon accord avec les données expérimentales correspondantes ; les erreurs sont surestimées pour la constante de réseau d'environ + 1,25 %. Et sous-estimées pour le module compressibilité d'environ - 12,62 %. Dans le cas des composés $Ga_{1-x}Co_xP$ ($x = 0.125, 0.25, 0.75$ et 1), aucune donnée

expérimentale ou valeur théorique n'est rapportée dans la littérature pour leurs paramètres de réseau ; donc, nos résultats seront utiles pour d'autres travaux liés aux semi-conducteurs III-V dopés au TM (Métal de Transition). En outre, nous observons que la constante de réseau diminue en fonction de la concentration x , tandis que le module de compressibilité augmente ; Nous pouvons donc prouver que le processus de dopage au Co Sur le GaP hôte améliore la dureté de l'alliage formé.

IV.4.1 L'énergie de formation

La détermination de l'énergie de formation (E_f) sert de plus en plus à affirmer la stabilité thermodynamique à température nulle et à analyser la stabilité d'alliage des composés [18,19]. L'énergie de formation est défini comme un quantum d'énergie nécessaire qui dissocie les liaisons entre les atomes qui forment le solide ; elle est calculée comme la différence entre l'énergie totale du composé (E_0) et la somme de toutes les énergies individuelles des atomes qui constituent le composé, où toutes les énergies des atomes individuels sont prises à leur phase structurale stable. E_f des alliages $Ga_{1-x}Co_xP$ à $x= 0.125, 0.25, 0.75$ et 1 . Les valeurs obtenues du paramètre E_f permettent d'analyser la stabilité de tous les alliages considérés. Par conséquent, le signe négatif de E_f montre l'existence de liaisons robustes entre les atomes et leur caractère favorable permettant la stabilité du cristal [20,21]. Elle est estimée en soustrayant la somme de toutes les énergies des atomes individuels constitués dans leur structure stable, de l'énergie totale (E_0) du composé. L'énergie de formation est évaluée pour chaque composé en utilisant les relations suivantes :

$$E_f(Ga_{0.875}Co_{0.125}P) = E_0 - (7E_{Ga} + E_{Co} + 8E_P) \quad (IV-2)$$

$$E_f(Ga_{0.75}Co_{0.25}P) = E_0 - (3E_{Ga} + E_{Co} + 4E_P) \quad (IV-3)$$

$$E_f(Ga_{0.25}Co_{0.75}P) = E_0 - (E_{Ga} + 3E_{Co} + 4E_P) \quad (IV-4)$$

$$E_f(CoP) = E_0 - (4E_{Co} + 4E_P) \quad (IV-5)$$

Les résultats calculés de l'énergie totale (E_0) des composés, des énergies individuelles des atomes constituants et de l'énergie de formation E_f sont présentés dans le tableau IV. 2. Les valeurs négatives obtenues de E_f démontrent que tous les alliages $Ga_{1-x}Co_xP$ sont thermodynamiquement stables.

Tableau IV. 2 l'énergie totale calculée (E_0) des alliages $Ga_{1-x}Co_xP$ ($x = 0.125, 0.25, 0.75$ et 1) dans la phase ferromagnétique (FM), énergies individuelles de Ga, Co et P et énergie de formation (E_f) de ces alliages en unité Ry.

Composé	E_0	E_{Ga}	E_{Co}	E_P	E_f
Ga_{0,875}Co_{0,125}P	-35478.6229	-3888.056629	-2786.532534	-683.943065	-4.149429
Ga_{0,75}Co_{0,25}P	-17188.60900	-3888.056629	-2786.532534	-683.943065	-2.484027
Ga_{0,25}Co_{0,75}P	-14985.9105	-3888.056634	-2786.532529	-683.943063	-2.134324
CoP	-3475.17645	-	-2786.532535	-683.943060	-4.700855

IV.5 Propriétés électroniques :

IV.5.1 Structure de bandes d'énergie

Les structures de bandes électroniques polarisées en spin des composés $Ga_{1-x}Co_xP$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.75$ et 1) que nous avons étudiés ont été effectuées par rapport aux paramètres de réseau d'équilibre de configuration ferromagnétique, les calculs sont effectués en utilisant les paramétrisations GGA-PBE et GGA-PBE + U, le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (BZ). La

structure électronique des matériaux donne plus de détails sur leur utilisation potentielle dans différents domaines tels que l'électronique, l'optoélectronique, la spintronique, etc. Les structures de bandes électroniques polarisées en spin et la densité d'états totale (TDOS) de GaP, $Ga_{0.875}Co_{0.125}P$, $Ga_{0.75}Co_{0.25}P$, $Ga_{0.25}Co_{0.75}P$, et CoP des alliages de Zinc-Blende sont présentés dans les figures IV.7, IV.8, IV.9, IV.10 respectivement, où ils sont représentés dans des alignements de spin majoritaire (spin-up) et de spin minoritaire (spin-down). Autour du niveau de Fermi (E_F), nous remarquons qu'il existe un fractionnement d'échange substantielle entre les états de spin majoritaires (Up) et minoritaires (Down). D'après les résultats obtenus par GGA-PBE (voir les figures IV.7(a), IV.8(a), IV.9(a), IV.10(a)), on peut noter que : l'alliage $Ga_{0.875}Co_{0.125}P$ à l'équilibre montre sa propriété demi-métallique parce que les états de spin majoritaires (spin-up) ont un comportement métallique, tandis que les états de spin minoritaire (spin down) ont une nature semi-conductrice (E_F est situé dans la bande interdite). les alliages $Ga_{0.75}Co_{0.25}P$, $Ga_{0.25}Co_{0.75}P$ et CoP à l'équilibre sont des métaux en raison de leur structure électronique qui présente un comportement métallique dans les deux cas. Leur structure électronique qui présente le comportement métallique à la fois dans les composantes de spin majoritaire et minoritaire. Les calculs GGA-PBE + U prouvent que tous les alliages $Ga_{0.875}Co_{0.125}P$, $Ga_{0.75}Co_{0.25}P$, $Ga_{0.25}Co_{0.75}P$, et l'alliage CoP sont classés comme des demi-métaux complets (comportement métallique dans la direction du spin up et caractère semi-conducteur dans le sens du spin down). Les résultats de la GGA+U sont plus améliorés en comparaison avec ceux de la GGA, cela est généralement dû à la répulsion de coulomb U qui influe sur les états 3d de l'atome Co. Le gap demi-métallique (E_{HM}) est défini comme le minimum entre l'énergie basse des spins majoritaires et minoritaires de la bande de conduction vis-à-vis du niveau de Fermi et la valeur absolue de l'énergie hausse des spins majoritaires et minoritaires de la bande de valence [22,23] de tous les alliages demi-métalliques parfaits correspondant

aux schémas GGA-PBE et GGA-PBE + U sont indiquées dans le tableau IV.3. En outre, les valeurs E_{HM} de l'approximation GGA-PBE + U sont plus améliorées en raison de l'effet de la corrélation U-Hubbard sur les états 3d-Co.

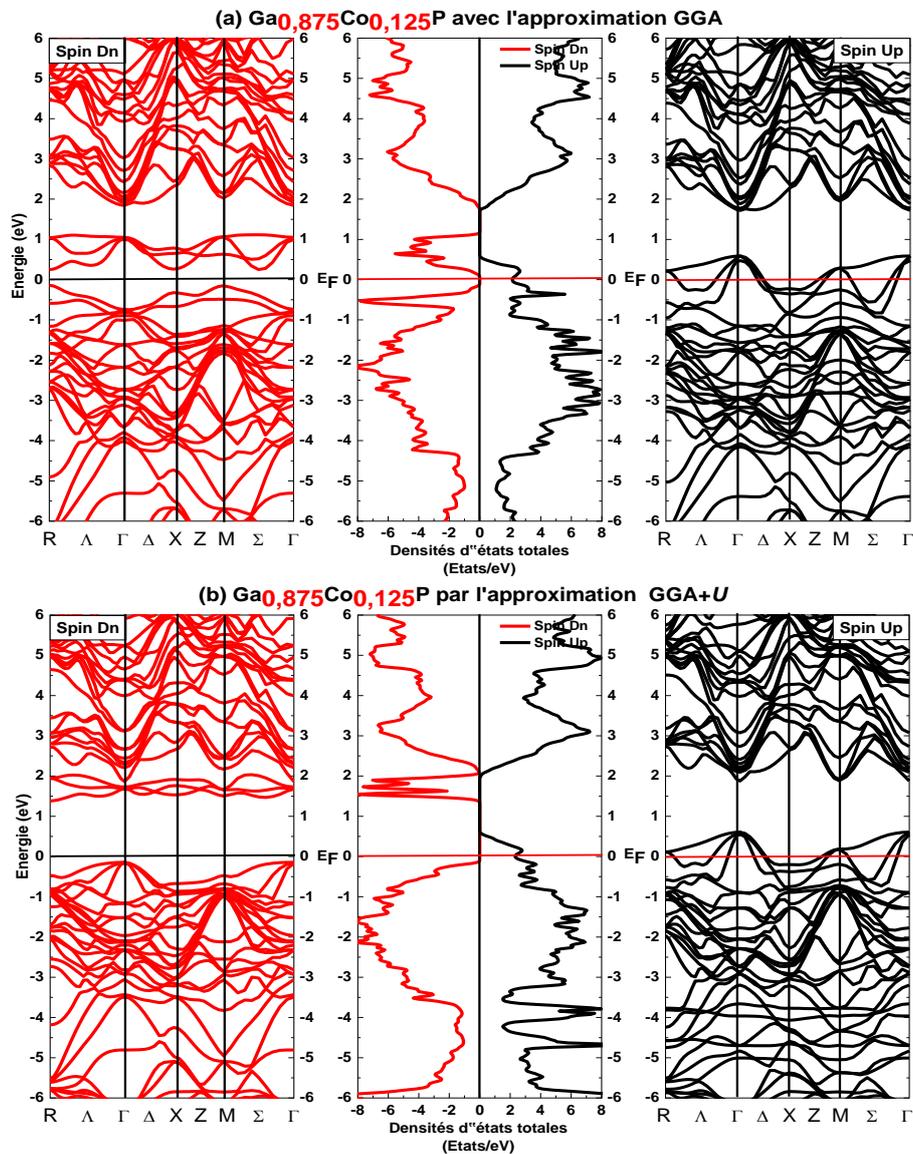


Figure.IV 7 Structure de bande électronique et densité d'états totale (TDOS) de l'alliage $Ga_{0.875}Co_{0.125}P$ obtenues par les approximations GGA-PBE et GGA-PBE +U.

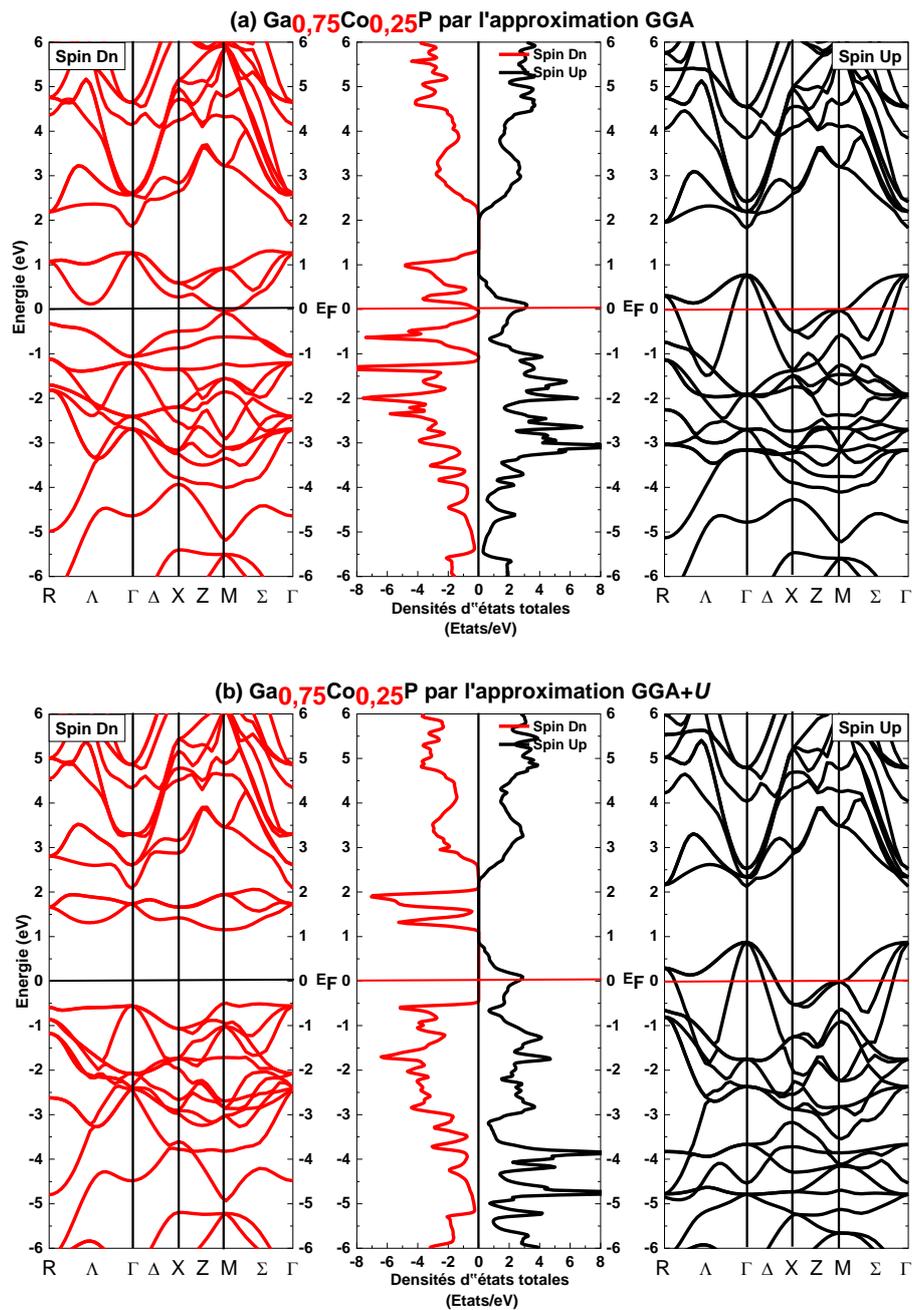


Figure.IV 8 Structure de bande électronique et densité d'états totale (TDOS) de l'alliage $Ga_{0,75}Co_{0,25}P$ obtenues par les approximations GGA-PBE et GGA-PBE +U.

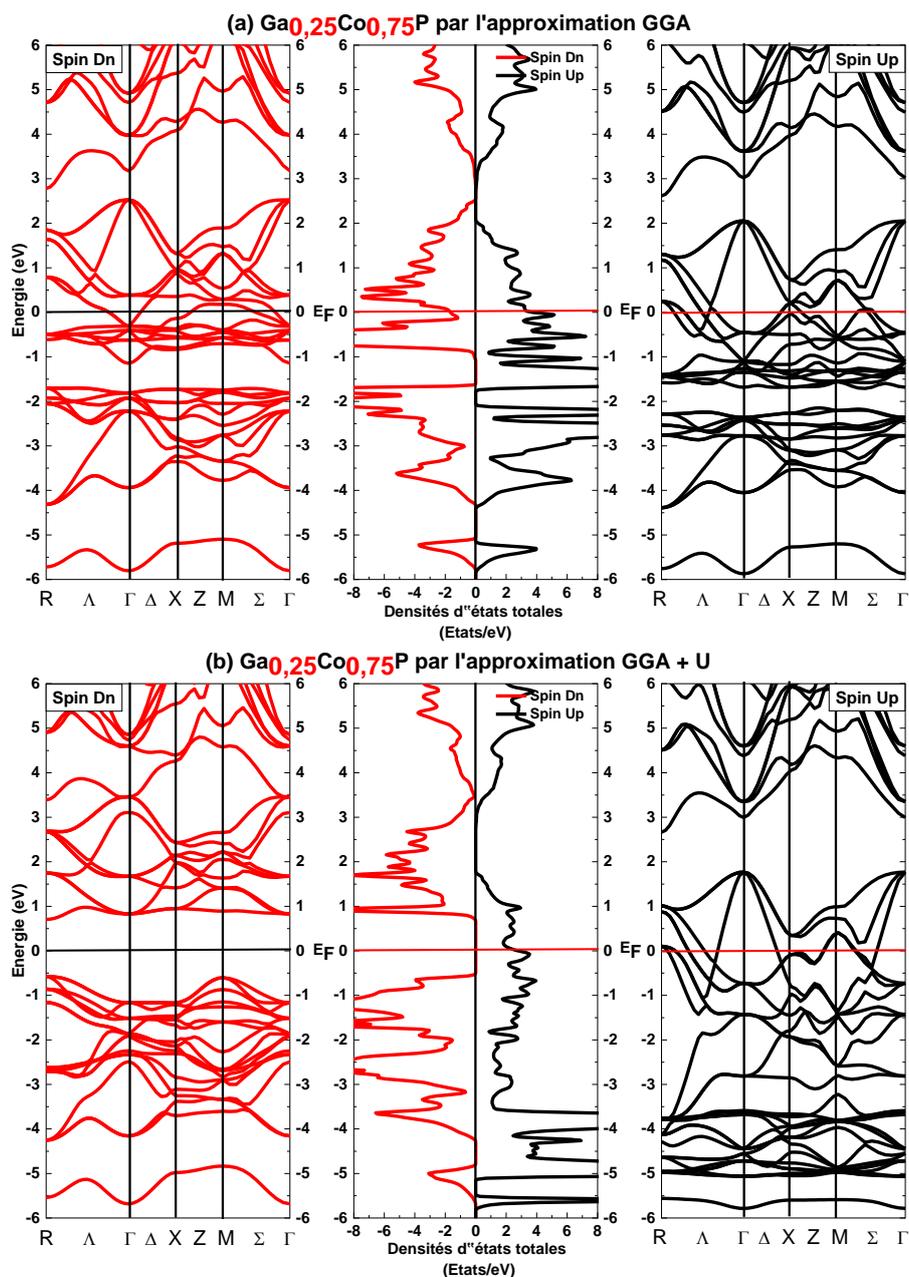


Figure.IV 9 Structure de bande électronique et densité d'états totale (TDOS) de l'alliage $Ga_{0,25}Co_{0,75}P$ obtenues par les approximations GGA-PBE et GGA-PBE +U.

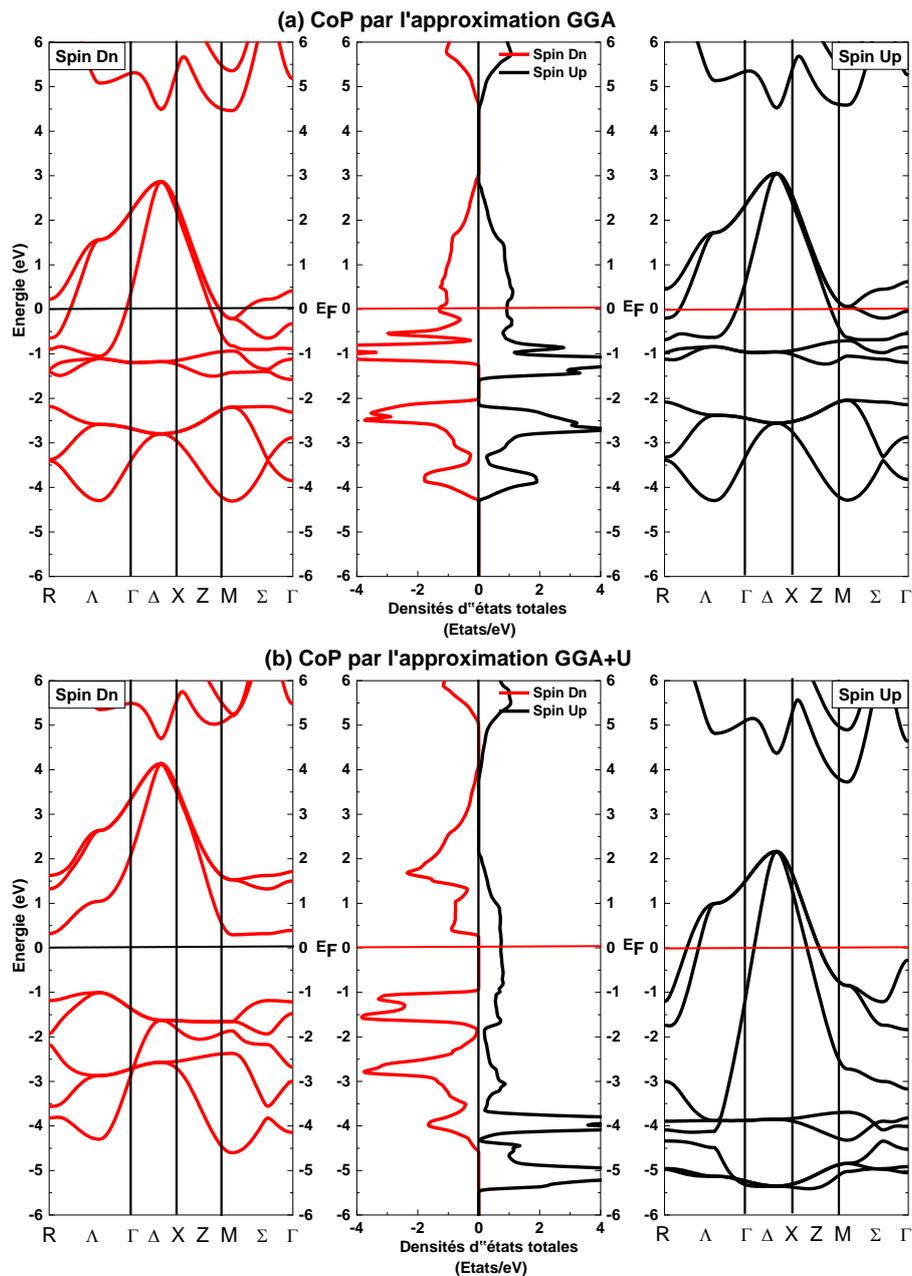


Figure.IV 10 Structure de bande électronique et densité d'états totale (TDOS) de l'alliage zinc blende CoP obtenues par les approximations GGA-PBE et GGA-PBE +U.

La polarisation de spin des électrons (P) est un paramètre qui évalue la polarisation des états de la densité électronique au niveau de Fermi (E_F), il est déterminé selon l'expression suivante [24].

$$P(\%) = \frac{\rho \uparrow (E_f) - \rho \downarrow (E_f)}{\rho \uparrow (E_f) + \rho \downarrow (E_f)} \times 100 \quad (IV-6)$$

$\rho \uparrow (E_f)$ et $\rho \downarrow (E_f)$ sont notés comme des densités de spin-up et de spin-down à E_f , respectivement. La caractéristique de polarisation de spin à 100% apparaît dans les matériaux lorsqu'une densité d'états ($\rho \uparrow (E_f)$ ou $\rho \downarrow (E_f)$) devrait être égale à zéro, ce qui conduit à une polarisation de spin complète à E_f . Les densités $\rho \uparrow (E_f)$ et $\rho \downarrow (E_f)$ calculées, ainsi que le paramètre P (%) sont indiqués dans le tableau IV.3. La polarisation de spin complète à E_f est observée dans les composés $Ga_{0.875}Co_{0.125}P$, $Ga_{0.75}Co_{0.25}P$, $Ga_{0.25}Co_{0.75}P$ et CoP à l'équilibre avec P (%) égal à 100 % (voir tableau IV.3), ce qui confirme leur nature demi-métallique.

Tableau IV. 3 Calcul les valeurs de demi-métal gap E_{HM} (eV) et le gap E_g (eV), des densités de décomposition de spin $\rho \uparrow (E_f)$ et $\rho \downarrow (E_f)$, du pourcentage de polarisation de spin P (%) dans les composés $Ga_{1-x}Co_xP$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.75$ et 1), par l'approximations GGA-PBE et (GGA-PBE + U).

Alliage	E_g (eV)			E_{HM} (eV)			$\rho \uparrow$ (E_f)	$\rho \downarrow$ (E_f)	P (%)
	Nos calculs	Autres calculs	Exp	Nos calculs	Autres calculs	Exp	Nos calculs	Nos calculs	Nos calculs
GaP	1.65	1.71 ^a	2.35 ^a	--	--	--	--	--	--
		1.59 ^a							
		1.98 ^a							
		2.47 ^a							
$Ga_{0.875}Co_{0.125}P$	0.109	--	--	0.045	--	--	2.142	0	100
	(1.415)			(0.088)			(2.331)	(0)	(100)
$Ga_{0.75}Co_{0.25}P$	--	--	--	--	--	--	2.844	0.097	--
	(1.524)			(0.422)			(2.514)	(0)	(100)
$Ga_{0.25}Co_{0.75}P$	--	--	--	--	--	--	3.712	1.664	--
	(1.143)			(0.508)			(2.673)	(0)	(100)
CoP	--	--	--	--	--	--	0.925	1.281	--
	(1.170)			(0.235)			(0.729)	(0)	(100)

^aRef. [12].

IV.5.2 La densité d'états électronique

La structure électronique des matériaux est de plus en plus étudiée en analysant leurs densités d'états partielles (PDOS). Les courbes PDOS projetées des alliages $Ga_{1-x}Co_xP$ ($x = 0.125, 0.25, 0.75$ et 1) à l'équilibre sont réalisées dans les cadres de le GGA et le GGA + U sont représentées dans les Figures. IV.10, IV.11, IV.12, IV.13, respectivement. Le processus d'échange de fission est repéré dans la région intéressée autour du niveau de Fermi (entre -7 et 6 eV). Les analyses des résultats de GGA + U révèlent que : les bandes d'énergie de spin-up et de spin-down de tous les composés $Ga_{0.875}Co_{0.125}P$, $Ga_{0.75}Co_{0.25}P$, $Ga_{0.25}Co_{0.75}P$ et Co_1P proviennent principalement des états $3d-Co$ et $3p-P$, où les états $3d-Co$ d'orientation spin-up couvrent la partie la plus basse du niveau de Fermi (environ entre -6 eV et E_F), tandis que les états $3d-Co$ de spin-down sont situés à la fois dans les parties supérieure et inférieure du niveau de Fermi (E_f) et les états $3p-P$ appartiennent aux plages d'énergie de -6.24 à $0,46$ eV, $-6,46$ à $0,78$ eV, $-5,22$ à $1,24$ eV, et $-5,43$ à $1,45$ eV pour $Ga_{0.875}Co_{0.125}P$, $Ga_{0.75}Co_{0.25}P$, $Ga_{0.25}Co_{0.75}P$, et les alliages CoP , respectivement ; les états $4p-Ga$ des deux cas de spin-up et de spin-down contribuent à la formation de bandes d'énergie des alliages $Ga_{0.875}Co_{0.125}P$, $Ga_{0.75}Co_{0.25}P$ et $Ga_{0.25}Co_{0.75}P$ qui sont situés dans la région d'énergie de $-5,73$ à $-0,15$ eV, $-6,53$ à $0,60$ eV, et $-5,29$ à $-0,50$ eV, respectivement. De plus, l'hybridation entre les états $3d-Co$ et $3p-P$ est fortement remarquée dans les composés étudiés ($Ga_{0.875}Co_{0.125}P$, $Ga_{0.75}Co_{0.25}P$, $Ga_{0.25}Co_{0.75}P$, et CoP).

Dans la théorie du champ cristallin [25], les atomes de P forment un site tétragonal qui divise les états $3d-Co$ en états eg doublement dégénérés et en états $t2g$ triplement dégénérés ; en général, les niveaux d'énergie des états $t2g$ sont plus élevés que ceux des états eg [26]. Après le processus de GaP dopé au Co , trois des neuf électrons de valence de l'atome de cobalt (Co) remplacent les trois électrons de

valence correspondants de l'atome de gallium (Ga) ; Par conséquent, les états eg des cas de spin majoritaire et minoritaire deviennent des orbitales entièrement remplies avec quatre des six électrons de valence restants de l'atome de Co dans différentes régions d'énergie qui sont absolument inférieures au niveau de Fermi (voir les figures IV.11(b)-IV.14(b)). Ce qui conduit à deux électrons restants qui occupent les états $t2g$ à spin majoritaire. Sur la base du processus de semi-conducteur Zinc-Blende dopé TM, les états $3d-Co$ affectent la structure électronique du semi-conducteur en produisant des énergies de séparation par échange de spin $\Delta_x(d)$ qui est estimée comme un écart d'énergie entre les composantes de spin-up et de spin-down [27]. L'énergie $\Delta_x(d)$ est formulée dans l'expression suivante [27] : l'énergie de séparation d'échange de spin des états 3d des métaux de transition $\Delta_x(d)$

$$\Delta_x(d) = E_d(\downarrow) - E_d(\uparrow) \quad (IV-7)$$

$E_d(\downarrow)$ et $E_d(\uparrow)$ désignent l'énergie de pic la plus élevée des orientations spin-down et spin-up correspondantes, respectivement. Les valeurs $\Delta_x(d)$ calculées de tous les alliages $Ga_{1-x}Co_xP$ ($x = 0.125, 0.25, 0.75$ et 1) dans les cadres GGA et GGA+U sont enregistrées dans le Tableau IV.4.

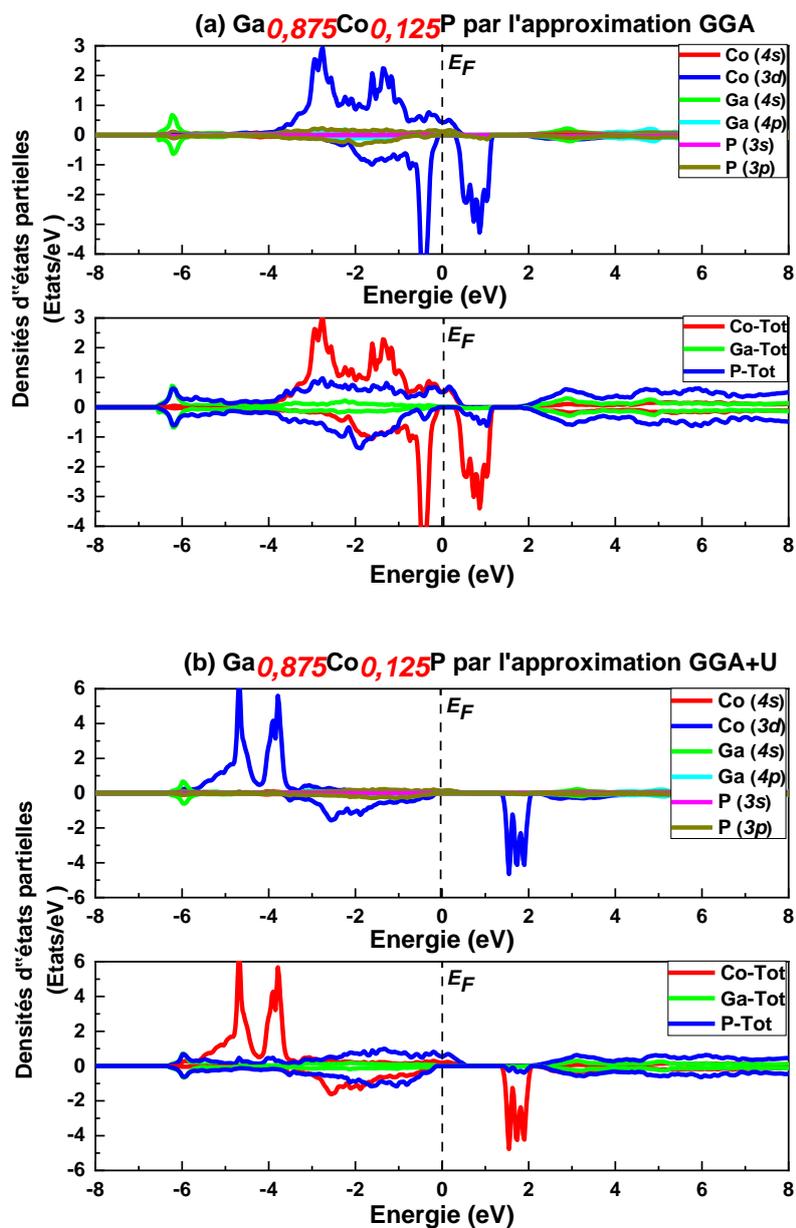


Figure.IV 11 Densités d'états partielles de $Ga_{0.875}Co_{0.125}P$ obtenues par les approximations GGA-PBE et GGA-PBE+U.

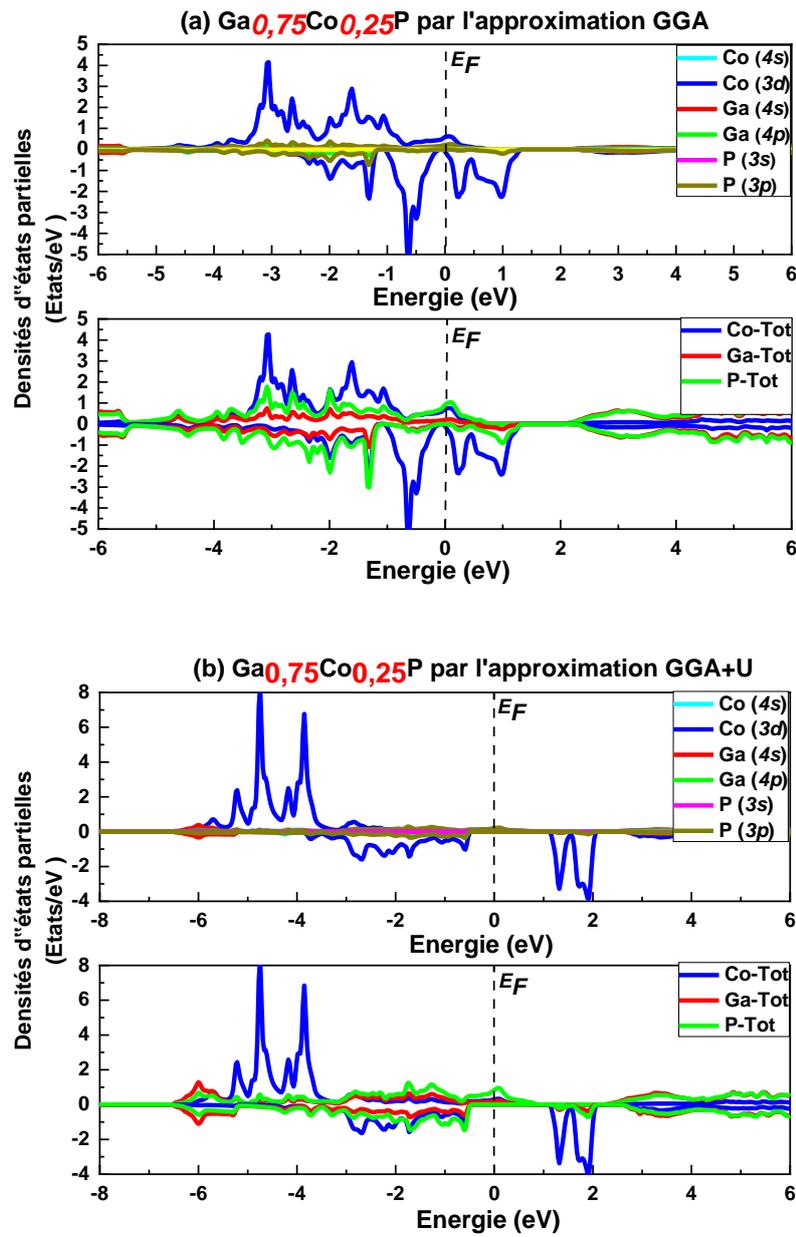


Figure.IV 12 Densités d'états partielles de $Ga_{0.75}Co_{0.25}P$ obtenues par les approximations GGA-PBE et GGA-PBE+U.

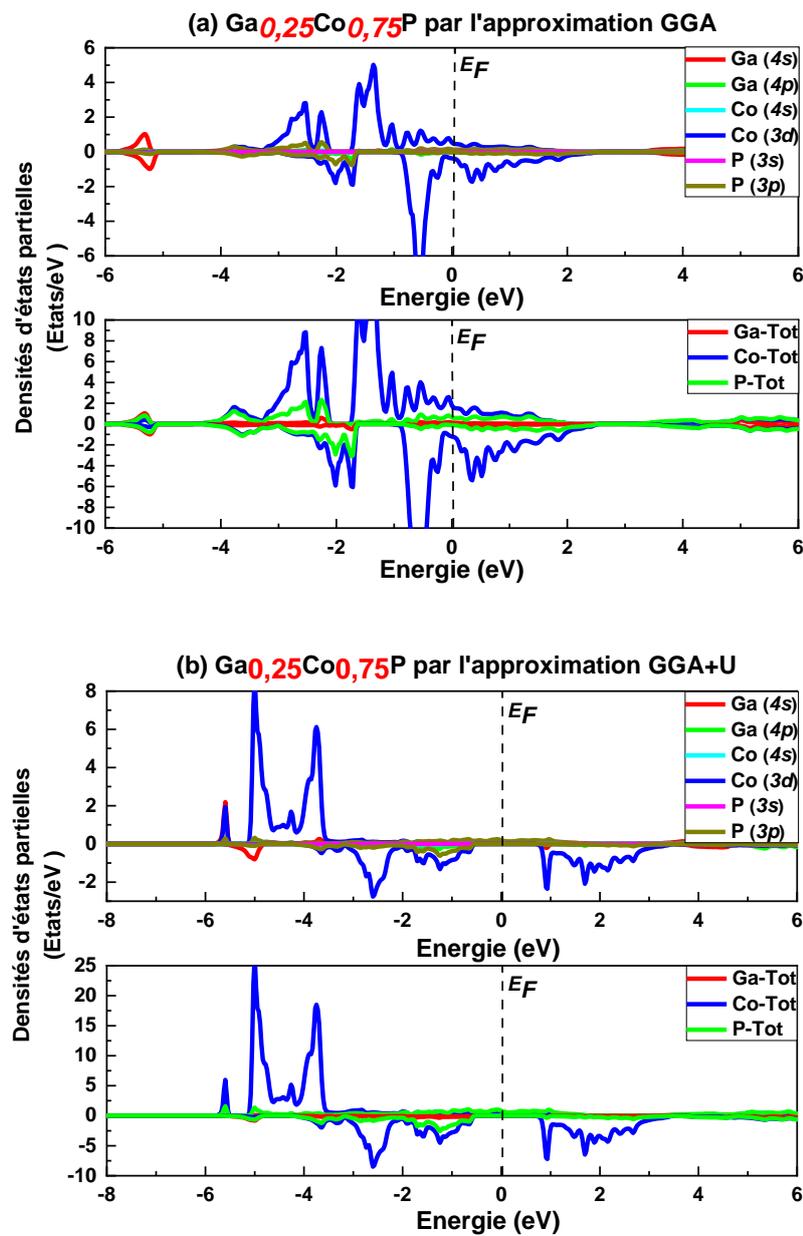


Figure.IV 13 Densités d'états partielles de $Ga_{0.25}Co_{0.75}P$ obtenues par les approximations GGA-PBE et GGA-PBE+U.

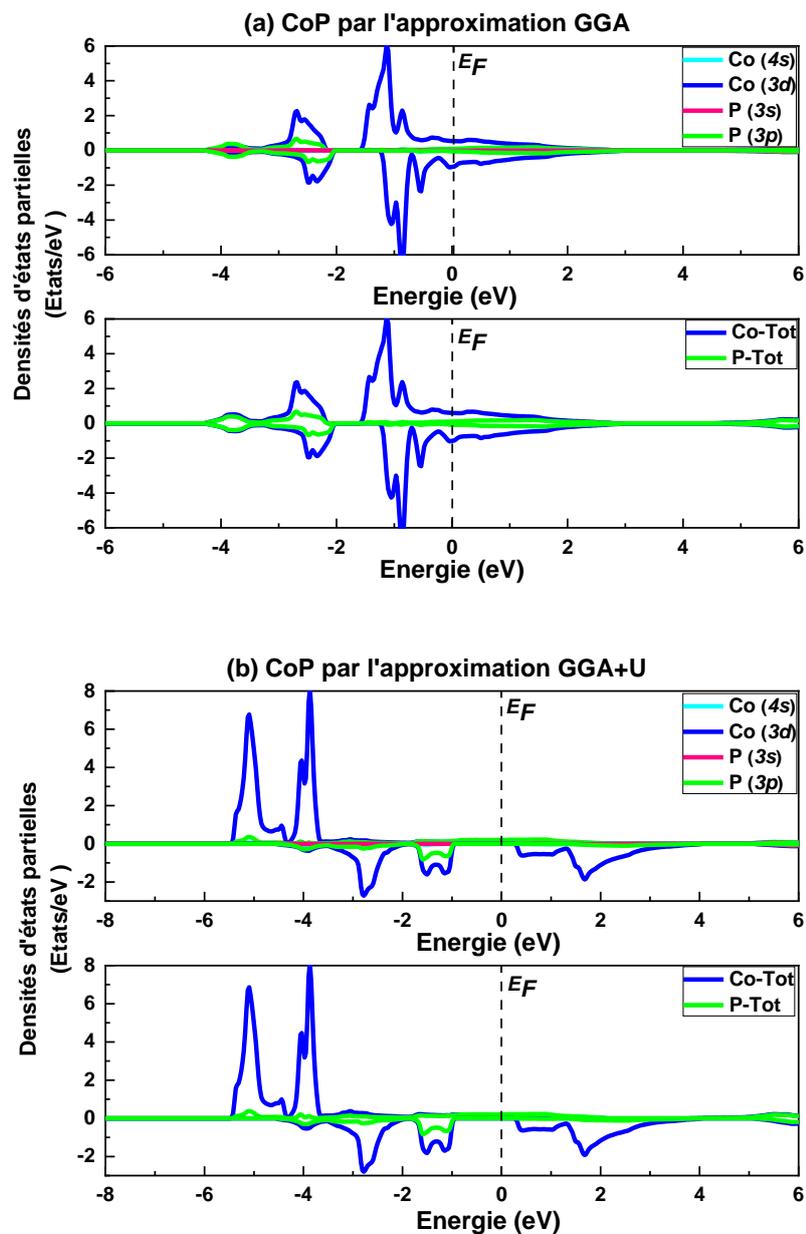


Figure.IV 14 Densités d'états partielles de CoP obtenues par les approximations GGA-PBE et GGA-PBE+U.

IV.6 Les propriétés magnétiques

IV.6.1 Constante d'échange

Pour connaître en détail les contributions à la structure électronique demi-métallique des matériaux, il est suggéré d'évaluer ses constantes d'échanges qui sont nommés comme : la s-d constante d'échange de $N_{0\alpha}$ et la p-d constante d'échange de $N_{0\beta}$; où N_0 désigne la concentration en cations. Pendant le processus d'échange de fission ces deux constantes ($N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$) sont déterminées à partir de la théorie des champs selon l'hamiltonien qui est donné dans la relation suivante [28,29] :

$$H = - N_{0\beta} s S \quad (IV-8)$$

β présente l'intégrale d'échange p-d calculée; et s et S sont les spins du trou et de l'atome de métal de transition (Co), respectivement. Selon les interactions de Kondo, les constantes $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ sont exprimées comme suit, sur la base de la théorie des interactions de Kondo [30] :

$$N_{0\alpha} = \frac{\Delta E_c}{x \langle M \rangle}; N_{0\beta} = \frac{\Delta E_v}{x \langle M \rangle} \quad (IV-9)$$

Où ; x , $\langle M \rangle$, et ΔE_c et ΔE_v sont désignés comme : la concentration en Co, l'aimantation moyenne par atome de Co, et le splitting des spin des bandes de conduction et le splitting de spin des bandes de valence au centre de la zone de Brillouin (Γ), respectivement. Le calcul des constantes $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ pour les alliages $Ga_{1-x}Co_xP$ ($x = 0.125, 0.25, 0.75$ et 1) à l'équilibre est développé à travers les paramétrages GGA et GGA + U, où leurs valeurs obtenues sont rapportées dans le tableau IV.4. D'après les résultats de GGA + U, les valeurs $N_{0\beta}$ de tous les alliages

$Ga_{0.875}Co_{0.125}P$, $Ga_{0.75}Co_{0.25}P$, $Ga_{0.25}Co_{0.75}P$, et CoP présentent un signe négatif (voir tableau IV.4), Ce qui confirme que le potentiel effectif des états de spin minoritaire (cas de spin down) est plus attiré que celui des états de spin majoritaire (cas de spin up) ; De plus, l'opposition de signe de $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ explique que les états de la bande de valence et de la bande de conduction ont un comportement opposé durant le processus d'échange de fission.

Tableau IV. 4 Calcul Le splitting d'échange de la bande 3d-Co $\Delta_x(d)$, le splitting des spin des bandes de conduction et de valence ΔE_c et ΔE_v , des constantes d'échange $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ des alliages $Ga_{1-x}Co_xP$ ($x = 0.125, 0.25, 0.75$ et 1) à l'équilibre, en utilisant les approximations GGA-PBE et GGA-PBE + U.

Composé	X	$\Delta_x(d)$	ΔE_c	ΔE_v	$N_{0\alpha}$	$N_{0\beta}$
$Ga_{1-x}Co_xP$	0.125	2.3645 (6.2180)	0.0453 (1.3274)	-0.0635 (-0.0876)	0.3632 (10.6914)	-0.5091 (-0.7056)
	0.250	2.4276 (6.6756)	- (1.1021)	- (-0.4218)	- (4.4077)	- (-1.6869)
	0.750	0.7899 (2.4070)	- (0.6347)	- (-0.5082)	- (0.8468)	- (-0.6781)
	1	0.2687 (1.1040)	- (0.2376)	- (-0.9325)	- (0.2377)	- (-0.9330)

IV.6.2 Les moments magnétiques

Dans le système $Ga_{1-x}Co_xP$, les calculs du moment magnétique total (M_{Tot}), des moments magnétiques locaux dans chaque site Ga, Co et P, et du moment

magnétique interstitiel de la zone interstitielle sont effectués en utilisant les approximations GGA et GGA + U. Les valeurs sont indiquées dans le tableau IV.4. Les calculs de M_{Tot} pour chaque alliage étudié montrent qu'il est principalement contribué par celui du métal de transition (Co) avec de petites contributions provenant des atomes de Ga et P. Les calculs GGA + U dévoilent que M_{Tot} est trouvé avec une valeur entière de $2\mu_B$ pour chaque composé des alliages $Ga_{1-x}Co_xP$ ($x = 0.125, 0.25, 0.75$ et 1), ce qui confirme la caractéristique demi-métallique de ces alliages. D'après les courbes DOS, les six électrons restants de l'atome de Co remplissent les deux états de spin majoritaire et de spin minoritaire *eg* avec quatre électrons, où les deux électrons restants doivent occuper des états *t_{2g}* à spin majoritaire, confirmant les valeurs trouvées du moment magnétique total (très proche de $2\mu_B$) dans tous les alliages $Ga_{1-x}Co_xP$ ($x = 0.125, 0.25, 0.75$ et 1). D'autre part, les moments magnétiques atomiques des sites Co et P sont référencés avec des signes opposés ; cela signifie que les bandes de valence des atomes Co et P interagissent selon un comportement inverse de l'un par rapport à l'autre pendant le processus d'échange de fission. De plus, la forte hybridation *p-d* entre les états *3p-P* et *3d-Co* augmente le moment de l'atome de Co de la valeur $2\mu_B$ et induit un moment sur Ga et P.

Tableau IV. 5 Calcul des Moments magnétiques par atomes dans les alliages $Ga_{1-x}Co_xP$ ($x = 0.125, 0.25, 0.75, \text{ et } 1$), en utilisant les approximations PBE-GGA et PBE-GGA + U.

Alliage	Moment magnétique (en μB)				
	Total	Interstitielle	Ga	Co	P
$Ga_{0.875}Co_{0.125}P$	1.9958 (1.9865)	0.3163 (-0.1080)	0.0095 (-0.0013)	1.5685 (2.3555)	0.0108 (-0.0452)
$Ga_{0.75}Co_{0.25}P$	1.9685 (2.0003)	0.2420 (-0.0690)	0.0112 (0.0000)	1.6782 (2.2971)	0.0037 (-0.0570)
$Ga_{0.25}Co_{0.75}P$	1.1406 (1.9986)	0.1222 (-0.2950)	0.0322 (0.0314)	1.1206 (2.2962)	- 0.0236 (-0.1573)
CoP	0.2575 (1.9990)	- 0.0063 (-0.0621)	- (-)	0.2802 (2.2513)	- 0.0164 (-0.1902)

Références bibliographiques

- [01] Mun Wong, Kin, et al. "First-principles investigation of the size-dependent structural stability and electronic properties of O-vacancies at the ZnO polar and non-polar surfaces." *Journal of Applied Physics* (2013) 113.1.
- [02] Mun Wong, Kin, et al. "Spatial distribution of neutral oxygen vacancies on ZnO nanowire surfaces: an investigation combining confocal microscopy and first principles calculations." *Journal of Applied Physics* (2013) 114.3.
- [03] Hohenberg, Pierre, and Walter Kohn. "Inhomogeneous electron gas." *Physical review* 136.3B (1964): B864.
- [04] Blaha P, Schwarz K, Sorantin P and Trickey S K 1990 *Comput. Phys. Commun.* 59 339
- [05] Perdew, John P., Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. "Generalized gradient approximation made simple." *Physical review letters* 77.18 (1996): 3865.
- [06] Anisimov, Vlasdimir I., et al. "Density-functional theory and NiO photoemission spectra." *Physical Review B* 48.23 (1993): 16929.
- [07] Noor, N. A., S. Ali, and A. Shaukat. "First principles study of half-metallic ferromagnetism in Cr-doped CdTe." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 72.6 (2011): 836-841.
- [08] Sajjad, M., et al. "Study of half-metallic ferromagnetism in V-doped CdTe alloys by using first-principles calculations." *Journal of magnetism and magnetic materials* 343 (2013): 177-183.
- [09] Khatta, Swati, S. K. Tripathi, and Satya Prakash. "The electronic and magnetic properties of V-doped ZnSe at substitutional/interstitial sites." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 460 (2018): 354-360.
- [10] Murnaghan, F. D. "Proc. Natl. Acad. Sci. USA." *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944): 244.
- [11] Shang, Shun-Li, et al. "First-principles thermodynamics from phonon and Debye model: Application to Ni and Ni₃Al." *Computational Materials Science* 47.4 (2010): 1040-1048.

- [12] Heyd, Jochen, et al. "Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional." *The Journal of chemical physics* (2005) 123.17.
- [13] Wang, S. Q., and H. Q. Ye. "Plane-wave pseudopotential study on mechanical and electronic properties for IV and III-V crystalline phases with zinc-blende structure." *Physical Review B* 66.23 (2002): 235111.
- [14] Tran, Fabien, et al. "Performance on molecules, surfaces, and solids of the Wu-Cohen GGA exchange-correlation energy functional." *Physical review B* 75.11 (2007): 115131.
- [15] Cohen, Marvin L. "Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids." *Physical Review B* 32.12 (1985): 7988.
- [16] Landolt-Börstein, Semiconductors. "Physics of Group IV Elements and III-V compounds, vol. III/17a." (1992).
- [17] Herrera-Cabrera, M. J., P. Rodríguez-Hernández, and A. Muñoz. "Theoretical study of the elastic properties of III-P compounds." *physica status solidi (b)* 223.2 (2001): 411-415.
- [18] Wang, Jingyang, and Yanchun Zhou. "Dependence of elastic stiffness on electronic band structure of nanolaminate M₂AlC (M= Ti, V, Nb, and Cr) ceramics." *Physical Review B* 69.21 (2004): 214111.
- [19] Chen, G., et al. "Multi-bands photoconductive response in AlGa_N/Ga_N multiple quantum wells." *Applied Physics Letters* (2014) 104.17.
- [20] Yakoubi, A., O. Baraka, and B. Bouhafs. "Structural and electronic properties of the Laves phase based on rare earth type BaM₂ (M= Rh, Pd, Pt)." *Results in Physics* 2 (2012): 58-65.
- [21] Gunnarsson, O., et al. "Density-functional calculation of the parameters in the Anderson model: Application to Mn in CdTe." *Physical Review B* 39.3 (1989): 1708.
- [22] Yao, K. L., et al. "Half-metallic ferromagnetism of zinc-blende CrS and CrP: a first-principles pseudopotential study." *Solid state communications* 133.5 (2005): 301-304.
- [23] Gao, G. Y., et al. "Half-metallic ferromagnetism in zinc-blende CaC, SrC, and BaC from first principles." *Physical Review B* 75.17 (2007): 174442.

- [24] Soulen Jr, R. J., et al. "Measuring the spin polarization of a metal with a superconducting point contact." *science* 282.5386 (1998): 85-88.
- [25] Zunger, A. "Solid State Phys." *Condensed Matter* 39 (1986): 275.
- [26] Cui, X. Y., et al. "Magnetic metastability in tetrahedrally bonded magnetic III-nitride semiconductors." *Physical review letters* 97.1 (2006): 016402.
- [27] Sanvito, Stefano, Pablo Ordejón, and Nicola A. Hill. "First-principles study of the origin and nature of ferromagnetism in Ga_{1-x}Mn_xAs." *Physical Review B* 63.16 (2001): 165206.
- [28] Larson, B. E., et al. "Theory of exchange interactions and chemical trends in diluted magnetic semiconductors." *Physical Review B* 37.8 (1988): 4137.
- [29] Gaj, J. A., R. Planel, and G. Fishman. "Relation of magneto-optical properties of free excitons to spin alignment of Mn²⁺ ions in Cd_{1-x}Mn_xTe." *Solid State Communications* 88.11-12 (1993): 927-930.
- [30] Kasap, S. O, *Principle of electrocute materials and devices*, Fourth Edition, McGraw-Hill Education, (2018).

Chapitre v

V.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous étudions les effets de l'impureté (Y et Zr) magnétique sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du ScGe. Nous avons effectué cette étude, en considérant trois composés ternaires $M_xSc_{1-x}Ge$ ($M=Y, Zr, x = 0.0625, 0.125$ et 0.25), qui sont obtenus par remplacement de l'atome Sc par des atomes (Y, Zr). Dans un premier temps, on détermine tout d'abord la phase magnétique la plus stable parmi les deux phases ferromagnétiques (FM) et paramagnétiques (PM) ; ensuite, on étudie les propriétés électroniques et magnétiques dans la structure la plus stable afin d'identifier la nature de chaque composé.

V.2 Détails de calculs

Le programme de calcul Wien2k a été développé par Blaha et al [1-3]. La prédiction des demi-métaux des alliages $M_xSc_{1-x}Ge$ ($M=Y, Zr, x= 0,25, 0,125, 0,0625$) a été réalisée en utilisant la méthode précise du potentiel complet des ondes planes augmentées linéarisées plus les orbitales locales (FP-LAPW + lo) [4-6]. Le potentiel d'échange et de corrélation est défini dans cette prédiction dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [7] et des méthodes de Beck-Johnson modifié (GGA-mBJ) [8].

Pour le développement de la base FP-LAPW nous avons choisi le $R_{mt} * K_{max}$ comme 7 (où K_{max} est le vecteur d'onde de l'ensemble de base) et $G_{max} = 12$ (a.u.)⁻¹ et les énergies de coupure comme -6 Ry. L'intégration dans la zone de Brillouin (BZ) a été réalisée en utilisant 1700 points K spéciaux basés sur un maillage de (12 12 12) la première (BZ) afin d'avoir un bon échantillonnage de la (BZ) lors du calcul des densités électroniques. Le groupe d'espace et les coordonnées atomiques utilisés lors de la construction des structures ainsi que les représentations schématiques de toutes ces structures sont donnés dans le tableau V.1.

V.3 Structure cristalline

Le composé ScGe a une structure de zinc Blend avec le groupe d'espace F-43m (N° 216), dans lequel les atomes Sc et Ge sont situés à (0,0,0) et (1/4,1/4,1/4), respectivement. Nous avons effectué la minimisation de l'énergie totale pour chaque alliage avec différentes phases paramagnétiques (NM) et ferromagnétiques (FM). Les courbes obtenues pour tous les composés (alliages $M_xSc_{1-x}Ge$) sont présentées dans la Figure V.1. Nous avons traité le scandium (Sc^{21}) : $4s^2 3d^1$ germanium (Ge^{32}) : $4s^2 3d^{10} 4p^1$ comme des états de valence car leurs énergies sont relativement élevées.

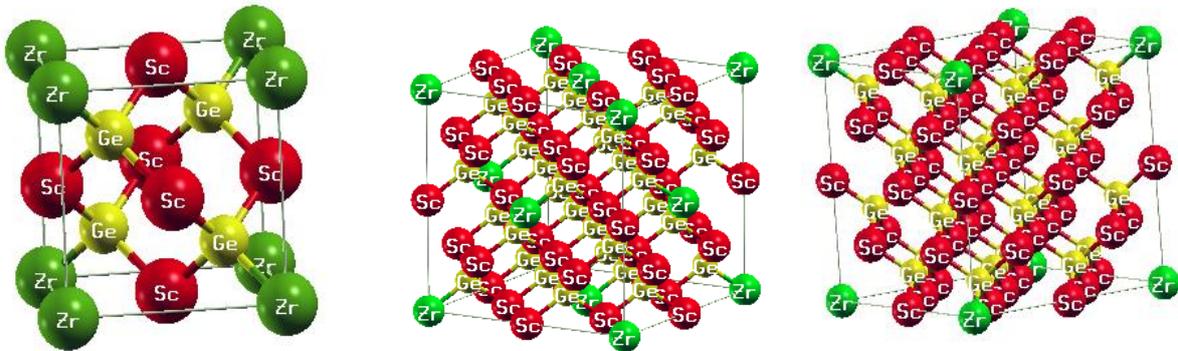


Figure V. 1 Les structures cristallines des composés $M_xSc_{1-x}Ge$ ($x=0.25, 0.125, 0.0625$)

V.2 Propriétés structurales

Les valeurs d'énergie, les paramètres du réseau d'équilibre, le module de rigidité des alliages $M_xSc_{1-x}Ge$ ($M=Y, Zr, X=0.25, 0.125, 0.0625$) ainsi obtenus ont ensuite été interpolés par l'équation d'état (EOS) empirique de Birch-Murnaghan [9,10] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (V-1)$$

$E(V)$ représente l'énergie de l'état fondamental prise dans le volume V de la cellule unitaire, V_0 est le volume de la cellule unitaire à l'équilibre statique, et B_0 et B_0' représentent le module de compressibilité et sa première dérivée par rapport à la pression, respectivement.

Les figures V.2-V.3-V.4 montrent la comparaison des phases FM et NM des alliages $M_xSc_{1-x}Ge$ ($M= Y, Zr$), la phase FM s'avère être la plus stable en énergie par rapport à la phase NM ; confirmant que l'interprétation sera faite sur la phase FM. Les valeurs de l'état fondamental des alliages ajustés sont présentées dans le tableau V.2.

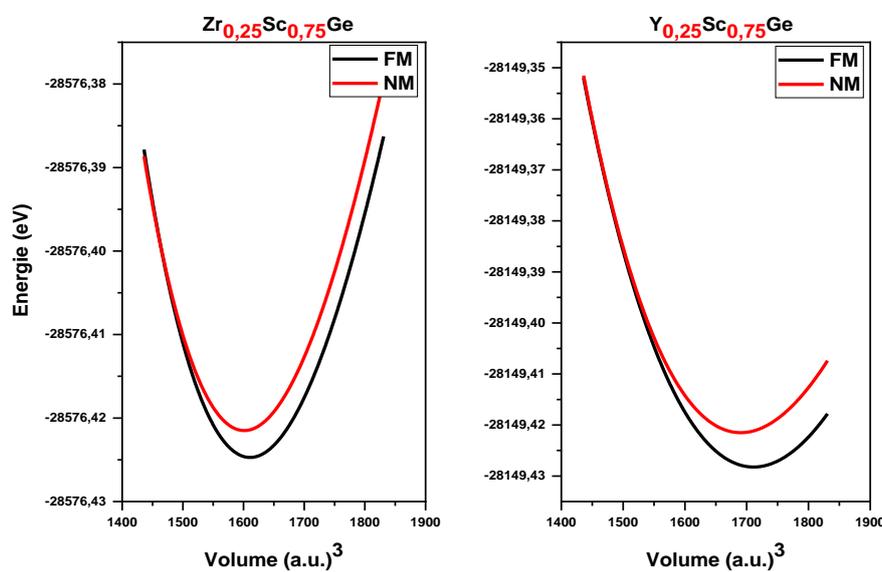


Figure V. 2 Les courbes d'optimisation énergie-volume ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) des alliages $M_{0.25}Sc_{0.75}Ge$ ($M= Y, Zr$).

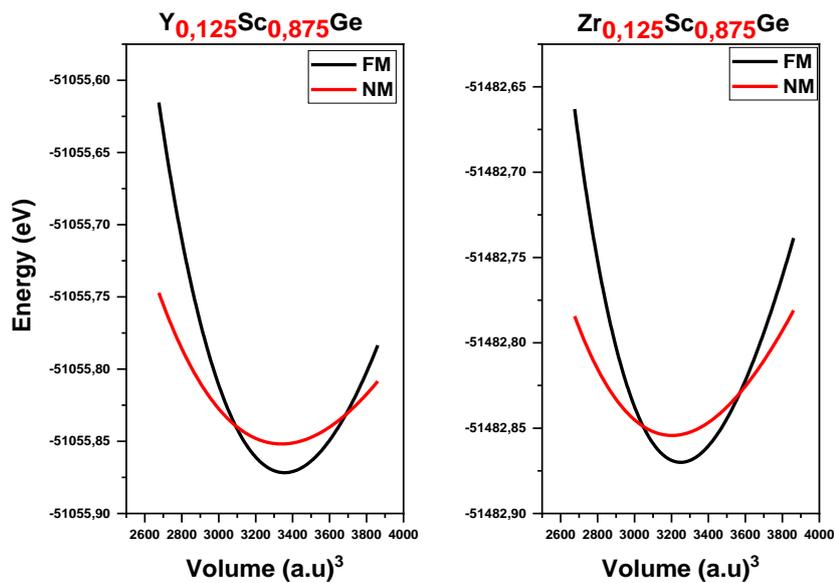


Figure V. 3 Les courbes d'optimisation énergie-volume ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) des alliages $M_{0.125}Sc_{0.875}Ge$ ($M= Y, Zr$).

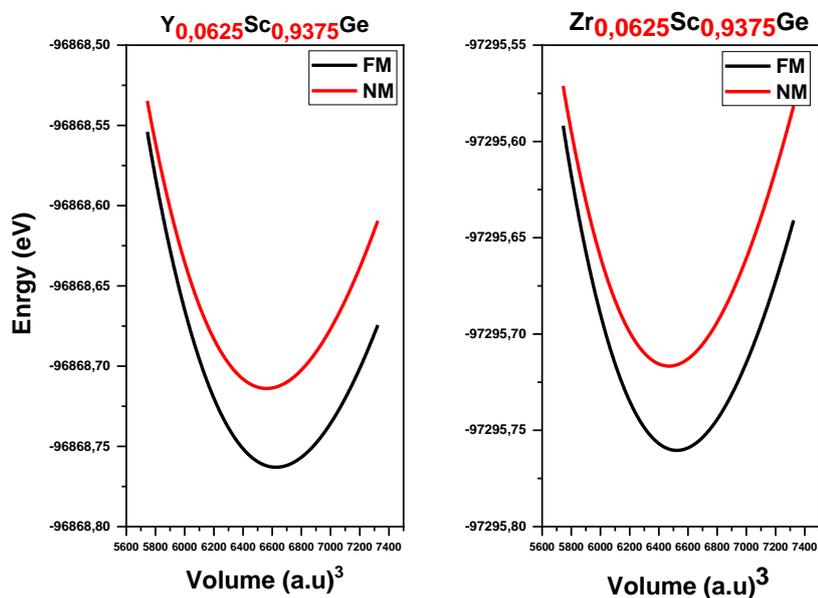


Figure V. 4 Les courbes d'optimisation énergie-volume ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) des alliages $M_{0.0625}Sc_{0.9375}Ge$ ($M= Y, Zr$).

Les résultats obtenus (paramètre de réseau (a_0), module de compressibilité (B_0) et sa dérivée en pression (B')) par les calculs GGA sont organisés dans le Tableau V.2-V.3-V.4 et aucune donnée expérimentale ou valeur théorique n'est rapportée dans la littérature pour leurs paramètres de réseau ;

Tableau V. 1 Numéros d'espace et coordonnées atomiques des alliages $M_xSc_{1-x}Ge$ ($M=Y, Zr$, $x= 0.25, 0.125, 0.0625$).

Alliages	$M_{0.25}Sc_{0.75}Ge$	$M_{0.125}Sc_{0.875}Ge$	$M_{0.0625}Sc_{0.9375}Ge$
Numéro d'espace	215	216	217
Coordonnées atomiques M	0/0/0	0/0/0	0/0/0
Coordonnées atomiques Sc (1)	0.5/0.5/0	0.5/0/0	0.5/0/0
Coordonnées atomiques Sc (2)	-	0.25/0.25/0	0.25/0.25/0
Coordonnées atomiques Ge (1)	0.25/0.25/0.25	0.125/0.125/0.125	0.125/0.125/0.125
Coordonnées atomiques Ge (2)	-	0.625/0.125/0.125	0.625/0.125/0.125

Tableau V. 2 Paramètres du réseau, module de compressibilité et sa première dérivé, volume d'équilibre et énergie des alliages $M_{0.25} (M = Y, Zr) Sc_{0.75}Ge$.

Alliage	Paramètres du réseau $a_0(A^\circ)$	Module de compressibilité $B_0(GPa)$	B'	$E_0 (Ry)$	$V_0 (a.u.)^3$
$Y_{0.25}Sc_{0.75}Ge$	6.32	40.057	3.12	-28149.428	2108.133
$Zr_{0.25}Sc_{0.75}Ge$	6.20	46.852	4.14	-28576.424	1994.916

Tableau V. 3 Paramètres du réseau, module de compressibilité et sa première dérivé, volume d'équilibre et énergie des alliages $M_{0.125}$ ($M = Y, Zr,$) $Sc_{0.875}Ge$.

Alliage	Paramètres du réseau $a_0(A^\circ)$	Module de compressibilité $B_0(GPa)$	B'	$E_0 (Ry)$	$V_0 (a.u.)^3$
$Y_{0.125}Sc_{0.875}Ge$	12.57	41.041	2.95	-51055.871	3355.6551
$Zr_{0.125}Sc_{0.875}Ge$	12.44	44.181	3.76	-51482.870	3249.6381

Tableau V. 4 Paramètres du réseau, module de compressibilité et sa première dérivé, volume d'équilibre et énergie des alliages $M_{0.0625}$ ($M = Y, Zr,$) $Sc_{0.9375}Ge$.

Alliage	Paramètres du réseau $a_0(A^\circ)$	Module de compressibilité $B_0(GPa)$	B'	$E_0 (Ry)$	$V_0 (a.u.)^3$
$Y_{0.0625}Sc_{0.9375}Ge$	12.52	41.609	3.83	-96868.763	6625.6222
$Zr_{0.0625}Sc_{0.9375}Ge$	6.20	43.230	3.91	-97295.760	6253.1364

V.3 Propriétés électroniques

Les structures de bandes électroniques polarisées en spin des composés $M_xSc_{1-x}Ge$ ($x=0.25, 0.125, 0.0625$) et ($M= Y, Zr$) que nous avons étudiés ont été effectuées par rapport à leurs paramètres de réseau d'équilibre de configuration ferromagnétique, les calculs sont effectués en utilisant les paramétrisations GGA-PBE et GGA-PBE + mBJ, le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (BZ). Les structures de bandes électroniques polarisées en spin de $Y_{0.25}Sc_{0.75}Ge$, $Zr_{0.25}Sc_{0.75}Ge$, $Y_{0.125}Sc_{0.875}Ge$, $Zr_{0.125}Sc_{0.875}Ge$ des alliages de Zinc-Blende sont présentées dans les Figures V.5-V.6-V.7-V.8 Respectivement, où ils sont représentés dans des alignements

de spin majoritaire et de spin minoritaire. Autour du niveau de Fermi (E_F), nous remarquons qu'il existe un fractionnement d'échange substantielle entre les états de spin majoritaires (Up) et minoritaires (Down). D'après les résultats obtenus par la GGA (voir les figures V.5-V.6-V.7-V.8), on peut noter que : les alliages $Y_{0.125}Sc_{0.875}Ge$, $Zr_{0.125}Sc_{0.875}Ge$, $Y_{0.0625}Sc_{0.9375}Ge$, $Zr_{0.0625}Sc_{0.9375}Ge$ à l'équilibre montre des propriétés demi-métalliques parce que les états de spin majoritaires ont une nature semi-conductrice, tandis que les états de spin minoritaire se comportent en caractère métallique. Les alliages $Y_{0.25}Sc_{0.75}Ge$ et $Zr_{0.25}Sc_{0.75}Ge$ à l'équilibre sont des métaux en raison de leur structure électronique qui présente un comportement métallique dans les deux cas. Leur structure électronique qui présente le comportement métallique à la fois dans les composantes de spin majoritaire et minoritaire. Les calculs GGA + mBJ prouvent que tous les alliages $Y_{0.25}Sc_{0.75}Ge$, $Zr_{0.25}Sc_{0.75}Ge$, $Y_{0.125}Sc_{0.875}Ge$, $Zr_{0.125}Sc_{0.875}Ge$, $Y_{0.0625}Sc_{0.9375}Ge$, $Zr_{0.0625}Sc_{0.9375}Ge$ sont classés comme des demi-métaux complets. Dans la méthode GGA + mBJ, les bandes interdites sont passées d'une transition directe à une transition indirecte. Ici, les valeurs VBM (Le maximum de la bande de valence) étaient au point τ tandis que les valeurs CBM (le minimum de la bande de conduction) étaient au point X. Le maximum de la bande de valence, le minimum de la bande de conduction et les valeurs de la bande interdite totale de tous les alliages ($M_xSc_{1-x}Ge$) demi-métalliques parfaits correspondant aux schémas GGA et GGA + mBJ sont indiquées dans les tableaux V.5-V.6-V.7.

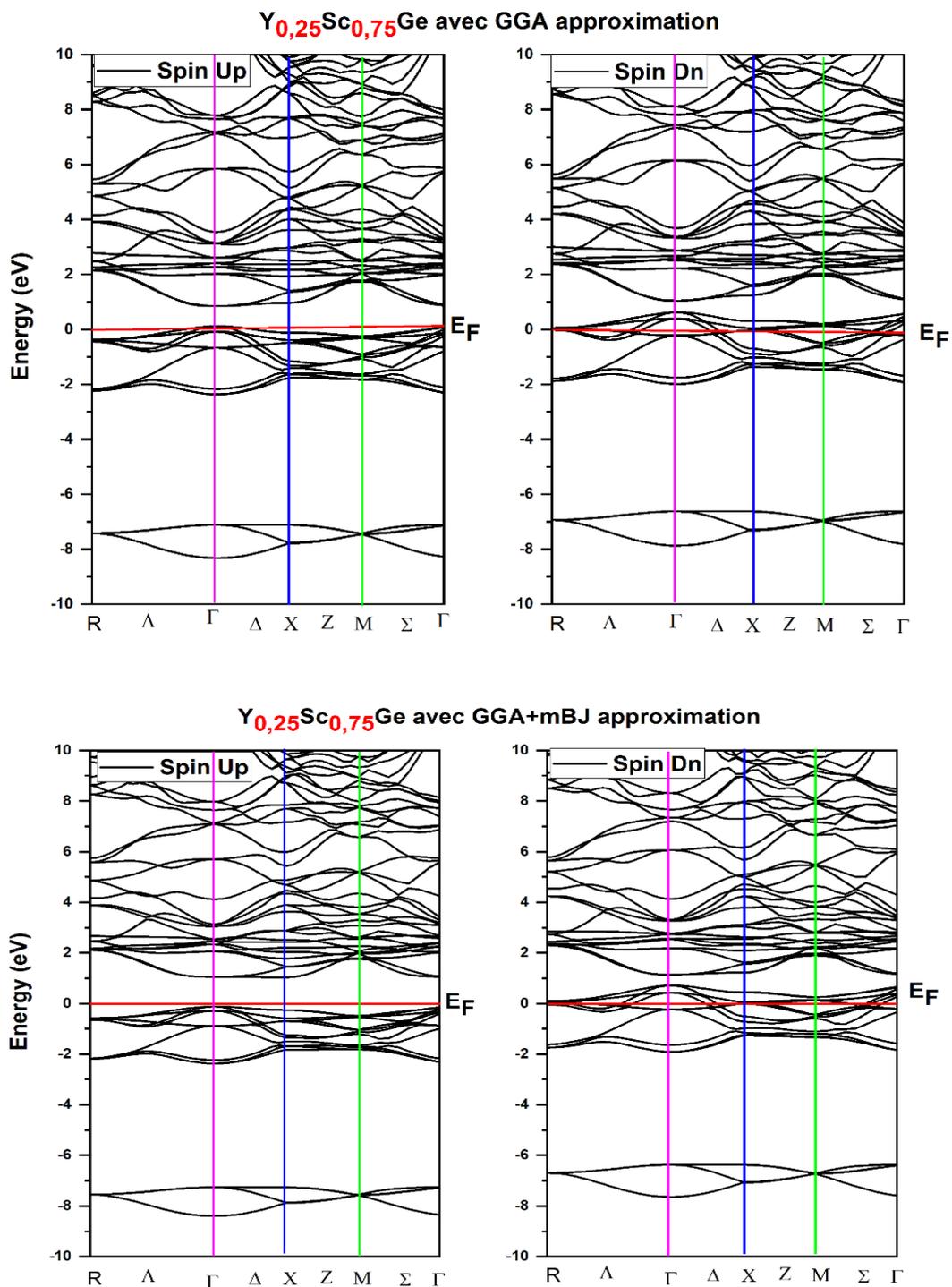


Figure V. 5 Structure de bande électronique des alliages $Y_{0,25}Sc_{0,75}Ge$ à l'équilibre, obtenues par les approximations GGA et GGA+mBJ

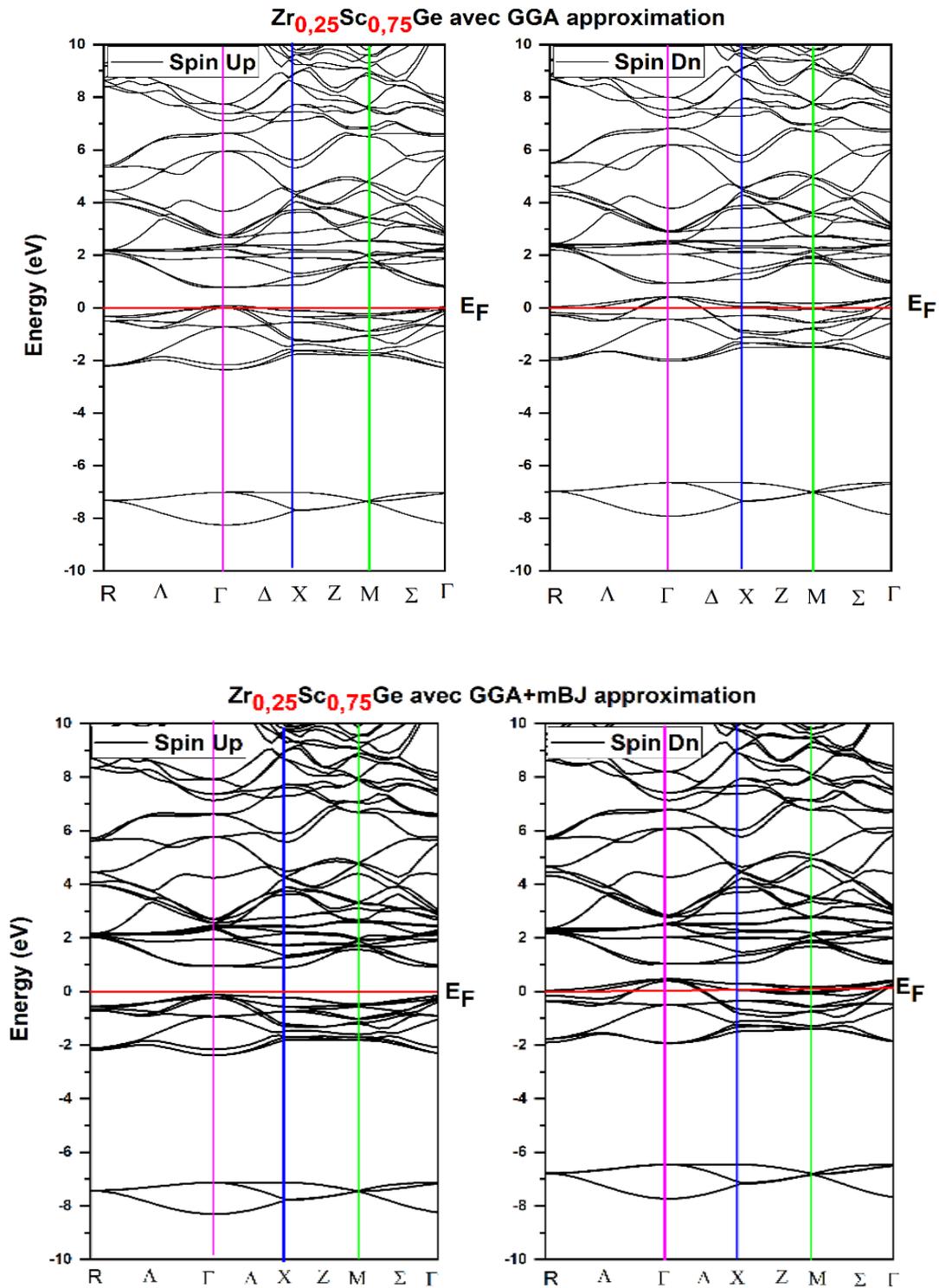


Figure V. 6 Structure de bande électronique des alliages $Zr_{0.25}Sc_{0.75}Ge$ à l'équilibre, obtenues par les approximations GGA et GGA+mBJ

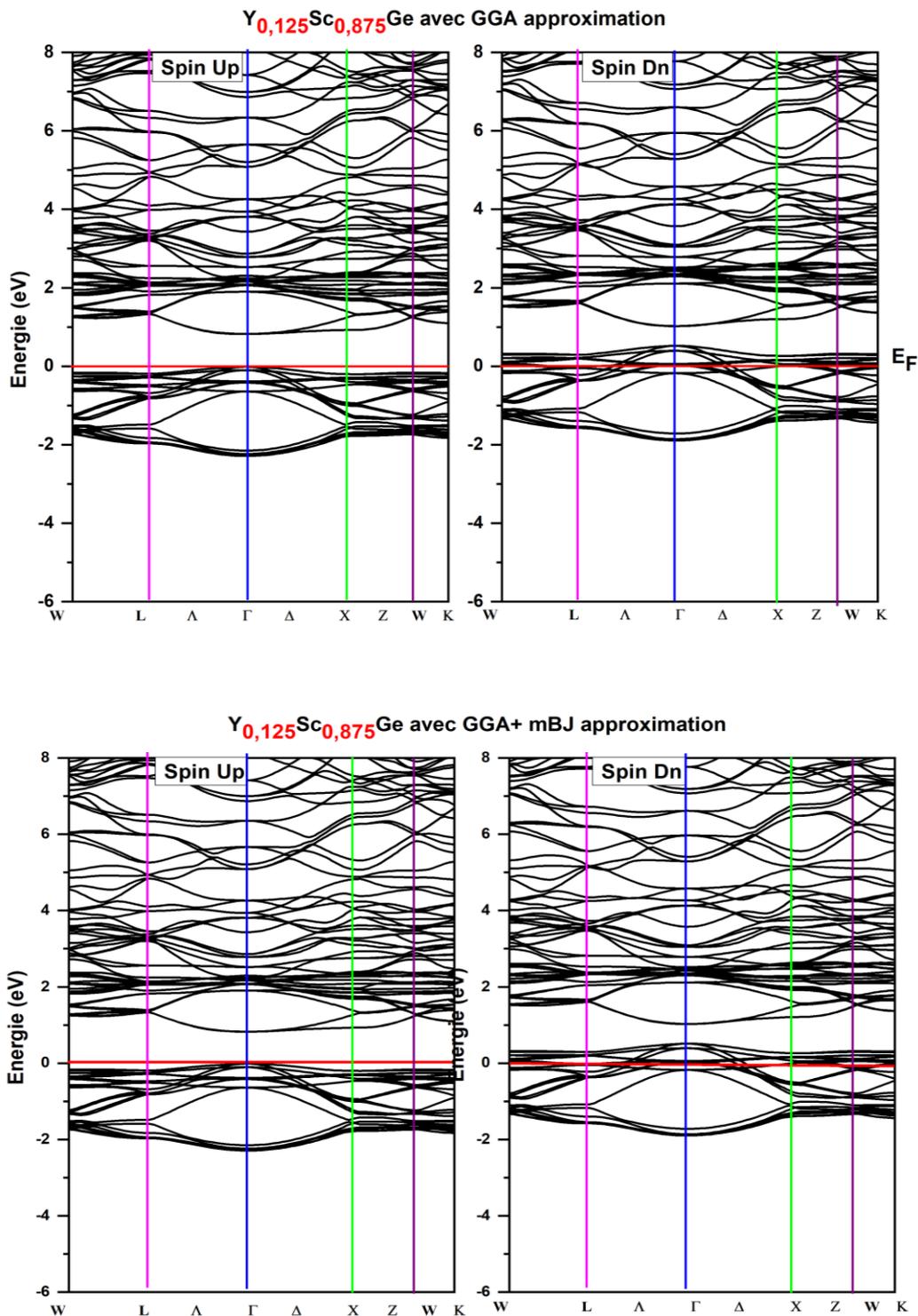


Figure V. 7 Structure de bande électronique des alliages $Y_{0.125}Sc_{0.875}Ge$ à l'équilibre, obtenues par les approximations GGA et GGA+mBJ

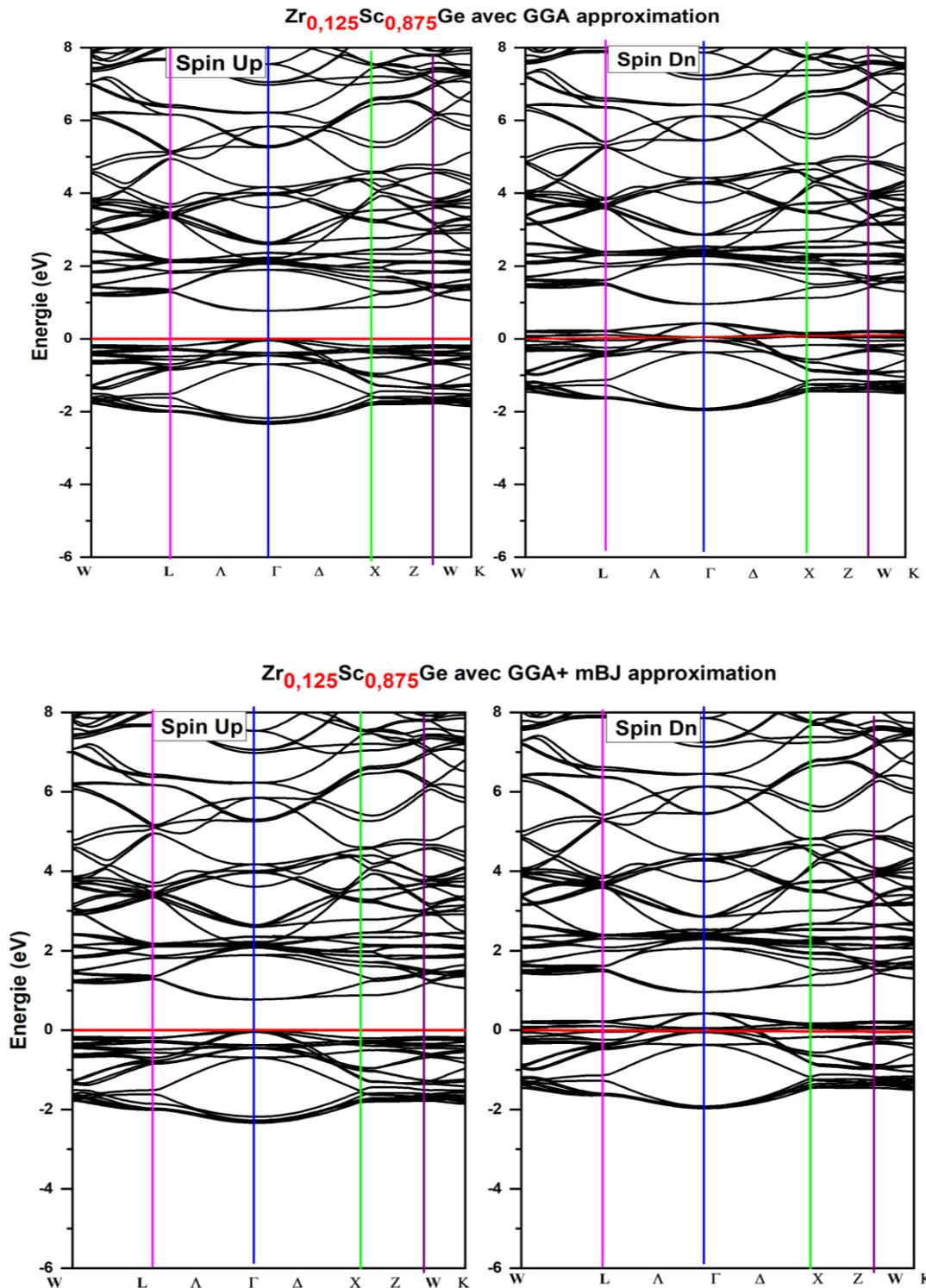


Figure V. 8 Structure de bande électronique des alliages $Zr_{0.125}Sc_{0.875}Ge$ l'équilibre, obtenues par les approximations GGA et GG A+mBJ

La polarisation de spin des électrons (P) est un paramètre qui évalue la polarisation des états de la densité électronique au niveau de Fermi (E_F), il est déterminé selon l'expression suivante [11].

$$P (\%) = \frac{(\rho\uparrow(E_F) - \rho\downarrow(E_F))}{(\rho\uparrow(E_F) + \rho\downarrow(E_F))} \times 100 \quad (V-2)$$

($\rho\uparrow(E_F)$ et $\rho\downarrow(E_F)$) sont notés comme des densités de spin-up et de spin-down à E_F , respectivement. La caractéristique de polarisation de spin à 100% apparaît dans les matériaux lorsqu'une densité d'états ($\rho\uparrow(E_F)$ ou $\rho\downarrow(E_F)$) devrait être égale à zéro, ce qui conduit à une polarisation de spin complète à E_F . Les densités ($\rho\uparrow(E_F)$ et $\rho\downarrow(E_F)$) calculées, ainsi que le paramètre P (%) sont indiqués dans les tableaux V.5-V.6-V.7-V.8-V.9-V.10. La polarisation de spin complète à E_F est observée dans les composés $Y_{0.25}Sc_{0.75}Ge$, $Zr_{0.25}Sc_{0.75}Ge$, $Y_{0.125}Sc_{0.875}Ge$, $Zr_{0.125}Sc_{0.875}Ge$, $Y_{0.0625}Sc_{0.9375}Ge$, $Zr_{0.0625}Sc_{0.9375}Ge$ à l'équilibre avec P (%) égal à 100 %, ce qui confirme leur nature demi-métallique.

Tableau V. 5 Le maximum de la bande de valence, le minimum de la bande de conduction et les valeurs de la bande interdite totale des alliages $Y_{0.25}Sc_{0.75}Ge$ et $Zr_{0.25}Sc_{0.75}Ge$ par les approximations GGA et GGA+mBJ

Alliage	VBM (eV)	CBM (eV)	Gap (eV)	$\rho\uparrow(E_F)$	$\rho\downarrow(E_F)$	P(%)
$Y_{0.25}Sc_{0.75}Ge^{GGA}$	-	-	-	1.5619	8.3446	68,46
$Y_{0.25}Sc_{0.75}Ge^{GGA+mBJ}$	(-0.0921)	(1.002)	(1,0941)	(0)	(8.7648)	(100)
$Zr_{0.25}Sc_{0.75}Ge^{GGA}$	-	-	-	3.6778	10.2454	47,17
$Zr_{0.25}Sc_{0.75}Ge^{GGA+mBJ}$	(-0.0921)	(0.9019)	(0,994)	(0)	(8.8992)	(100)

Tableau V. 6 Le maximum de la bande de valence, le minimum de la bande de conduction et les valeurs de la bande interdite totale des alliages $Y_{0.125}Sc_{0.875}Ge$ et $Zr_{0.125}Sc_{0.875}Ge$ par les approximations GGA et GGA+mBJ..

Alliage	VBM (eV)	CBM (eV)	Gap (eV)	$\rho\uparrow(E_F)$	$\rho\downarrow(E_F)$	P(%)
$Y_{0.125}Sc_{0.875}Ge^{GGA}$	0	0.7993	0.7993	0	17.2043	100
$Y_{0.125}Sc_{0.875}Ge^{GGA+mBJ}$	(-0.0122)	(0.7993)	(1,623)	(0)	(19.4864)	(100)
$Zr_{0.125}Sc_{0.875}Ge^{GGA}$	0	0.7787	0.7787	0	16.9750	100
$Zr_{0.125}Sc_{0.875}Ge^{GGA+mBJ}$	(-0.0123)	(0.7788)	(0.7911)	(0)	(16.4601)	(100)

Tableau V. 7 Le maximum de la bande de valence, le minimum de la bande de conduction et les valeurs de la bande interdite totale des alliages $Y_{0.0625}Sc_{0.9375}Ge$ et $Zr_{0.0625}Sc_{0.9375}Ge$ par les approximations GGA et GGA+mBJ.

Alliage	VBM (eV)	CBM (eV)	Gap (eV)	$\rho\uparrow(E_F)$	$\rho\downarrow(E_F)$	P(%)
$Y_{0.0625}Sc_{0.9375}Ge^{GGA}$	0	0.8143	0.8143	0	37.8862	100
$Y_{0.0625}Sc_{0.9375}Ge^{GGA+mBJ}$	(-0.2225)	(0.9448)	(1.1673)	(0)	(40.6112)	(100)
$Zr_{0.0625}Sc_{0.9375}Ge^{GGA}$	0	0.7843	0.7843	0	36.2308	100
$Zr_{0.0625}Sc_{0.9375}Ge^{GGA+mBJ}$	(-0.2225)	(0.9119)	(1.1344)	(0)	(38.8426)	(100)

V.4 La densité d'états électronique

Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) sont présentées dans la Figure V.7-V.8-V.9-V.10-V.11-V.12 Respectivement. Les courbes (TDOS) et (PDOS) projetées des alliages $M_xSc_{1-x}Ge$ ($x = 0.25, 0.125$ et 0.0625) à l'équilibre sont réalisées dans les cadres GGA et GGA + mBJ. Le processus d'échange de fission est repéré dans la région intéressée autour du niveau de Fermi (entre - 4 et 6 eV). Les analyses des résultats de GGA + mBJ révèlent que : les bandes d'énergie de spin-up et de spin-down de tous les composés $Y_{0.25}Sc_{0.75}Ge$, $Zr_{0.25}Sc_{0.75}Ge$, $Y_{0.125}Sc_{0.875}Ge$, $Zr_{0.125}Sc_{0.875}Ge$, $Y_{0.0625}Sc_{0.9375}Ge$, $Zr_{0.0625}Sc_{0.9375}Ge$ proviennent principalement des états $3d-Sn$, avec une orientation de spin Up occupent la partie la plus basse de niveau de Fermi (environ entre - 2 eV et E_F), tandis que les états $3d-Y$ et $3d-Zr$ de spin-down sont situés à la fois dans les parties supérieure et inférieure du niveau de Fermi (E_f) et les états 4p-Ge appartiennent aux plages d'énergie de - 2.18 à 0,59 eV, - 2,12 à 0,63 eV et -2,20 à 0,55 eV pour $M_{0.25}Sc_{0.75}Ge$, $M_{0.125}Sc_{0.875}Ge$ et $M_{0.0625}Sc_{0.9375}Ge$, respectivement.

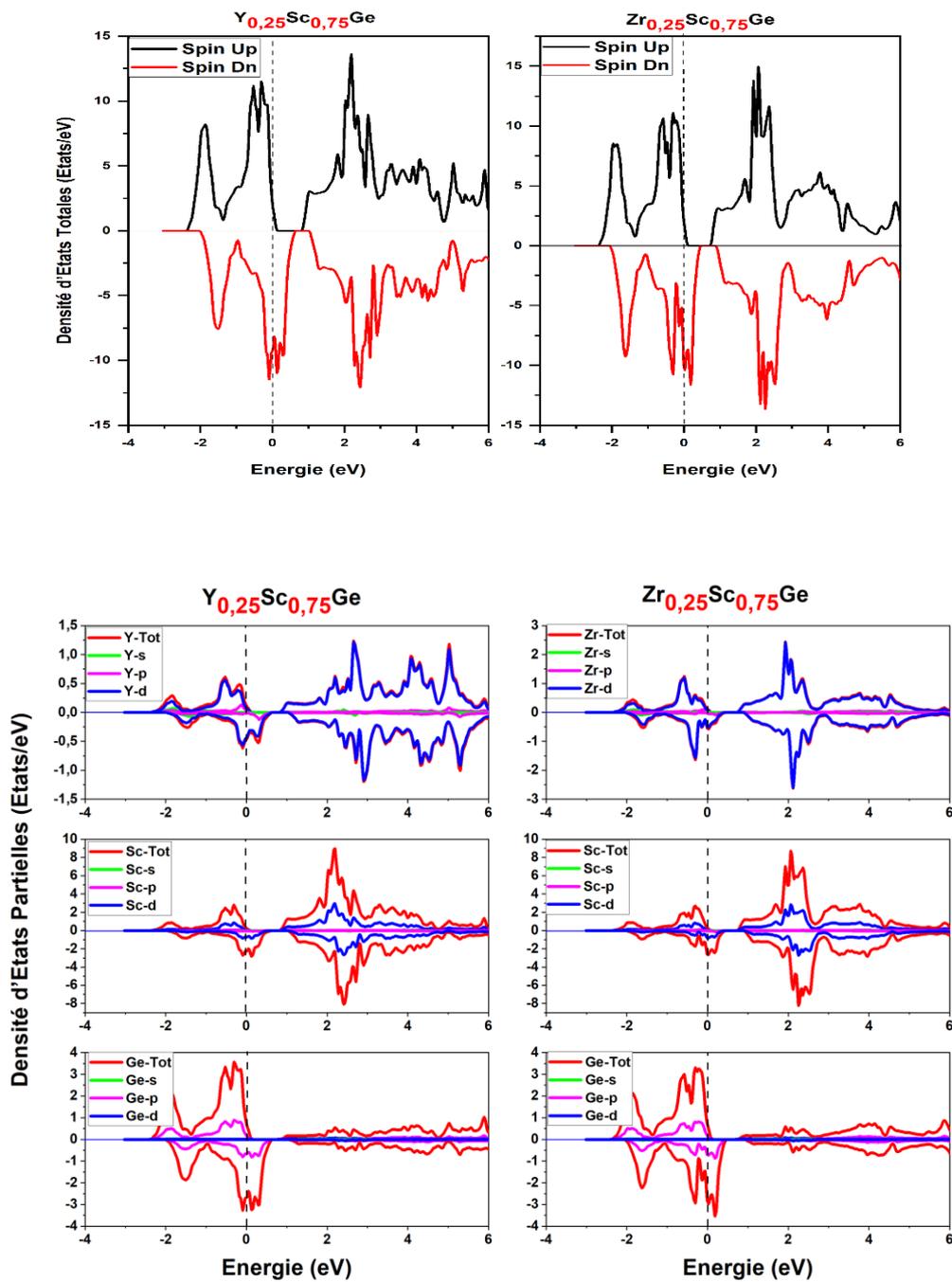


Figure V. 9 Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des alliages Zinc-Blende $M_{0.25}Sc_{0.75}Ge$ ($M=Y, Zr$) à l'équilibre par la GGA.

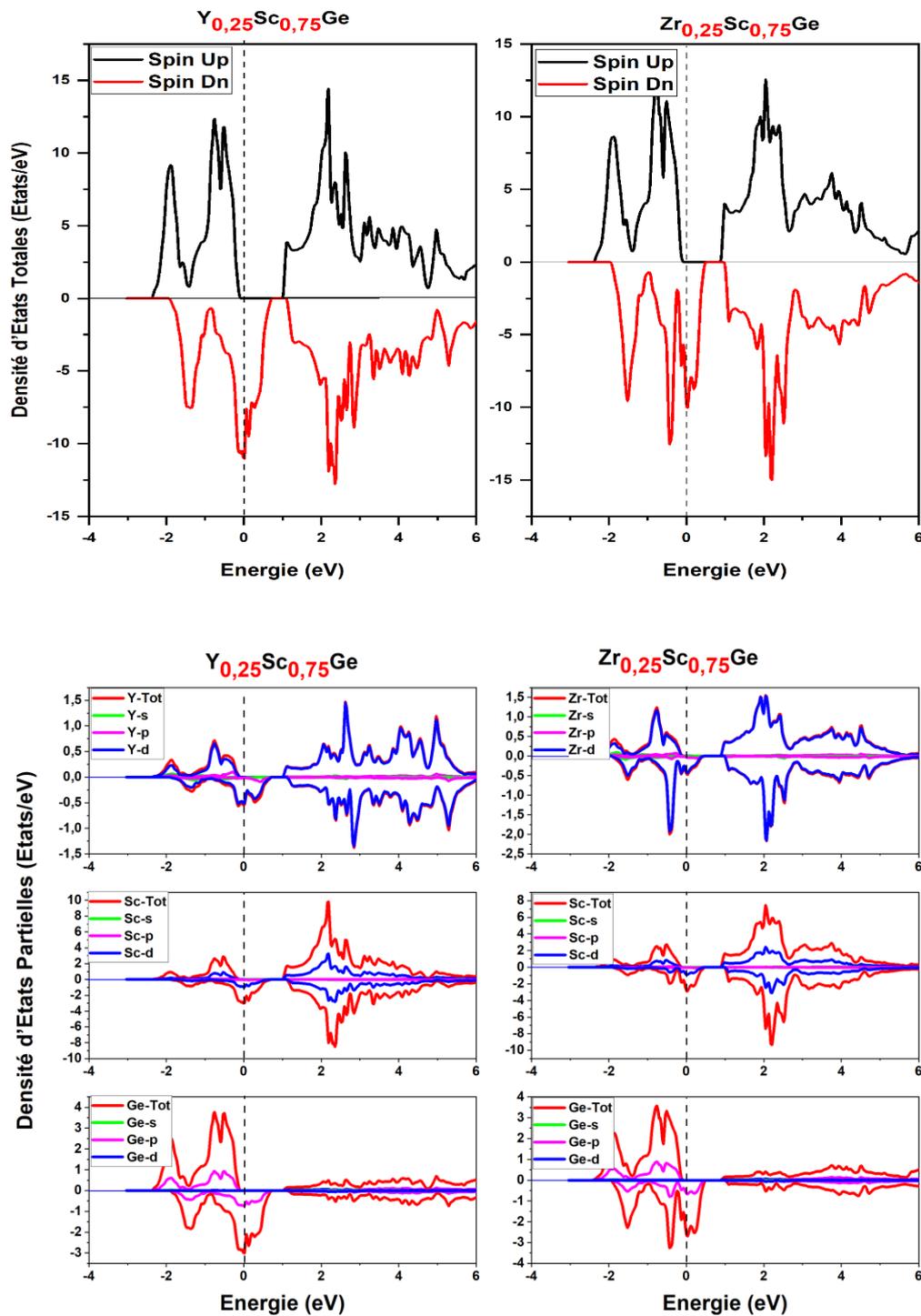


Figure V. 10 Les densités totale d'états (TDOS) et (PDOS) des alliages Zinc- Blende $M_{0.25}Sc_{0.75}Ge$ ($M=Y, Zr$) à d'équilibre par la GGA +mBJ

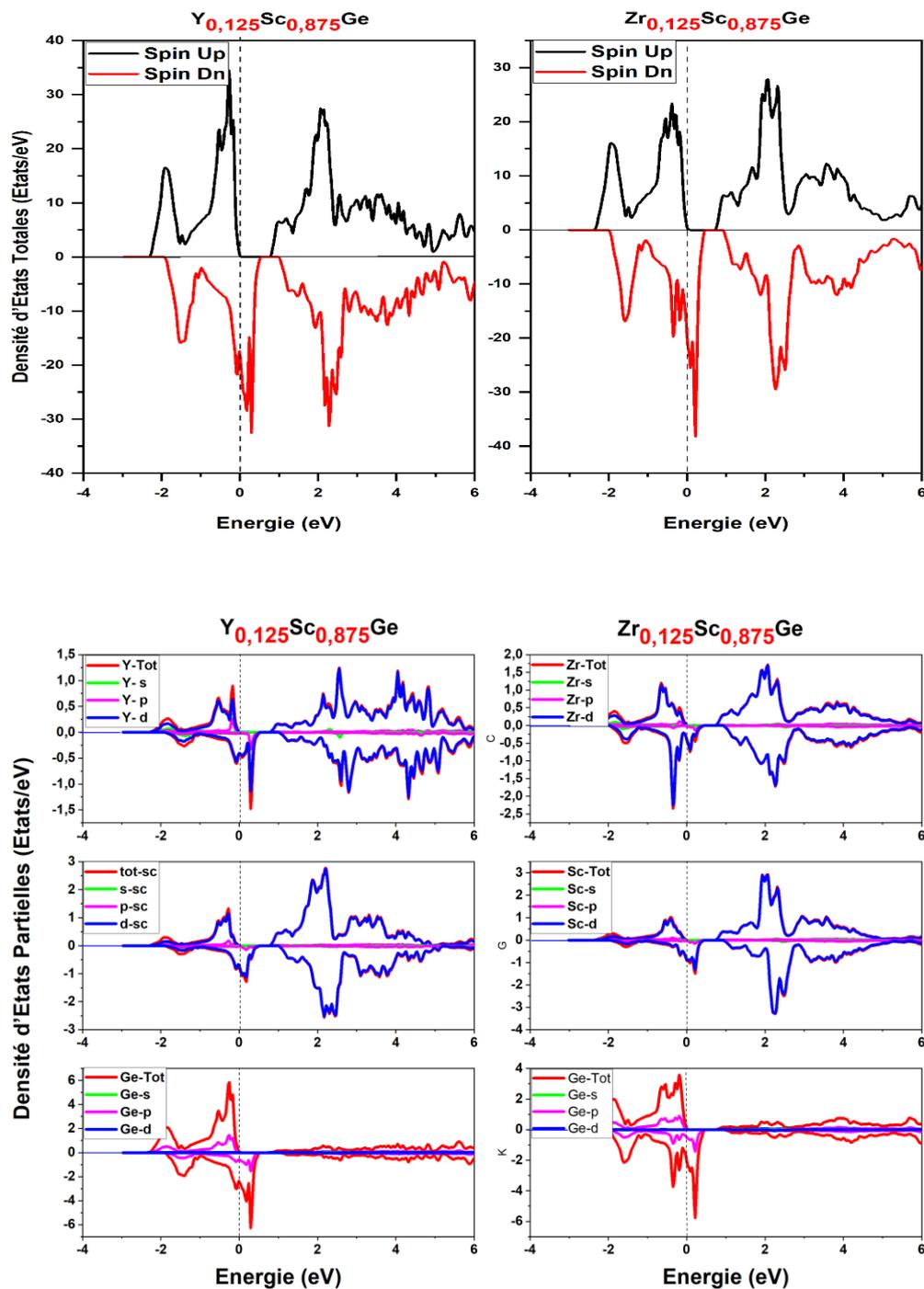


Figure V. 11 Les densités d'états totales et partielles (TDOS) et (PDOS) des alliages Zinc -Blende $M_{0.125}Sc_{0.875}Ge$ ($M=Y, Zr$) à d'équilibre par la GGA

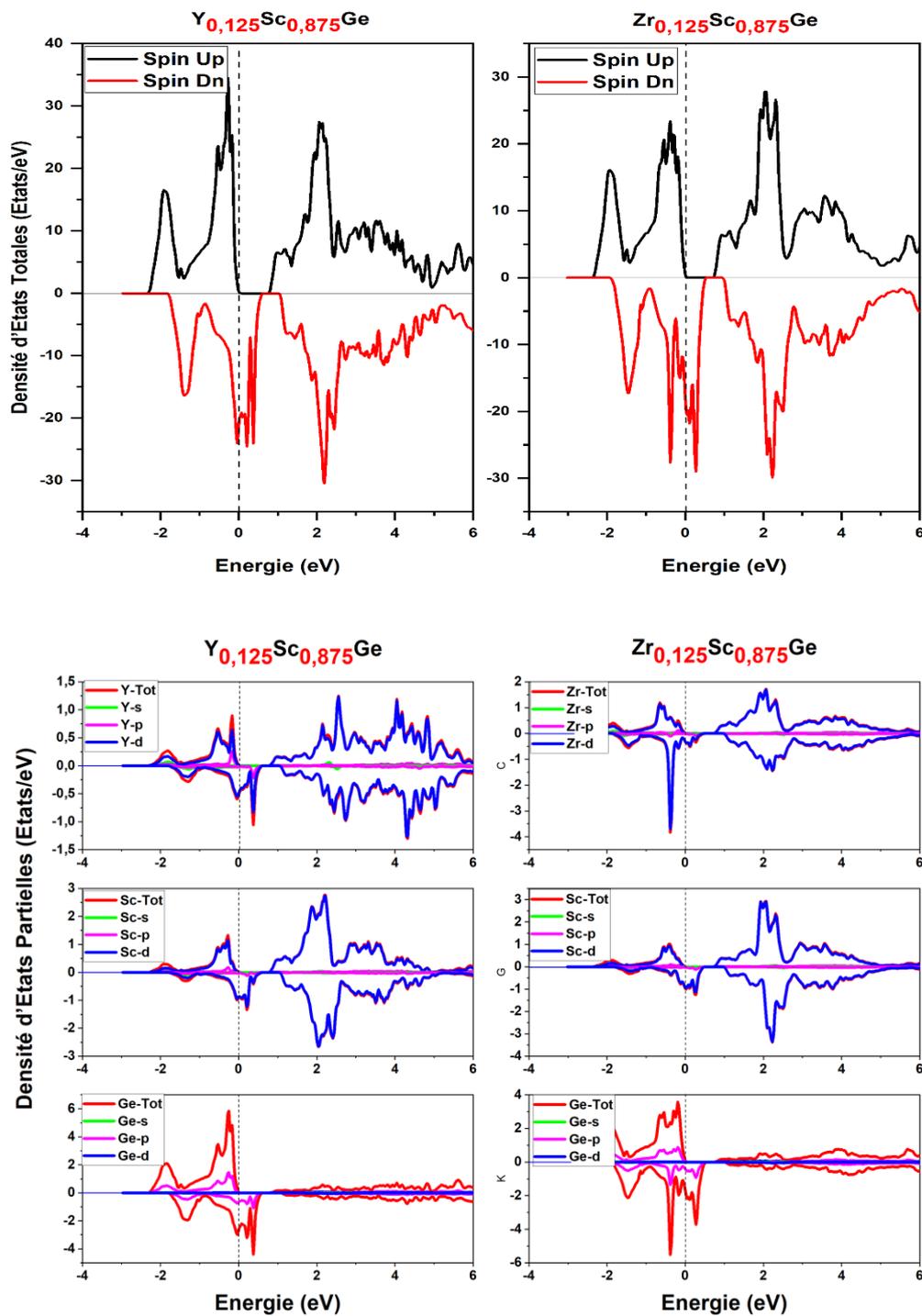


Figure V. 12 Les densités d'états totales et partielles (TDOS) et (PDOS) des alliages Zinc-Blende $M_{0.125}\text{Sc}_{0.875}\text{Ge}$ ($M=\text{Y}, \text{Zr}$) à d'équilibre par la GGA +mBJ

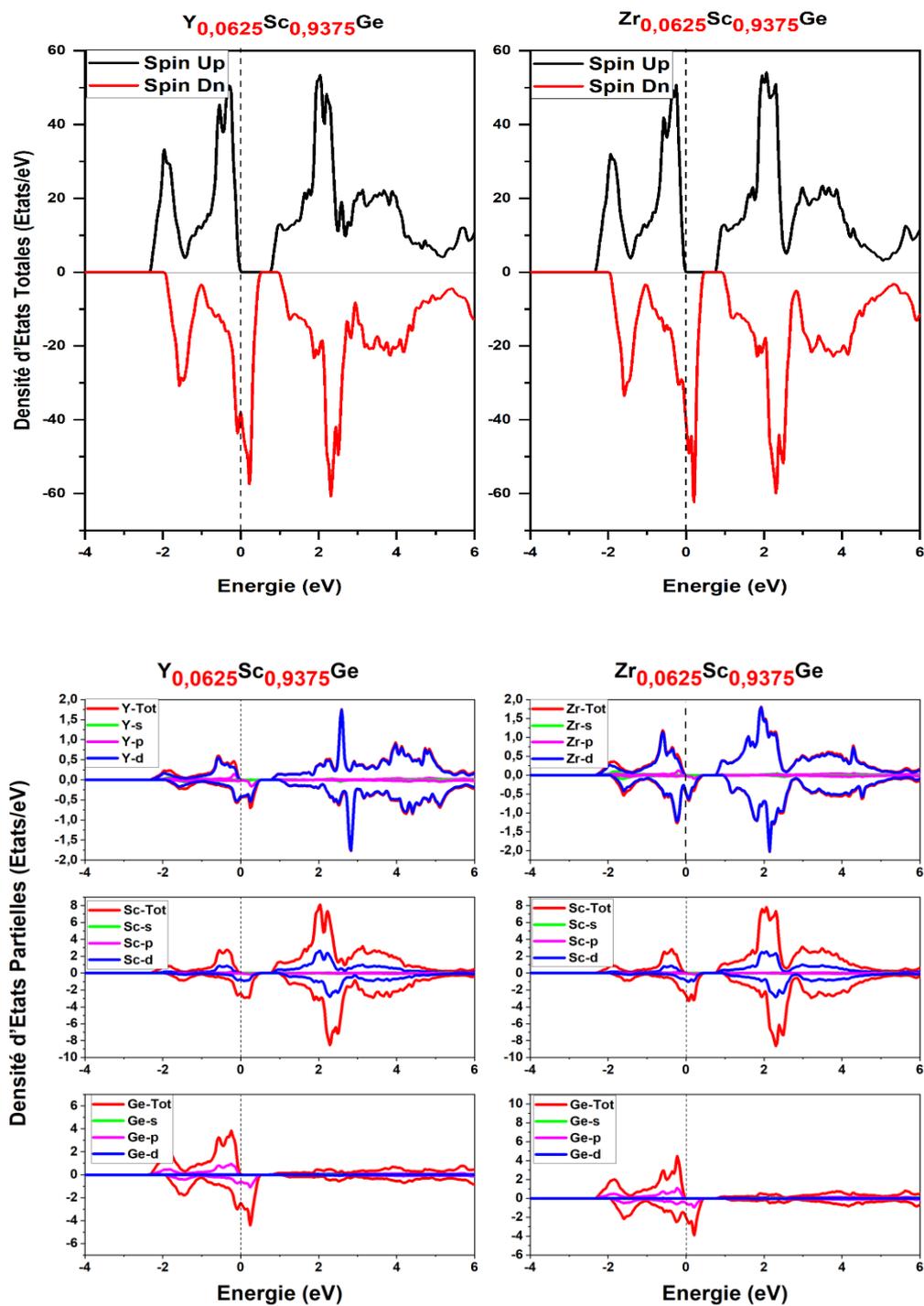


Figure V. 13 Les densités d'états totales et partielles (TDOS) et (PDOS) des alliages Zinc-blende $M_{0.0625}Sc_{0.9375}Ge$ ($M=Y, Zr$) à d'équilibre par la GGA

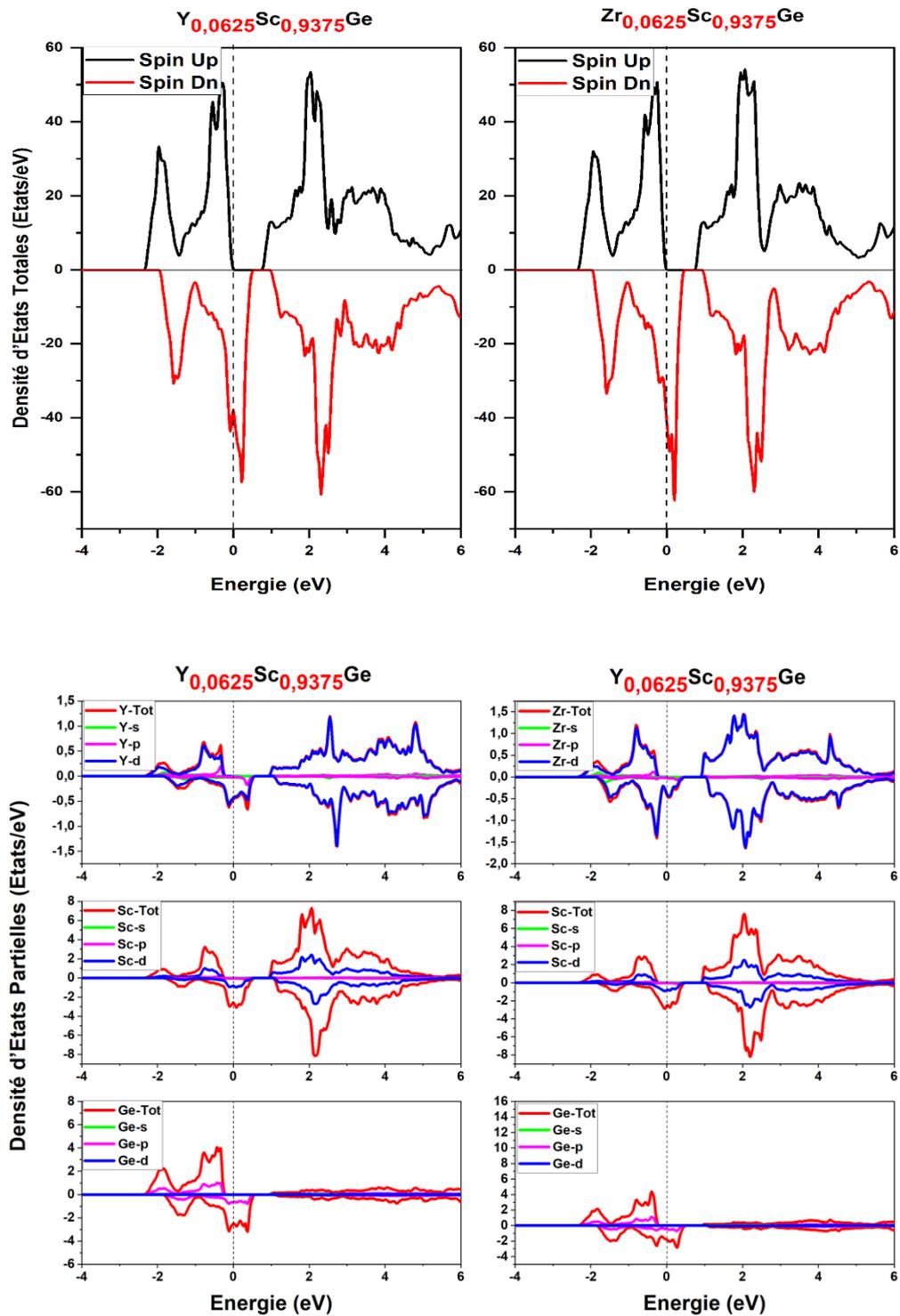


Figure V. 14 Les densités d'états totales et partielles (TDOS) et (PDOS) des alliages Zinc-blende $M_{0.0625}Sc_{0.9375}Ge$ ($M=Y, Zr$) à d'équilibre par la GGA +mBJ

V.5 Les propriétés Magnétiques

Les moments magnétiques totaux des alliages $Y_{0.125}Sc_{0.875}Ge$ et $Zr_{0.125}Sc_{0.875}Ge$, formés avec le nombre d'espace 216 étaient respectivement de 8 μB et 7 μB . Étant donné que la structure créée ici est basée sur les structures à base de 0,25 en créant une supercellule $2 \times 2 \times 2$, les valeurs de moment magnétique obtenues par cellule unitaire devraient être la moitié de celles obtenues ci-dessus, c'est-à-dire 4,00 $\mu B/f.u.$ et 3.50 $\mu B/f.u.$. Les moments magnétiques totaux des alliages $Y_{0.0625}Sc_{0.9375}Ge$ et $Zr_{0.0625}Sc_{0.9375}Ge$ formés avec le nombre d'espace 217 ont été obtenus à 16 μB , 15 μB . La structure atomique est réalisée en créant une supercellule $2 \times 2 \times 2$ de la structure de base 0,25, avec des densités d'électrons environ 4 fois dans cette symétrie. Par conséquent, les valeurs de moment magnétique obtenues par cellule unitaire devraient être égales à un quart de celles obtenues ci-dessus, c'est-à-dire 4,00 $\mu B/f.u.$ et 3,75 $\mu B/f.u.$ Tandis que Le moment magnétique total était de 3.00 $\mu B/f.u.$ pour le rapport de 0.25 dans les alliages Y-Sc-Ge et Zr-Sc-Ge. On peut dire que lorsque le rapport Sc augmente, les caractères demi-métalliques augmentent également. Par conséquent, les alliages ternaires $M_x(M = Y, Zr) Sc_{1-x}Ge$ ont été obtenus en tant qu'alliages alternatifs qui peuvent être utilisés dans des applications de spintronique grâce à leurs propriétés électroniques, structurelles, magnétiques et demi-métalliques.

Tableau V. 8 Les moments magnétiques totaux et partiels des alliages $Y_{0.25}Sc_{0.75}Ge$ et $Zr_{0.25}Sc_{0.75}Ge$

Alliage	M_{Tot}	M_y	M_{Zr}	M_{Sc}	M_{Ge}
$Y_{0.25}Sc_{0.75}Ge$	4.0000	0.18529		0.21322	0.40013
$Zr_{0.25}Sc_{0.75}Ge$	3.0000		-0.04409	0.23061	0.29926

Références bibliographiques

- [01] Blaha, P., et al. WIEN2k, Techn. Univ. Wien, Austria. (2001) ISBN 3-9501031-1-2.
- [02] Tran, Fabien, and Peter Blaha. "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential." *Physical review letters* 102.22 (2009): 226401.
- [03] Blaha, P., et al. "An augmented plane wave+ Local orbital program for calculating properties of solids." *J. Chem. Phys.* 152 (2020): 07410.
- [04] Mun Wong, Kin, et al. "First-principles investigation of the size-dependent structural stability and electronic properties of O-vacancies at the ZnO polar and non-polar surfaces." *Journal of Applied Physics* (2013) 113.1.
- [05] Mun Wong, Kin, et al. "Spatial distribution of neutral oxygen vacancies on ZnO nanowire surfaces: an investigation combining confocal microscopy and first principles calculations." *Journal of Applied Physics* (2013) 114.3.
- [06] Hohenberg, Pierre, and Walter Kohn. "Inhomogeneous electron gas." *Physical review* 136.3B (1964): B864.
- [07] Perdew, John P., Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. "Generalized gradient approximation made simple." *Physical review letters* 77.18 (1996): 3865.
- [08] Becke, Axel D., and Erin R. Johnson. "A simple effective potential for exchange." *The Journal of chemical physics* (2006) 124.22.
- [09] Murnaghan, F. D. "Proc. Natl. Acad. Sci. USA." *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944): 244.
- [10] Shang, Shun-Li, et al. "First-principles thermodynamics from phonon and Debye model: Application to Ni and Ni₃Al." *Computational Materials Science* 47.4 (2010): 1040-1048.
- [11] Soulen Jr, R. J., et al. "Measuring the spin polarization of a metal with a superconducting point contact." *science* 282.5386 (1998): 85-88.

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif de notre recherche consistait à explorer de nouveaux matériaux pour des applications en spintronique, appelés semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Pour cela, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des composés $\text{Ga}_{1-x}\text{Co}_x\text{P}$ ($x = 0,125, 0,25, 0,75$ et 1) dans la phase ferromagnétique, obtenus à partir du dopage du semi-conducteur binaire GaP par le métal de transition : le cobalt (Co). Aussi, on s'est attaché à étudier l'effet de dopage magnétique sur les propriétés physiques de système ScGe ($\text{M}_x\text{Sc}_{1-x}\text{Ge}$).

L'investigation des propriétés susmentionnées de ces matériaux a été effectuée en utilisant la méthode de simulation numérique ab-initio dite FP-LAPW + Lo (The Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave Method With Local Orbitals) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et en utilisant les approximations GGA-PBE et Hubbard (U) tel qu'implémenté dans le code Wien2k.

Tout d'abord, nous avons étudié l'influence du cobalt (Co) sur l'évolution des propriétés du semi-conducteur binaire GaP. Nous avons donc choisi les cinq composés $\text{Ga}_{1-x}\text{Co}_x\text{P}$ ($x = 0,125, 0,250, 0,75$ et 1) cristallisant dans la structure du type B1. L'étude de leurs propriétés structurales a montré qu'ils étaient plus stables dans la phase ferromagnétique (FM) que dans la phase antiferromagnétique (AFM) ou paramagnétique (PM). D'autre part, nous avons relevé une tendance décroissante de la constante de réseau avec l'augmentation du taux de (Co), expliquée par la réduction de rayon ionique de Co^{3+} par rapport à celui du cation Ga^{3+} . Cette diminution du paramètre du réseau entraîne systématiquement une diminution du volume de la cellule unitaire et par conséquent une élévation de la valeur du module de compressibilité.

Conclusion Générale

L'énergie de formation a montré que les composés ternaires $\text{Ga}_{1-x}\text{Co}_x\text{P}$ ($x=0,125, 0,25, 0,50, 0,75$) sont thermodynamiquement stables.

Les propriétés électroniques ont montré que les composés ternaires sont des demi-métaux ferromagnétiques présentant une polarisation de spin complète (100 %) au niveau de Fermi, avec un comportement semi-conducteur pour les spins minoritaires et un comportement métallique pour les spins majoritaires. Une forte hybridation de type p-d entre les états d de Co et p de P est observée expliquant l'origine du ferromagnétisme dans les composés.

La valeur du moment magnétique total des composés ternaires est égale à $2 \mu\text{B}$, une grande partie provient principalement de l'élément dopant Co, et le reste provient des éléments non-magnétiques Ga et P et de l'espace interstitiel. Les moments magnétiques de faibles amplitudes localisés sur les sites atomiques Ga et P sont dus à l'hybridation entre les états électroniques 3d-Co et 3p-P, cette hybridation garantit la stabilité de l'état ferromagnétique des composés.

L'état ferromagnétique dans les composés étudiés est stabilisé par les mécanismes d'échange p-d et par celui du double-échange.

Les composés $\text{Ga}_{1-x}\text{Co}_x\text{P}$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.75$ et 1 sont prédits comme étant des matériaux demi-métalliques ferromagnétiques (HMF half-metallic ferromagnets) avec des gaps demi-métalliques et une polarisation complète en spin pouvant faire d'eux des candidats prometteurs pour les applications dans le domaine de la spintronique.

Dans la deuxième partie de notre travail, les études ab initio des alliages ternaires dilués M_x ($\text{M} = \text{Y}, \text{Zr}$) - Sc_{1-x}Ge ont été calculées pour $x = 0.25, 0.125,$ et 0.0625 dans les méthodes GGA et GGA +mBJ. Les phases ferromagnétiques les plus stables de tous les alliages ont été obtenues.

Conclusion Générale

Les propriétés électroniques ont montré que les composés ternaires sont des demi-métaux ferromagnétiques présentant une polarisation de spin complète (100 %) au niveau de Fermi, avec un comportement semi-conducteur pour les spins majoritaires et un comportement métallique pour les spins minoritaires.

Finalement, Les moments magnétiques totaux augmentent avec l'augmentation de la concentration de Sc.

En bref, les alliages ternaires M_x ($M = Y, Zr, Nb$) $-Sc_{1-x}-Ge$ peuvent être des matériaux candidats pour des applications spintroniques, grâce à leurs propriétés électroniques, magnétiques et demi-métalliques.

Perspectives

En perspectives, on compte calculer la température de curie de nos composés et la réalisation expérimentale de ces alliages étudiés. Aussi la recherche de nouveaux composés demi-métalliques ferromagnétiques à base de phosphore de Gallium.

Résumé

Nous avons effectué des calculs de premier-principe afin d'étudier la structure électronique et les propriétés demi-métalliques ferromagnétiques des composés $Ga_{1-x}Co_xP$ et $M_x(M=Y, Zr)Sc_{1-x}Ge$ dans la structure Zinc Blende à des concentrations ($x = 0.125, 0.25, 0.75$ et 1), ($x=0.0625, 0.125, 0.25$) respectivement, en utilisant l'approche des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) de la théorie fonctionnelle de la densité avec l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) et (PBE-GGA + U) pour traiter correctement les électrons "d" délocalisés et le potentiel de Tran Blaha modified Becke-Johnson (TB-mBJ) pour l'estimation de l'énergie d'échange et de corrélation tel qu'implémenté dans le code Wien2k.

Des caractéristiques telles que la constante de réseau, le module de compressibilité et sa première dérivée, les structures de bandes en spin polarisé, les densités d'états électroniques totales et partielles et les propriétés magnétiques ont été calculées.

La structure électronique montre que les composés $Ga_{1-x}Co_xP$ et $M_x(M=Y, Zr)Sc_{1-x}Ge$ à toutes les concentrations étudiées sont demi-métalliques ferromagnétiques avec une polarisation de spin complète de 100%. Les moments magnétiques totaux calculés pour $Ga_{1-x}Co_xP$ et $M_x(M=Y, Zr)Sc_{1-x}Ge$ confirme le comportement demi-métallique ferromagnétique de ces composés. Nous avons également calculé les valeurs du splitting de spin des bandes de valence et de conduction et les constantes d'échange pour les alliages $Ga_{1-x}Co_xP$ ($x=0.125, 0.25, 0.75$ et 1). Nous avons constaté que l'état ferromagnétique est stabilisé par l'échange p-d associé au mécanisme du double-échange. Les composés $Ga_{1-x}Co_xP$ et $M_x(M=Y, Zr)Sc_{1-x}Ge$ s'avèrent être de nouveaux candidats prometteurs pour les applications dans les domaines de la spintronique.

Mots-clés : Semi-conducteur magnétique dilué, Premier-principe, WIEN2k, LAPW, moment magnétique, GGA, GGA+U, GGA+mBJ, structure de bande, spintronique

Abstract

We performed first-principle calculations to study the electronic structure and ferromagnetic half-metallic properties of the compounds $\text{Ga}_{1-x}\text{Co}_x\text{P}$ and $\text{M}_x(\text{M}=\text{Y}, \text{Zr})\text{Sc}_{1-x}\text{Ge}$ in the Zinc Blende structure at concentrations ($x=0.125, 0.25, 0.75$ and 1), ($x=0.0625, 0.125, 0.25$) respectively, using the full potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW) approach of the density functional theory with generalized gradient approximation of Perdew–Burke–Ernzerhof (GGA-PBE) and (PBE-GGA + U) for treating delocalized “d” electrons correctly and the modified Tran Blaha Becke-Johnson potential (TB-mBJ) for exchange and correlation energy estimation as implemented in the Wien2k code.

Features such as lattice constant, bulk modulus and its first derivative, spin-polarized band structures, total and local or partial electronic densities of states and magnetic properties have been computed.

The electronic structure shows that the compounds $\text{Ga}_{1-x}\text{Co}_x\text{P}$ and $\text{M}_x(\text{M}=\text{Y}, \text{Zr})\text{Sc}_{1-x}\text{Ge}$ at all concentrations studied are half metallic ferromagnets with 100% full spin polarization. The total magnetic moments calculated for $\text{Ga}_{1-x}\text{Co}_x\text{P}$ and $\text{M}_x(\text{M}=\text{Y}, \text{Zr})\text{Sc}_{1-x}\text{Ge}$ confirm the half metallic ferromagnets behavior of these compounds. We also calculated the spin splitting values of the valence and conduction bands and the exchange constants for the $\text{Ga}_{1-x}\text{Co}_x\text{P}$ alloys ($x=0.125, 0.25, 0.75$ and 1). We found that the ferromagnetic state is stabilized by the p-d exchange associated with the double-exchange mechanism. The compounds $\text{Ga}_{1-x}\text{Co}_x\text{P}$ and $\text{M}_x(\text{M}=\text{Y}, \text{Zr})\text{Sc}_{1-x}\text{Ge}$ are found to be promising new candidates for applications in the fields of spintronics.

Keywords: Diluted magnetic semiconductor, First-principle, WIEN2k, LAPW, magnetic moment, GGA, GGA+U, GGA+mBJ, band structure, spintronics

الملخص

قمنا بإجراء حسابات من المبادئ الأولية من أجل دراسة البنية الإلكترونية و الخصائص نصف المعدنية المغناطيسية للمركبات شبه الموصلية المخففة $Ga_{1-x}Co_xP$ و $M_x(M=Y, Zr)Sc_{1-x}Ge$ في طور هيكل الزنك التركيزات $(x=0.0625, 0.125, 0.25)$, $(x=0.125, 0.25, 0.75 \text{ and } 1)$ ، على التوالي، باستخدام مقارنة طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا ذات الكمون الكامل FP-LAPW لنظرية الكثافة الوظيفية DFT ضمن تقريب التدرج GGA و GGA+U للتعامل بشكل صحيح مع الإلكترونات غير المحددة "d" و كمون باك جونسون المعدل من طرفتران و بلاها (Tran Blaha modified Beckie Johnson (TB-mBJ) لتقدير طاقة التبادل والارتباط المدمجة في برنامج Wien2k.

وقد تم حساب ميزات فيزيائية مثل ثابت الشبكة البلورية ، معامل القابلية للانضغاط و مشتقته الأولى ، بنية النطاق الإلكتروني مستقطبة اللف المغزلي (السبين)، كثافات الحالات الإلكترونية الكلية و الموضعية أو الجزئية والخصائص المغناطيسية.

تظهر البنية الإلكترونية أن المركبات $Ga_{1-x}Co_xP$, $M_x(M=Y, Zr)Sc_{1-x}Ge$ لجميع التركيزات المدروسة أنها مركبات نصف معدنية فيرومغناطيسية مع استقطاب كامل اللف الدوران المغزلي بنسبة 100%. العزوم المغناطيسية الإجمالية المحسوبة ل $Ga_{1-x}Co_xP$, $M_x(M=Y, Zr)Sc_{1-x}Ge$ تؤكد السلوك نصف المعدني الفيرومغناطيسي لهذه المركبات. قمنا أيضا بحساب قيم انقسام نطاقات التكافؤ والتوصيل وثوابت التبادل $N_0\alpha$ و $N_0\beta$ للمركب $Ga_{1-x}Co_xP$, كما وجدنا أن الحالة الفيرو مغناطيسية تستقر من خلال التبادل p-d المرتبط بآلية التبادل المزدوج. المركبات $Ga_{1-x}Co_xP$, $M_x(M=Y, Zr)Sc_{1-x}Ge$ تبدو أنها جديدة و واعدة للتطبيقات في ميادين السبينترونيك.

الكلمات المفتاحية: أشباه الموصلات المغناطيسية المخففة ، WIEN2k ، المبدأ الأول ، GGA ، GGA+U

، العزم المغناطيسي ، مخطط عصابات الطاقة، السبينترونيك. LAPW ، GGA+mBJ