

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

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA  
FACULTE DES SCIENCES



## MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

### MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Spectroscopie moléculaire

Par

Mlle. KHALIFATI Fatima Zohra

Sur le thème

**Etude de premier-principe des propriétés électroniques  
et magnétiques de CaO dopé au chrome.**

Soutenu le /06/2016 devant le jury composé de

Mr ELKEURTI	Mohammed	Professeur	(Université de Saïda)	Président
Mr DOUMI	Bendouma	Maître de conférences A	(Université de Saïda)	Encadreur
Mr MOKADDEM	Allel	Maître de conférences A	(Université U.S.T.H.B Bab Ezzouar, Alger)	Co-encadreur
Mr BOUDALI	Abdelkader	Maître de conférences A	(Université de Saïda)	Examinateur
Mr ZEMOULI	Mostefa	Maître de conférences B	(Université de Saïda)	Examinateur

Année Universitaire 2015 - 2016

## Dédicaces

*A mon chère père « Khalfallah » qui m'a soutenu et a été toujours à mes côtés pour arriver où j'en suis aujourd'hui.*

*A ma très chère mère : Haja Aoualî*

*A ma très chère sœur : Fatima*

*A mes chers frères : Youcef, Moussa, Mohammed, Lahcen.*

*A mes chères sœurs : Fatouma, Mokhtarâ, Hadjira, Zohra, Manal, Wiam, Asma, Khadija, Fatiha.*

*A mon adorable sœur : Aïssâni Assia*

*A mes chères amis : Hafssa, Fatima, Halima, Hanane, Aïnouma, Mary.*

*A toute la famille : Khalifati et Saïdi.*

*A toute ma promotion Master Spectroscopie :  
Mourad, Youcef, Seguier, Aamara, Khadija.*

*Je dédis ce modeste travail*

---

## *Remerciement*

*Ce mémoire de master a été réalisé à l'universitaire Docteur Moulay Tahar de SAIDA (ALGERIE).*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur DOUMI Bendouma rapporteur de ce mémoire, maître de conférences à l'université de Saïda, et à Monsieur Mokaddem Allel co-encadreur, maître de conférences à l'université U.S.T.H.B. Bab Ezzouar Alger, pour ses conseils et encouragements. Je les remercie pour ses esprits scientifiques, ses compréhensions, ses disponibilités, et la patience qu'ils mon témoignée pendant toute la période de ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect et ma grande estime.*

*Mes plus sincères remerciements aux membres de jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail. Ma profonde gratitude à monsieur ELKEURTI Mohammed professeur à l'université de Saïda pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury. Je tiens à remercier monsieur BOUDALI Abdelkader maître de conférences à l'université de Saïda, et monsieur BOUTALEB Miloud maître assistant à l'université de Saïda, qui mon fait l'honneur en acceptant de faire partie de ce jury pour l'examen de ce mémoire.*

---



**SOMMAIRE**

# Table des matières

Introduction générale	01
Bibliographie .....	06
<b>CHAPITRE I</b>	
(Semiconducteurs Magnetiques Dilués DMS ) .....	07
<b>I-1. Introduction .....</b>	08
<b>I-2. Définition d'un semiconducteur magnétique dilué .....</b>	08
<b>I-3. L'électronique de spin (spintronique) .....</b>	09
<b>I-4. Interactions magnétiques dans les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) .....</b>	11
<b>I-4.1. Interaction d'échange sp – d .....</b>	11
<b>I-4.2. Le double échange .....</b>	12
<b>I-4.3. Le super-échange .....</b>	13
<b>I-4.4. Le couplage RKKY .....</b>	15
<b>I-5. Définition d'un matériau demi-métallique .....</b>	17
<b>I-6. Les différents types des DMS .....</b>	18
<b>I-6.1. Les DMS à base de semiconducteurs IV-VI .....</b>	18
<b>I-6.2. Les DMS à base de semiconducteurs III-V .....</b>	18
<b>I-6.3. Les DMS à base de semiconducteurs II-VI .....</b>	19
<b>I-6.4. Les DMS à base de semiconducteurs IV .....</b>	20
 Bibliographie .....	21

## CHAPITRE II

{ La théorie de la fonctionnelle de la densité ( Density Functional Theory ) " DFT " }	23
II-1. Les approximations de base .....	24
II-1.1. Hamiltonien exact du cristal .....	24
II-1.2. Approximation de Born-Oppenheimer .....	25
II-1.3. Approximation de Hartree .....	26
II-1.4. Approximation de Hartree-Fock .....	28
II-2. Présentation de la DFT .....	29
II-2.1. Introduction .....	29
II-2.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	31
II-2.3. L'idée de Kohn et Sham .....	32
II-2.4. Equations de Kohn et Sham .....	34
II-2.5. Approximation de la densité locale (LDA) .....	35
II-2.6. Approximation du gradient généralisé (GGA) .....	38
II-3. Procédure d'autocohérence du calcul de potentiel .....	39
Bibliographie .....	41

## CHAPITRE III

Méthodes des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) .....	43
III.1. Présentation de la méthode (FP-LAPW) .....	44
III-2. La méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	44
III-3. Principe de la méthode FP-LAPW .....	48
III-3.1. Les rôles des énergies de linéarisation .....	50
III-3.2. Construction des fonctions radiales .....	51
Bibliographie .....	53

## CHAPITRE IV

<b>( Résultats et interprétations )</b> .....	54
<b>IV-1. Description du code wien2k</b> .....	55
<b>IV-2. Détails des calculs</b> .....	59
<b>IV-3. Propriétés structurales des composés CaO et Ca<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>O</b> .....	61
<b>IV-3.1. Description des structures de CaO et Ca<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>O</b> .....	61
<b>IV-3.2. Paramètres structuraux</b> .....	63
<b>IV-4. Propriétés électroniques du composé Ca<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>O</b> .....	65
<b>IV-4.1. Densités d'états électroniques (D.O.S)</b> .....	65
<b>IV-4.2. Structures de bandes</b> .....	67
<b>IV-5. Propriétés magnétiques des composés Ca<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>O</b> .....	71
<b>Bibliographie</b> .....	72
<b>Conclusion</b> .....	74

*Introduction générale*

## *Introduction générale :*

Le traitement de données pour les applications des dispositifs à mémoire magnétique (MRAM) [1], le stockage des informations à ultra haute densité, et à plus long terme dans la conception de nouveaux composants électronique est l'intérêt d'une nouvelle technologie appelée spintronique. L'électronique de spin (ou spintronique) [2] est une discipline à la frontière entre le magnétisme et l'électronique qui cherche à utiliser le spin de l'électron comme d'un nouveau degré de liberté. Cette nouvelle branche de l'électronique, ouvre des portes à des applications nouvelles pour la technologie bien maîtrisée, basée sur le spin de l'électron. L'avantage prévu de la spintronique sur l'électronique conventionnelle serait non-volatilité, l'augmentation de vitesse de traitement des données, l'augmentation de la densité des transistors et diminution de la consommation d'énergie [3].

Les origines de l'électronique de spin remontent sur les travaux de Grünberg, Schreiber et al. en 1986 de la découverte du couplage d'échange entre deux couches ferromagnétiques séparées par une couche non magnétique, et à la découverte de la magnétorésistance géante en 1988 dans des multicouches de Fe/Cr par deux groupes de chercheurs indépendantes, celle d'Albert Fert de l'Université de Paris Sud – Orsay [4], et de Peter Grünberg du Centre de recherche de Jülich en Allemagne (Baibich, Broto et al. 1988; Binash, Grünberg et al. 1989).

Une révolution de l'électronique de spin a été marquée par l'intégration de cette propriété dans les dispositifs des semiconducteurs et 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 semiconducteur) [2, 5, 6], 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. L'évolution de cette nouvelle technologie été assez lents dans ce domaine des semiconducteurs, en raison de, en raison de la difficulté d'injecter efficacement des spins d'un métal dans les semiconducteurs, à cause de la grande différence de densité de porteurs dans les deux matériaux. Ce problème a conduit de différentes équipes à contourner l'obstacle en essayant d'élaborer des semiconducteurs magnétiques dilués ou « Diluted Magnetic Semiconductors (DMS) ».

Les semiconducteurs magnétiques dilués sont des semiconducteurs légèrement dopés par des ions magnétiques, par exemple du GaAs dopé par le Mn. Pour discerner effectivement les applications de ces matériaux, il est maintenant essentiel de découvrir des semiconducteurs ferromagnétiques pouvant êtres utiliser dans dispositifs qui fonctionnent à la température ambiante.

Le matériau l'oxyde de calcium CaO dopé par le chrome (Cr), qui est étudié dans ce travail appartient à la famille des semiconducteurs de type II-VI. Il est un important semiconducteur caractérisé par un grand gap interdit indirect associe à la transition  $\Gamma$  et X et par sa large bande de valence. Ce matériau a été considéré depuis longtemps comme l'un des matériaux les plus fondamentales pour les sciences industrielles en raison de leur large gamme d'applications allant de la catalyse à la microélectronique [7].

Le but de ce travail est de faire une étude théorique par l'utilisation des méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité sur les propriétés électroniques et ferromagnétiques du semiconducteur l'oxyde de calcium CaO

dopé par l'atome de chrome (Cr) dans la structure NaCl B1. Cette étude permet de faire des investigations sur les structures électroniques et le comportement demi-métallique ferromagnétique de ce composé et la possibilité de le utiliser dans les applications de l'électronique de spin. Nous avons utilisé dans nos calculs le code WIEN2K, basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [8], où l'énergie d'échange et corrélation est traitée par l'approximation du gradient généralisé (GGA-WC) de Z. Wu, R.E. Cohen [9]. Les résultats obtenus sont comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

Notre travail comporte quatre chapitres. Le premier chapitre est une discussion sur les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) et les différentes interactions entre porteurs localisés et délocalisés dans ces matériaux.

Le deuxième chapitre est consacré à la théorie de la fonctionnelle de la densité (density functional theory) DFT. Premièrement on présente les différentes d'approximations utilisées dans la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. L'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) consiste en la séparation des mouvements nucléaires et électroniques [10]. L'équivalence entre un système de particules en interaction et un système de particules indépendantes amène à faire l'approximation "orbitalaire", qui en Hartree-Fock se révèle à travers de la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin-orbitales mono-électroniques. Puis on passe à la présentation de la DFT, qui à été élaborée dans les années soixante par Hohenberg et Kohn [11], dont l'idée est de montrer que l'énergie totale d'un système de N électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur, peut

êtes d'écrite par une fonctionnelle  $F[\rho]$  de la densité, qui est universelle, à condition de connaître  $F[\rho]$ , ou du moins une bonne approximation de celle-ci. Nous pouvons donc obtenir l'énergie de l'état fondamental en minimisant l'énergie pour un potentiel extérieur quelconque, et par conséquent, les propriétés de l'état fondamental peuvent être obtenues.

Le troisième chapitre consiste à faire une discussion sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Linearized Augmented Plane Wave) (LAPW), et enfin le quatrième chapitre qui décrit les détails de calculs des propriétés de l'état fondamental par l'utilisation du code WIEN2k [12], complétés par des résultats des propriétés électroniques (densité d'états et structure de bande), et les propriétés magnétiques du  $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$  à la concentration  $x = 0.25$ . Enfin une interprétation et une étude comparative de nos résultats avec d'autres travaux, suivies d'une conclusion générale.

*Bibliographie (introduction générale)*

---

- [1] J. D. Boeck, W. Van Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessein, and G. Borghs, *Semicond. Sci. Technol.*, **17**, 342, (2002).
- [2] S.A. Wolf, et al., *Science* **294**, 1488 (2001).
- [3] M. Kaminska, A. Twardowski, D. Wasik, *J. Mater Sci: Mater Electron.* **19**, 828 (2008).
- [4] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friedrich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2472 (1988).
- [5] H. Ohno, *Science* **281**, 951 (1998).
- [6] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).
- [7] V.R. Chaudhary, A.M. Rajput, A.S. Mamman, *J. Catal.* **178**, 576 (1998).
- [8] Shiwu Gao, *Computer Physics Communications* **153**, 190 (2003)
- [9] Z. Wu, R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* **73**, 235116 (2006)
- [10] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87**, 457 (1927).
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **864**, 136 (1964).
- [12] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties*, Vienna University of Technology, Austria, ISBN 3-9501031-1-2, (2001)

*Chapitre I*

Semiconducteurs Magnétiques Dilués DMS

### **I.1. Introduction:**

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

### **I-2. Définition d'un semiconducteur magnétique dilué :**

Les DMS ou SMSC sont des semiconducteurs pour lesquels on substitue une fraction d'atomes (cation) du semiconducteur hôte par des atomes portant un moment magnétique, par exemple des ions de la série des métaux de transition, ce qui a permis de créer des semiconducteurs aussi proche que possible des semiconducteurs usuels de la microélectronique, mais présentant en outre des propriétés magnétiques très couplées aux propriétés électroniques, et c'est cette combinaison des avantages de la microélectronique et des possibilités de l'électronique de spin qui a donné naissance à de nouveaux dispositifs avec des fonctionnalités à la fois optiques, électroniques et magnétique. La terminologie désignant les semiconducteurs présentant une phase magnétique (ferromagnétisme, antiferromagnétisme, état verre de spin,...) a évolué au cours du temps. Les termes de semiconducteur magnétique dilué (DMS pour Diluted Magnetic

Semiconductor) ou de semiconducteur semi-magnétique ont été employés à partir des années soixante lorsque ces semiconducteurs présentaient une phase magnétique verre de spin. Entre temps le premier DMS à base de semiconducteur III-V a pu être fabriqué en incorporant du Mn dans une matrice InAs [1]. Le InMnAs a montré des propriétés ferromagnétiques car le Mn est un accepteur dans un semiconducteur III-V ce qui induit le ferromagnétisme à travers les trous.

L'appellation "semiconducteur ferromagnétique" est apparue au début des années 90 lorsque les progrès des techniques d'élaboration ont permis d'incorporer une quantité plus importante d'éléments magnétiques dans les semiconducteurs III-V et à partir du moment où ces semiconducteurs présentaient une phase ferromagnétique clairement définie. L'archétype de ces DMS est le GaMnAs qui a certainement été le plus étudié et qui détient le record de la plus grande température de curie avec  $T_C=173K$  [2]

Des recherches continuent dans ce sens pour avoir un DMS dont la température de Curie soit plus grande que la température ambiante. Nous intéressons dans notre travail au semiconducteur magnétique dilué  $Be_{1-x}V_xTe$ .

### I-3. L'électronique de spin (spintronique) :

La recherche permanente sur les technologies actuelles en vue d'améliorer la miniaturisation ainsi que la rapidité des composants met aujourd'hui en évidence les limites de l'électronique classique. C'est pourquoi de plus en plus de projets étudient une nouvelle sorte d'électronique: la spintronique ou électronique de spin est une discipline récente née de la rencontre de l'électronique et du magnétisme [3].

L'électronique utilise les propriétés des électrons, particules élémentaires découvertes par Joseph John Thomson en 1897. Les recherches dans ce domaine ont surtout permis d'améliorer les dispositifs de stockage informatique [4]. L'électron est caractérisé aussi par un spin. La notion de spin de l'électron fut découverte en 1921 grâce à l'expérience de Stern et Gerlach qui permit de quantifier la composante du moment magnétique d'un atome. La spintronique se propose d'utiliser le spin de l'électron en plus de sa charge pour guider les électrons et créer des courants. Dans les années 30, sir Nevill Mott, prix Nobel de physique, a émis l'idée que le spin de l'électron intervient dans la conduction électrique. Cette idée fut reprise par Albert Fert, directeur scientifique au CNRS/Thalès, dans les années 70. Il montra l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans des métaux magnétiques comme le fer et le nickel. Mais les chercheurs se heurtaient à un problème dans tels matériaux; le spin de l'électron ne reste stable que sur une distance de l'ordre de 0,1  $\mu\text{m}$  en moyenne et au-delà il s'inverse. Cette distance est appelée distance de relaxation du spin. C'est ainsi que la plupart des dispositifs fonctionnels en électronique de spin, capteurs et mémoires pour l'essentiel reposent sur des hétéro-structures comportant des couches minces de métaux ferromagnétiques [5]. Albert Fert et ses collaborateurs ont ainsi pu mettre en évidence la magnétorésistance géante (GMR) en 1988 [6]. Son utilisation a permis d'augmenter les capacités de stockage des disques durs des ordinateurs. Albert Fert et Peter Grünberg en Allemagne [7] se sont ainsi vu décerner le prix Nobel de physique en 2007 pour leur découverte.

Aujourd'hui, l'électronique de spin est à la recherche de nouveaux matériaux permettant de répondre à un certain nombre de défis technologiques qui conditionnent la réalisation de nouveaux dispositifs.

Parmi eux, les semi-conducteurs magnétiques dilués font désormais l'objet de nombreuses études. La spintronique possède des applications importantes, les plus répandues étant la lecture des disques durs par la GMR, la magnétorésistance tunnel (TMR: Tunnel Magneto Resistance) et l'écriture des mémoires magnétiques (MRAM: Magnetoresistive Random Access Memories) dans nos ordinateurs.

## I-4. Interactions magnétiques dans les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS)

#### I-4.1. L'interaction d'échange $sp-d$ :

Les porteurs délocalisés sont soit dans la bande conduction principalement composée des orbitales  $s$  des cations, soit dans la bande de valence composée essentiellement des orbitales  $p$  des anions. Les porteurs localisés sont des électrons  $d$  dans le cas des métaux de transition. Les interactions d'échange  $s(p)$ - $d$  entre les deux types de porteurs constituent la caractéristique essentielle de ces semiconducteurs ferromagnétiques. Cette interaction d'échange entre les électrons  $d$  et les porteurs des bandes de valence et de conduction peut s'écrire sous la forme d'un Hamiltonien d'Heisenberg [8]:

Où  $S_i$  est le spin des ions des métaux de transition (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 des ions de métal de transition. En utilisant l'approximation du champ moléculaire on peut remplacer l'opérateur de spin ( $S_i$ ) par sa moyenne thermodynamique  $\langle S \rangle$ .

Les ions de métal de transition (*MT*) étant répartis aléatoirement, l'ordre cristallographique de la structure zinc-blende est brisé. En utilisant l'approximation du cristal virtuel qui consiste à remplacer la somme sur les sites des *MT* par une moyenne sur tous les sites cations multipliée par la concentration de *MT* ( $x$ ), l'hamiltonien peut s'écrire sous la forme:

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

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

$$H_{ech} = -x N_0 \alpha \langle S \rangle s \quad \dots \quad (I.3)$$

$$H_{ech} = -x N_0 \beta \langle S \rangle s \quad \dots \quad (I.4)$$

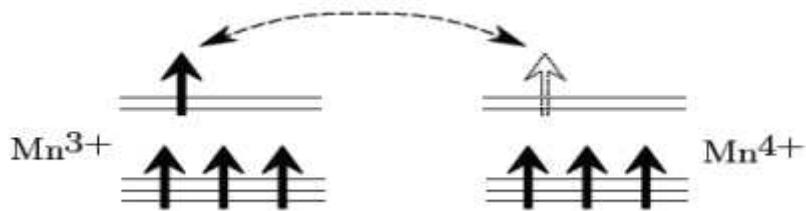
Où ( $xN_0$ ) est la concentration d'ion magnétique,  $\langle S \rangle$  et  $s$  sont les composantes parallèles au champ magnétique des spins des porteurs localisés et délocalisés. Les constantes d'échange  $s - d$  et  $p - d$ , notées  $\alpha$  et  $\beta$  sont respectivement positives (interaction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

#### I-4.2. Double échange :

Jonker et van Santen [9, 10] ont observé, dans les manganites substitués,  $La_{1-x}D_xMnO_3$ , où D est un cation alcalino-terreux divalent, une forte corrélation entre le caractère métallique et ferromagnétique de certains de ces composés. Pour expliquer ceci, Zener [11], a proposé un mécanisme, appelé de le double échange, dans lequel il fait intervenir les ions oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations manganèse de charges +3 et +4, qui sont séparés par une distance trop grande et, pour

lesquels, l'échange direct (cation-cation) est nul. La configuration du système (Figure I-1), avant et après le transfert électronique, peut être décrite 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:  $\psi_+ = \psi_1 + \psi_2$  et  $\psi_- = \psi_1 - \psi_2$ .

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, à une délocalisation des électrons



**Figure I-1 :** Double échange. Cas de deux ions  $\text{Mn}^{+4}$  et  $\text{Mn}^{+3}$ .

#### I-4.3. Super échange :

L'antiferromagnétisme par interaction de super-échange a été mis en évidence pour des cristaux de  $\text{LaMnO}_3$  [12]. Goodenough et al. [13] ont formalisé l'interaction de super échange, ce qui a donné lieu aux règles de Goodenough-Kanamori. Un ion de la série des métaux de transition se trouvant dans un champ cristallin de symétrie quadratique subit une levée de dégénérescence des niveaux électronique 3d en deux groupes séparés par l'énergie du champ cristallin  $\Delta$ . Dans le cas d'une symétrie octaédrique, le triplet de plus basse énergie est appelé  $t_{2g}$  et le doublet de plus haute énergie  $e_g$ . Dans le tableau I.1, montre un schéma qui donne les différentes

configurations cation-anion-cation à 180°. Dans le cas où les deux cations ont une orbitale  $e_g$  à moitié pleine pointant dans la direction de l'anion, le couplage est direct par les règles de Hund et donne de l'antiferromagnétisme fort (cas 1 dans le tableau I.1).

Le cas où les deux orbitales  $e_g$  sont vides (cas 2 dans le tableau I.1) donne également de l'antiferromagnétisme, mais faible. On peut imaginer que les électrons du cation ont une probabilité non nulle de se trouver sur l'orbitale vide  $e_g$ , et que cette probabilité est identique pour les deux cations, ainsi, nous retrouvons le cas 1, mais uniquement pendant un temps très bref, ce qui explique pourquoi l'interaction est faible. Par contre, dans le cas 3 du tableau I.1, un des cations a une orbitale  $e_g$  à moitié pleine et l'autre vide. Dans ce cas, l'électron en question peut virtuellement passer d'un cation à l'autre à condition que les deux cations aient leurs spins parallèles. Ce passage virtuel donne naissance à l'interaction ferromagnétique faible. Nous avons considéré ci-dessus un champ cristallin de symétrie octaédrique. Dans des semiconducteurs zinc blende II-VI dopés avec les métaux de transitions (TM), les ions TM se substituant aux sites des atomes de type (II), voient un champ cristallin de symétrie tétraédrique, et la position en énergie des orbitales  $e_g$  et  $t_{2g}$  est inversée par rapport à ce premier cas. Nous pouvons cependant appliquer le même raisonnement sur l'ordre magnétique. Il est évident que la nature du couplage dépend également de l'angle entre les cations magnétiques, ainsi que de leur concentration. Le super échange ne nécessite pas la présence d'électrons délocalisés, et nous pouvons alors imaginer qu'il existe des cas où la concentration d'ions TM ainsi que l'angle entre eux donne une interaction ferromagnétique.

Cas	Configuration orbitale	Couplage par échange	super-
1		Couplage antiferromagnétique fort	
2		Couplage antiferromagnétique faible	
3		Couplage faible	ferromagnétique
Cation			Description
		Orbitales $t_2$ à demi-remplies et une orbitale $e$ à demi-remplie pointant dans la direction de l'anion.	
		Orbitales $t_2$ à demi-remplies et une orbitale $e$ vide pointant dans la direction de l'anion.	
Anion			Description
		Orbitale $p\sigma$	

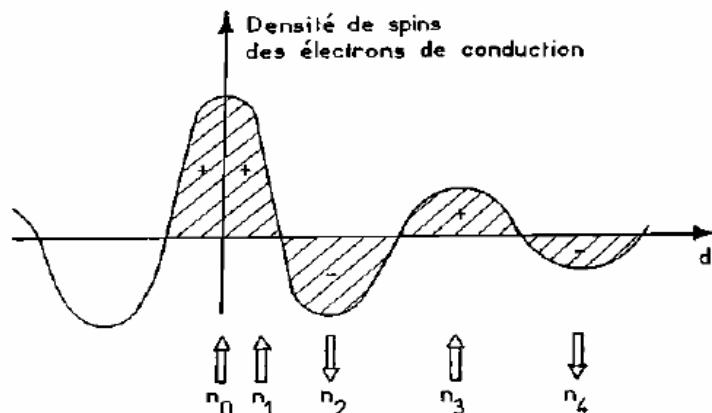
**Tableau I.1:** Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations avoisinants. L'angle entre deux cations est fixé à  $180^\circ$  et description des orbitales 3d du cation et 2p de l'anion.

#### I-4.4. Le couplage RKKY (Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida) :

Le mécanisme RKKY a été introduit pour expliquer le ferromagnétisme dans les terres rares, et l'étude détaillée de Yoshida sur les différentes interactions [14]. 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. L'interaction RKKY est une interaction d'échange indirecte très forte entre les moments localisés portés par les orbitales 4f des terres rares, réalisée par l'intermédiaire des électrons de conduction. Dans ce modèle, le signe du couplage  $J$  dépend de la distance entre deux ions magnétiques, alternativement ferromagnétique et antiferromagnétique (figure I.2).

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 d'un métal non-magnétique donnant lieu à un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique entre les deux couches selon l'épaisseur de la couche non-magnétique [15].



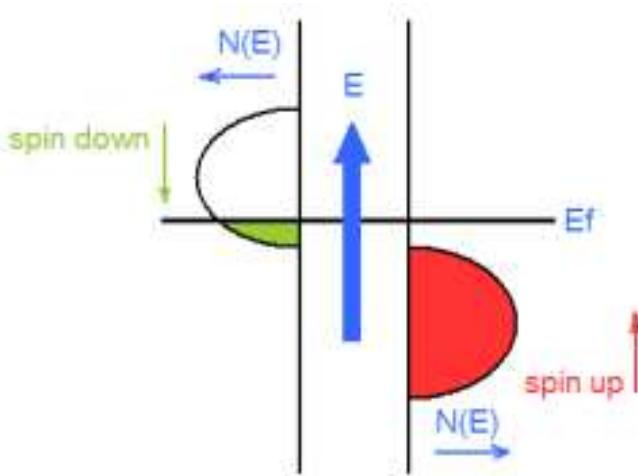
**Figure I.2 :** Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY isotrope. (+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement  $d$  de l'ion magnétique situé en site  $n_0$ . ↑ et ↓ représentent l'orientation des moments magnétiques

### I-5. Définition d'un matériau demi-métallique :

Dans les années 1980 de Groot et al [16] sont les premiers qui ont postulé l'existence de ce nouveau type de matériau demi-métal. Par définition, de tels matériaux ont le niveau de Fermi à l'intérieur de l'intervalle d'énergie de la densité d'états pour une orientation de spin mais possèdent UN caractère métallique pour l'autre orientation de spin, cela signifie que une polarisation entre les deux spins se produise au niveau de Fermi. Cette polarisation (P) peut être définie comme suit:

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

Depuis son introduction par de Groot et ses collègues, la notion de demi-métallique ferromagnétique a suscité un grand intérêt. Le demi-métallique ferromagnétique idéale n'ont qu'une seule direction de spin pour la conduction: la structure de bande à spin polarisé présente un comportement métallique pour un canal de spin, tandis que l'autre présente un gap au niveau de Fermi. En raison du gap pour un sens de spin, théoriquement la densité d'états à une polarisation en spin égale à 100 % au niveau de Fermi. Ce gap est observé pour la densité d'états dans une direction des spins au niveau de Fermi, par exemple les spins majoritaires, de sorte que  $N^{\downarrow}(E_F) = 0$ , mais dans l'autre direction des spins minoritaires  $N^{\uparrow}(E_F) = 1$  (Figure I.3). Cela provoque également une polarisation en spin égale à 100%.



**Figure I.3 :** schéma d'un matériau demi-métallique ferromagnétique.

### I-6. Les différents types des DMS :

On peut classer les DMS en fonction de leurs matrices semi-conductrices hôte en plusieurs types : Les III- V, les IV, les IV-IV et les II-VI ;

#### I-6.1. Les DMS à base des semi-conducteurs IV-VI :

Ces matériaux ont une très grande densité de porteurs, suffisante pour que les interactions ferromagnétiques qu'ils véhiculent soient plus fortes que l'antiferromagnétisme. La possibilité de contrôler l'apparition d'une phase ferromagnétique par la densité de porteurs est connue dans  $Pb_{1-x-y}Sn_xMn_yTe$  depuis 1986 [17]. Toutefois ces matériaux ne sont pas compatibles avec ceux constituant l'électronique moderne, car leur structure cristallographique est différente.

#### I-6.2. Les DMS à base des semi-conducteurs III-V :

Les DMS III-V (essentiellement dopés au manganèse) font aujourd'hui l'objet de nombreuses publications. Le premier composé étudié en couches

minces fut l'arséniure d'indium dopé au Mn. Le groupe d'H. Ohno a reporté en 1989 l'existence d'une phase homogène dans le  $(In_{1-x}Mn_xAs)$  ferromagnétique [18], puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [19]. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semi-conducteurs III-V dopés Mn et notamment le composé  $(Ga_{1-x}Mn_xAS)$  qui fait l'objet, depuis 1996 [20], de nombreuses publications expérimentales et théoriques. Dans les DMS III-V composés de manganèse, les ions magnétiques divalents  $Mn^{+2}$  sont accepteurs. Le couplage ferromagnétique véhiculé par les porteurs, domine. Le caractère magnétique et le dopage sont totalement liés, ce qui est un inconvénient de taille pour l'étude et la compréhension de ces systèmes.

#### I-6.3. Les DMS à base des semi-conducteurs II-VI :

Les DMS II-VI, essentiellement tellure et sélénium, dopés au manganèse, au fer ou au cobalt ont été intensivement étudiés au cours des années 70-80. Les propriétés magnétiques de ces DMS II-VI sont dominées par les interactions de super-échange antiferromagnétiques entre les spins localisés. Ceci induit un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorporés. Les progrès des techniques de croissance et notamment le meilleur contrôle du dopage de ces semi-conducteurs ont permis de mettre en évidence une phase ferromagnétique induite par les porteurs (trous) itinérants [21]. Actuellement les études se concentrent préférentiellement sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétéro-structures (par exemple puits quantiques) et sur les semi-conducteurs ferromagnétiques à température ambiante ( $Zn_{1-x}Co_xO$ ,  $Zn_{1-x}Cr_xTe$ ).

#### **I-6.4. Les DMS à base des semiconducteurs IV :**

Les semiconducteurs IV (Si,Ge) ont été les derniers à investir le champ d'étude des semi-conducteurs magnétiques dilués. La compatibilité avec la technologie à base silicium en fait des candidats privilégiés pour leur abondance et coûts d'exploitation bas. Leur sous-représentations dans le monde des DMS tient probablement aux difficultés à y étudier la polarisation en spin des porteurs par des moyens optiques à cause des gaps indirects du silicium et du germanium. De plus, l'utilisation des semiconducteurs IV a généralement pour conséquence la formation de composés métalliques (siliciures, germaniures).

Depuis quelques années, plusieurs groupes ont reporté la présence de phases ferromagnétiques dans ces matériaux. On peut noter les résultats obtenus sur le Ge dopé Mn [22] ou Cr [23], ou sur le SiC dopé Fe, Ni ou Mn [24].

## *Bibliographie (Chapitre I)*

---

- [1] T. Dietl, A. Haury, and Y. Merle d'Aubigné, Phys. Rev. B, 55(6) : R3347–R3350, (1997)
- [2] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, Armin Segm"uller, L.L. Chang, and L. Esaki, Phys. Rev. Lett., 63 (17), 1849 (1989)
- [3] K.Y. Wang, R.P. Campion, K.W. Edmonds, M. Sawicki, T. Dietl, C.T. Foxon, and B.L. Gallagher. in 27th International Conference on the Physics of semiconductors, Flagstaff, July 2004, ed. by J. Mendez, C. Van de Walle, p.333, (2005)
- [4] Prinz G A, Science, 282 (5394), 1660–1663 (1998)
- [5] Parkin S, Jiang X, Kaiser C, Panchula A, Proceedings of the IEEE, 91(5), 661– 680 (2003)
- [6] Baibich M N, Broto J M, Fert A, Phys. Rev. Lett. , 61(21), 2472–2475 (1988)
- [7] Berkowitz A E, Mitchell J R, Phys. Rev. Lett., 68 (25), 3745–3748 (1992)
- [8] G Bastard, C Rigaux, Y Guldner, J Mycielski, and A Mycielski. J. Phys. , **39** (1), 87 (1978)
- [9] G. H. Jonker et J. H. van Santen, Physica, 16, 337 (1950)
- [10] J. H. van Santen et G. H. Jonker, Physica, 16, 599 (1950)
- [11] C. Zener, Phys. Rev. 83, 299 (1951)
- [12] G. H. Jonkeret J. H. van Santen. Physica, 16:337, (1950)
- [13] J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnotet N. Menyuk. Phys.Rev, 124 :373, (1961)
- [14] M. A. Rudermann and C. Kittel, Phys. Rev. 96 (1954); T. Kasuya, Prog. Theor. Phys. 16 (1956); K. Yoshida, Phys. Rev. 106 (1958)
- [15] K. Sato, H.Katayama – Yoshida, Physica E **10** , 251( 2001)
- [16] R. A. de Groot and F. M. Mueller, Phys. Rev. Lett., 50, 2024 (1983)

- [17] T. Story, R.R.Galazk, R.B.Frankel, et al. Phys.Rev.Lett, 56 :777,(1986)
- [18] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang, and L.Esaki, Phys. Rev. Lett., 63, p. 1849, (1989)
- [19] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, and L. L. Chang, Phys. Rev. Lett., 68, p. 2664, (1992)
- [20] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye, Appl. Phys. Lett., 69, p. 363, (1996)
- [21] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y. M. D'aubigne and S. Tatarenko, Phys. Rev.Lett., 79, p. 511, (1997)
- [22] Y.J. Zhao, T. Shishidou, and A. J. Freeman, Phys. Rev. Lett., 90, 047204, (2003)
- [23] G. Kioseoglou, A. Hanbicki, C. Li, S. Erwin, R. Goswami, and B. Jonker, Appl. Phys. Lett., (2003)
- [24] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, M. E.Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearson, R. G. Wilson, J. M. Zavada, and Y. D. Park, J. Vac. Sci. Technol. A, 20, p. 579, (2002)

## *Chapitre II*

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

## II-1. Les approximations de base :

### II-1.1. Hamiltonien exact du cristal:

On considère un système en mécanique quantique possédant plusieurs particules en interaction (  $N$  noyaux +  $M$  électrons), l'Hamiltonien total ( $\hat{H}_T$ ) associé à ce système, est la somme de l'opérateur énergie cinétique total,  $\hat{T}_T$ , et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes,  $\hat{V}_T$  [4, 5]:

$$\hat{H}_T = \hat{T}_T + \hat{V}_T \dots \dots \dots \text{ (II.1)}$$

L'opérateur Hamiltonien non relativiste total, peut s'exprimer plus précisément selon l'expression :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \dots \dots \dots \text{ (II.2)}$$

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

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} : \text{Énergie cinétique des } N \text{ noyaux de masse } M_n$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} : \text{Énergie cinétique des } M \text{ électrons de masse } m_e$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{Interaction coulombienne attractive noyau-électron}$$

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

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{Interaction coulombienne répulsive noyau- noyau.}$$

Soit:

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \dots \dots \text{ (II.3)}$$

### II-1.2. Approximation de Born-Oppenheimer :

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [1], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, ceci est dû au rapport  $M_n/m_n \approx 1800$ , cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques. Dans ce cas, la fonction d'onde totale du système  $\psi_R(\vec{R}, \vec{r})$  peut, être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux,  $\Phi(\vec{R})$ , et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons  $\psi_R(\vec{r})$  [6].

$$\psi_R(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R}) \psi_R(\vec{r}) \dots \dots \text{ (II.4)}$$

Dans le cadre de cette approximation nous pouvons alors considérer les électrons qui seront traités de façon adiabatique [1]. Le traitement adiabatique consiste à négliger les termes couplés ( $i \neq j$ ) qui proviennent de l'opérateur cinétique des noyaux agissant sur la fonction d'onde électronique  $\psi_R(\vec{r})$ , et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient alors une constante qu'on peut choisir comme une nouvelle référence des énergies. Les conséquences de cette double simplification peuvent mesurer l'évolution des termes contenus dans l'Hamiltonien total du système (équation II.2 et II.3) et

le nouvel Hamiltonien issu de l'approximation de Born-Oppenheimer (équation I.5 et I.6) [5, 7, 8].

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

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \dots \dots \dots \quad (\text{II.6})$$

### II-1.3. Approximation de Hartree :

Cette approximation est due à DOUGLAS HARTREE en 1928 [9,10], qui consiste à supposer que chaque électron du système poly-électtronique peut être décrit par sa propre fonction d'onde. Il en ressort que chaque électron est soumis à un potentiel global, issu du potentiel de confinement, d'une part et des autres électrons, d'autre part. La fonction d'onde globale  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  est ainsi décomposée en un produit de fonctions d'onde élémentaires décrivant l'état d'un électron particulier [11]:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N) \quad \dots \dots \dots \quad (\text{II.7})$$

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

L'équation de Schrödinger relative à une particule, appelée équation de Hartree [12], s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i \quad \dots \dots \dots \quad (\text{II.8})$$

où : 
$$\hat{H}_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \quad \dots \dots \dots \quad (\text{II.9})$$

$V_{ext}(\vec{r})$  représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux dans le système,  $V_i(\vec{r})$  est le potentiel de Hartree pour le  $i^{\text{ème}}$  électron qui remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons avec tous les autres électrons [13]. Ce potentiel est calculé en supposant qu'il existe une densité des électrons  $\tilde{\rho}_i$  associée à chaque électron. Cette densité n'est autre que la probabilité de présence de l'électron.

$$V_i(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}' \frac{\tilde{\rho}_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \dots \quad (\text{II.10})$$

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

$$\tilde{\rho}_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^{N_e} |\psi_j(\vec{r})|^2 \dots \quad (\text{II.11})$$

Somme étendue aux  $N_e$  états mono-électroniques occupés.

En substituant les équations (II.9), (II.10) et (II.11) dans (II.08), s'obtient l'équation de Hartree pour un système mono-électronique:

$$\left( -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \int d^3\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \dots \quad (\text{II.12})$$

Le potentiel de Hartree  $V_i(\vec{r})$ , donné par la relation (II.10), qui en détermine les fonctions d'onde monoélectroniques  $\psi_i(\vec{r})$  est exprimé en terme de ces mêmes fonctions d'onde selon l'équation de (II.11). C'est la raison pour laquelle cette approche est appelée approximation du champ autocohérent [11].

Pour trouver une solution autocohérente avec la formulation de Hartree, et si le nombre d'états monoélectroniques occupés  $N_e$  mis en jeu est très grand, la densité monoélectronique  $\tilde{\rho}_i(\vec{r})$  est supposée égale à la densité électronique totale  $\tilde{\rho}(\vec{r})$ .

$$\tilde{\rho}_i(\vec{r}) = \tilde{\rho}(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^{N_e} |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad \dots \dots \dots \quad (\text{II.13})$$

#### **II-1.4. Approximation de Hartree-Fock**

En 1930 Fock [14] a montré que les solutions de l'hamiltonien de l'expression (I.09) sont contradictoires avec le principe d'exclusion de PAULI, car les fonctions correspondantes ne sont pas antisymétriques par l'échange de deux électrons quelconques. L'anti-symétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad \dots \dots \dots \quad (\text{II.14})$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron  $i$  occupe précisément l'état  $i$ .

Hartree et Fock [15] ont généralisé ce concept en montrant que le Principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant, appelée «**déterminant de Slater**» [16].

$$\psi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{N_e}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_{N_e}(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \dots \text{ (II.15)}$$

Où  $\vec{\sigma}$  représente le spin.

La fonction  $\psi$  donnée par l'équation (II.15) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule [2] :

$$\left( -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \int d^3\vec{r} \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \psi_i(\vec{r}) - \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int d^3\vec{r}' \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}') = E_i \psi_i(\vec{r}) \dots \text{ (II.16)}$$

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons. Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'approximation de Hartree-Fock (AHF), qui sont appelés termes d'énergie de corrélation selon Wigner [17].

## II-2. Présentations de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

### II-2.1. Introduction :

Une autre manière de formuler et de résoudre le problème de la structure électronique du solide est d'utiliser la théorie de fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) de Hohenberg et Kohn [3] qui consiste à écrire l'énergie totale du système des électrons en interactions comme une fonctionnelle de la densité électronique. La DFT est définie comme une théorie exacte permettant de déterminer l'état fondamental d'un système à N électrons [18].

La détermination des propriétés électroniques d'un système à  $N$  électrons revient en principe à la détermination de la fonction d'onde  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ , où  $r_i$  représente la position de chaque électron  $i$ . La fonction d'onde  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  est solution de l'équation de Schrödinger électronique :

$$H\Psi = E\Psi \quad \dots \quad (\text{II.17})$$

Où l'hamiltonien  $H$  du système d'électrons (de masse  $m_e$  et charge  $e$ ) en interaction dans un potentiel externe  $V_{ext}(r)$ , les noyaux étant considérés comme fixes, est la somme de trois termes :

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2}_{T} + \underbrace{\sum_i^N V(r_i)}_{V_{ext}(r)} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|}}_{V_{ee}} \quad (\text{II.18})$$

Dans l'équation (II.18),  $T$  désigne l'énergie cinétique du système et  $V_{ee}$ , le potentiel d'interaction entre les électrons. Le potentiel externe,  $V_{ext}(r)$  est dans le cas présent le potentiel d'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux (repérés par un indice  $\alpha$ ) :

$$V(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}}$$

La résolution de l'équation (II.17) devient très vite complexe en raison du terme d'interaction entre les électrons,  $V_{ee}$ . La DFT constitue donc, en quelque sorte, une alternative à ce problème.

## II-2.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT repose sur le double théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [3], qui s'applique à tout système de  $N$  électrons interagissant dans un potentiel externe  $V_{ext}(r)$  et dont l'état fondamental (appelé GS pour ground-state) est non dégénéré.

### Théorème 1:

La densité électronique  $\rho(r)$  du système dans son état fondamental non dégénéré,

$$\rho(r) = N \int \Psi_{GS}^*(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \Psi_{GS}^*(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) dr_1 dr_2 dr_3 \dots dr_N \dots \text{ (II.19)}$$

détermine de manière unique le potentiel externe  $V_{ext}(r)$ .

Dans le terme « unique » nous devons comprendre « unique à une constante additive près ». En effet, la fonction d'onde GS du système (La fonction d'onde GS du système doit être normalisée dans II.19), et par conséquent la densité de charge, n'est pas modifiée si une constante est ajoutée au potentiel externe [19].

D'après ce théorème, la variable de base du problème n'est plus nécessairement la fonction d'onde, elle est désormais la densité électronique. Ceci conduit à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn.

### Théorème 2 :

Le second théorème de Hohenberg et Kohn [20, 21] découle du premier théorème et reconstruit le principe variationnel d'énergie en fonction de la densité électronique. Il suppose l'existence d'une fonctionnelle universelle de la densité,  $F[\rho]$ , indépendante du potentiel externe  $V_{ext}(r)$ , qui s'écrit :

$$F[\rho] = \langle \Psi_{GS}^{[\rho]} | T + V_{ee} | \Psi_{GS}^{[\rho]} \rangle = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad \dots \dots \dots \quad (\text{II.20})$$

Où  $T[\rho]$  et  $V_{ee}[\rho]$  sont respectivement les fonctionnelles de la densité relatives à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron.

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité, qui s'écrit :

$$E = E[\rho] = F[\rho] + \int dr \ V_{ext}(r) \ \rho(r) \quad \dots \dots \dots \quad (\text{II.21})$$

et dont les propriétés sont :

**a)** La valeur minimale de  $E[\rho]$ , où  $\rho(r)$  est normalisée par  $\int dr \ \rho(r) = N$ , est obtenue pour la densité électronique de l'état fondamental (Eq II.19). En d'autres termes, la vraie densité électronique de l'état fondamental est celle qui minimise  $F[\rho]$  [3, 22].

**b)** La valeur minimale de la fonctionnelle ainsi obtenue est l'énergie totale de l'état fondamental du système.

Par ces théorèmes, Hohenberg et Kohn déplacent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique (eq II.17). La DFT suppose que, si l'on connaît la forme de la fonctionnelle, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. Tout le problème réside donc maintenant dans la formulation de cette fonctionnelle  $F[\rho]$ .

### II-2.3. L'idée de Kohn et Sham :

En s'appuyant sur le fait que les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont valides quel que soit le système, Kohn et Sham ont eu l'idée, en 1965 [23], de

considérer un système fictif de  $N$  électrons indépendants ( $V_{ee} = 0$ ), dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les  $N$  orbitales  $\psi_i$  des électrons, et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction.

La densité électronique s'exprime alors en fonction des orbitales  $\psi_i$ :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad \dots \dots \dots \quad (\text{II.22})$$

L'intérêt de l'introduction de ce système fictif est que l'on peut désormais exprimer la fonctionnelle de l'énergie cinétique en fonction des orbitales  $\psi_i$ :

$$T_s(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(r) \Delta \psi_i(r) \, dr \quad \dots \dots \dots \quad (\text{II.23})$$

(L'indice  $s$  fait référence à une seule particule)

A partir de la densité (II.22), on peut définir la fonctionnelle relative à l'énergie coulombienne (ou énergie de Hartree):

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \, dr \, dr' \quad \dots \dots \dots \quad (\text{II.24})$$

Le lien avec le système en interaction se fait en définissant une énergie d'échange et de corrélation par

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - E_H[\rho] \quad \dots \dots \dots \quad (\text{II.25})$$

On notera que cette énergie d'échange et corrélation (Eq. II.25) contient la partie de l'énergie cinétique du système d'électrons en interaction, que l'on avait négligé en considérant le système fictif d'électrons indépendants.

Avec cette définition de l'énergie d'échange et corrélation, le théorème de Hohenberg et Kohn exprime que l'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant la fonctionnelle :

$$E[\rho] = T_S[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(r) V^{ext}(r) dr \dots \dots \dots \text{(II.26)}$$

où la densité électronique est définie par l'expression (II.22).

#### **II-2.4. Equations de Kohn et Sham :**

Pour mener à bien le calcul de la minimisation de l'énergie totale, telle qu'elle est définie dans la relation (II.26), Kohn et Sham ont appliqué le principe variationnel, non pas par rapport à  $\rho(r)$ , mais par rapport aux orbitales [24]. Pourtant, les orbitales ne peuvent pas varier arbitrairement car elles doivent être orthonormales (car sinon la densité et l'énergie cinétique n'auraient pas la même forme). Il faut donc contraindre

$$\int \psi_i^*(r) \Delta \psi_j(r) dr = \delta_{ij} \dots \dots \dots \text{(II.27)}$$

On définit alors la fonctionnelle

$$\Omega = E[\rho] - \sum_{ij} \varepsilon_{ij} \int \psi_i^*(r) \psi_j(r) dr ,$$

Où les coefficients  $\varepsilon_{ij}$  sont des multiplicateurs de Lagrange. Le minimum de  $E(\rho)$  avec les contraintes (Eq. II.27) est ensuite donné par la solution :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{eff} \right) \psi_i = \sum_i \varepsilon_{ij} \psi_j \dots \dots \dots \text{(II.28)}$$

Avec :

$$V^{eff}(r) = V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \dots \dots \dots \text{(II.29)}$$

Comme le potentiel  $V^{eff}(r)$ , appelé aussi potentiel de Kohn-Sham, est réel (c'est la dérivée fonctionnelle d'une énergie par une densité, qui sont tous deux réels), le hamiltonien effectif de l'équation (II.28) est hermitique.

Donc la matrice  $\mathcal{E}_{ij}$  est hermitique et on peut la diagonaliser. C'est ainsi que l'on obtient les fameuses équations de Kohn-Sham [25]:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{eff} \right) \psi_i = \mathcal{E}_{ij} \psi_i \quad \dots \dots \dots \quad (\text{II.30})$$

Dans les codes de calcul de structures électroniques reposant sur la DFT, la minimisation de l'énergie totale du système se fait donc en résolvant de façon auto-cohérente les équations de Kohn-Sham (Eq. II.30). Ce sont des équations de type Schrödinger, dont les solutions sont des orbitales mono-électroniques. Après résolution des équations (II.30), l'énergie totale du système dans son état fondamental est donnée par [30]:

$$E_{GS} = \sum_i^N \mathcal{E}_i - \frac{e^2}{4\pi\mathcal{E}_0} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r) \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} dr$$

Le potentiel exprimé dans l'équation (II.29) qui apparaît sous la forme :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad \dots \dots \dots \quad (\text{II.31})$$

$V_{xc}(r)$  : est le potentiel d'échange et de corrélation

#### **II-2.5. Approximation de la densité locale (LDA) :**

L'approximation de la densité locale (connue sous le nom de LDA) permet de transformer la DFT, théorie à N corps exacte et inutile, en une

théorie approchée mais très utile (et très utilisée). La LDA est l'approximation la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho]$  [37, 11] (Eq. II.25 et II.29) :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr, \quad \dots \quad (\text{II.32})$$

Où  $\varepsilon_{xc}(\rho)$ , désigne l'énergie d'échange et de corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons, de densité  $\rho$ . Le potentiel d'échange et de corrélation correspondant (Eq. II.31) devient :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho}$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}^{LDA}(r) \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad \dots \quad (\text{II.33})$$

La résolution autocohérente des équations (II.33) est souvent connue dans la littérature sous le nom de **méthode LDA**.

La fonction  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho)$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [22] :

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad \dots \quad (\text{II.34})$$

Des valeurs précises de  $\varepsilon_c(\rho)$  sont disponibles par les calculs de Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [27]. Ces valeurs ont été interpolées pour avoir une forme analytique, de  $\varepsilon_c(\rho)$  [22]. Il existe ainsi

différentes paramétrisations, numériques ou analytiques, de  $\varepsilon_c(\rho)$ . L'une d'elles est plus connue des utilisateurs de programmes de diffusion multiple, il s'agit de la fonctionnelle d'échange et de corrélation de Hedin et Lundqvist (1971) [26].

Utiliser l'approximation de la densité locale (Eq. II.32) pour une molécule ou un solide revient à supposer que l'on peut obtenir l'énergie d'échange et de corrélation pour un système inhomogène en appliquant les résultats d'un gaz homogène d'électrons à des portions infinitésimales de la distribution électronique inhomogène, ayant chacune  $\varepsilon_c(\rho) dr$  électrons, puis étendue sur tout l'espace les contributions individuelles  $\varepsilon_c(\rho) \rho(r) dr$ . On peut appliquer la LDA à des systèmes dont la densité électronique ne varie pas trop mais, en réalité, il est difficile de justifier formellement son utilisation pour des systèmes très inhomogènes, telles que les molécules. L'impact de la LDA en physique des solides est resté limité jusqu'à la fin des années 1970, quand les travaux de Zunger et Freeman (1977) [28, 29] et ceux de Moruzzi et al. (1978) [30] ont montré la faisabilité de cette approche dans la détermination des propriétés des solides et ce avec une bonne précision.

N.B : Bien avant la méthode LDA, Slater (1951) [31] proposa la méthode  $X_\alpha$  comme une simplification de la méthode Hartree-Fock, en invoquant le modèle du gaz homogène d'électrons. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{x\alpha}(r) \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \dots \dots \text{ (II.35)}$$

avec le potentiel local  $X_\alpha$

$$V_{x\alpha}(r) = -\frac{3}{2}\alpha\left(\frac{3}{\pi}\rho(r)\right)^{1/3} \quad \dots \quad (\text{II.36})$$

Dans l'expression (II.36),  $\alpha$  désigne un paramètre initialement égal à 1, qui par la suite, a été évalué de façon autocohérente pour tous les atomes neutres (Schwarz, 1972 [32]). Kohn et Sham ont réalisé que l'équation  $X_\alpha$  était équivalente à leur approximation de la densité locale, si la corrélation était ignorée et si  $\alpha=2/3$ . La méthode  $X_\alpha$  peut donc être vue comme un formalisme de fonctionnelle de la densité, qui néglige la corrélation et qui utilise l'expression suivante pour l'énergie d'échange :

$$E_x^{\text{LDA}}[\rho] = -\frac{9}{8}\alpha\left(\frac{3}{4}\right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} dr \quad \dots \quad (\text{II.37})$$

La dérivée fonctionnelle de (II.37) donne le potentiel de l'équation (II.36).

#### **II-2.6. Approximation du gradient généralisé (GGA) :**

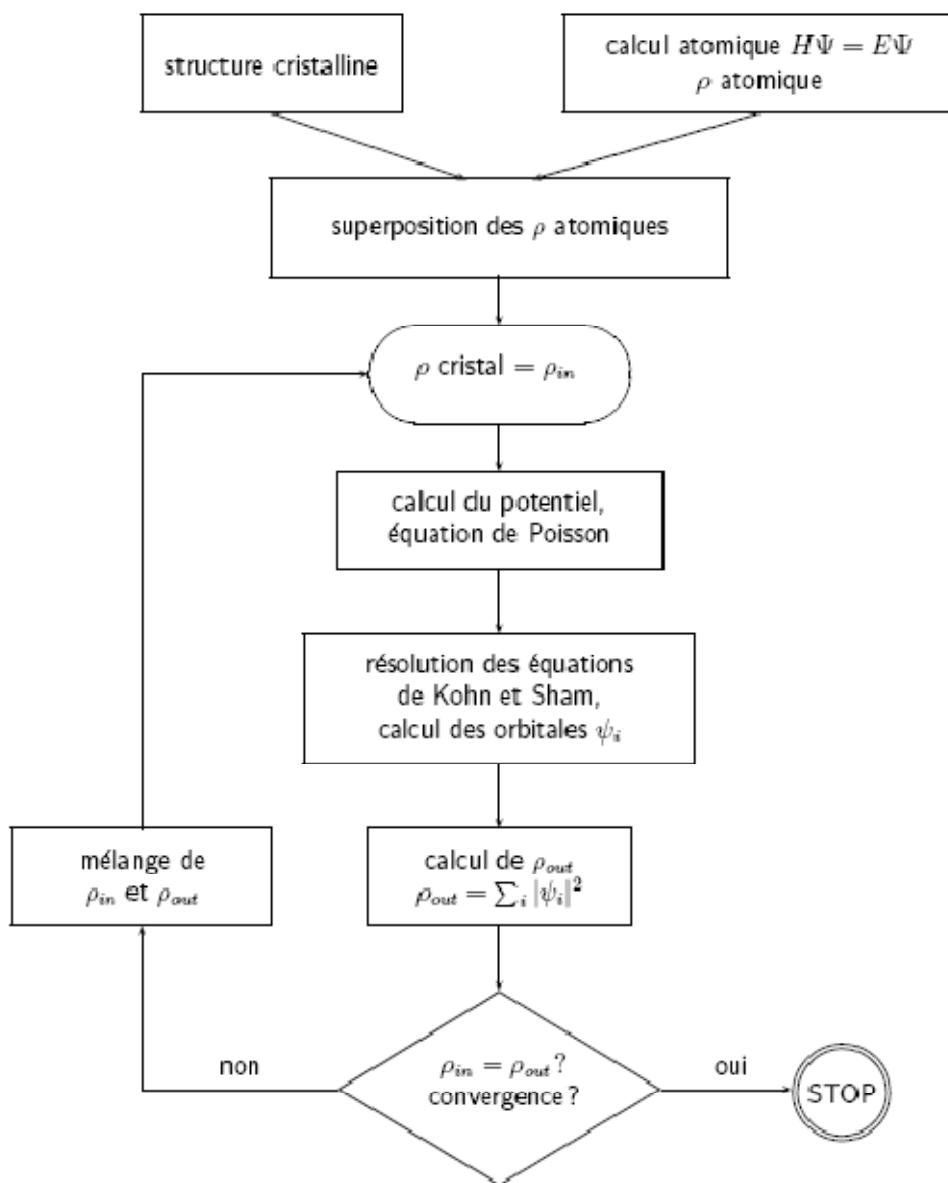
Pour aller au-delà de la LDA, on peut considérer un terme d'échange et de corrélation prenant en compte le gradient de la densité en  $r$ . C'est ce qu'on appelle l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation ou GGA) [12]. La fonctionnelle d'échange et de corrélation s'exprime alors à partir d'une fonction  $f_{xc}$  qui dépend de la densité en  $r$ , et du gradient de la densité en  $r$  :

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho] = \int \rho(r) f_{xc}(\rho(r), \nabla \rho(r)) \dots \quad (\text{II.38})$$

A nouveau, comme pour la LDA, il existe différentes paramétrisations de la GGA [21, 11]. Il faut cependant noter que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite.

### II-3. Procédure d'autocohérence du calcul du potentiel :

Le calcul d'un potentiel autocohérent, ou d'une densité électronique autocohérente, consiste en fait à résoudre les équations de Kohn et Sham de façon autocohérente (Self consistent field « SCF ») [23]. La procédure habituelle est décrite sur le schéma de la figure (II.1).



**Figure II-01:** schéma général de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.

Le point de départ du calcul est une structure cristalline, ou plus généralement des positions atomiques dans une cellule donnée (on peut donc traiter une structure désordonnée si l'on a des positions atomiques). Pour chaque type d'atome du système étudié, on calcule une densité de charge par un calcul atomique. Ensuite, compte tenu de la position des atomes dans le système, on superpose les densités de charge atomiques, ce qui conduit à une densité du cristal qu'on appelle  $\rho_{in}$ , qui devient le point de départ du cycle d'auto-cohérence.

Le cycle d'auto-cohérence se déroule alors comme suit. A partir de  $\rho_{in}$ , on calcule un potentiel en résolvant numériquement l'équation de Poisson. Ce potentiel est ensuite utilisé dans les équations de Kohn-Sham (Eq.II.30), que l'on résout par une technique de diagonalisation de système d'équations aux valeurs propres. Les vecteurs propres ainsi obtenus sont les fameuses orbitales  $\psi_i$  de Kohn et Sham, à partir desquelles on détermine une nouvelle densité électronique  $\rho_{out}$  (Eq. II.22). On compare ensuite  $\rho_{out}$  à  $\rho_{in}$ . Si elles sont différentes (ce qui est a priori le cas à l'issue de la première itération), on détermine un nouveau  $\rho_{in}$  en mélangeant  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  et on recommence le cycle. Le moyen le plus simple d'effectuer ce mélange est de calculer

$$\rho_{in}^{n+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^n + \alpha \rho_{out}^n ,$$

Où l'exposant fait référence au numéro de l'itération et où  $\alpha$  est un paramètre de mélange, qui doit être suffisamment petit pour atteindre la convergence. La procédure a de fait convergé quand  $\rho_{out}$  est égal à  $\rho_{in}$ . La densité de charge ainsi obtenue correspond au minimum de l'énergie totale du système.

NB: Lorsqu'on dit que le potentiel n'est pas autocohérent, cela signifie que l'on s'arrête à la première itération.

## *Bibliographie (Chapitre II)*

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [2] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B 864 (1964).
- [4] Jeno Sólyom, " Fundamentals of the Physics of Solids" , Volume 1 Structure and Dynamics, Translated by Attila Piróth, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007).
- [5] Ulrich Rössler, Solid State Theory "An Introduction", Springer (2004).
- [6] Yves Quéré, physique des matériaux, paris (1988).
- [7] Jens P Dahl, Introduction to the Quantum World of Atoms and Molecules, World Scientific (2001).
- [8] Michael Tinkham, "Group Theory and Quantum Mechanics", Dover Publications (2003 ).
- [9] Hans A. BETHE. Intermediate Quantum Mechanics. W. A. Benjamin, (1964).
- [10] John C. SLATER. Quantum Theory of Atomic Structure Volume 1. Mc Graw Hill, (1960).
- [11] M. Lannoo, J. Phys, 44, 1355. (1983).
- [12] D.R. Hartree, Proc. Cambridge. Philos. Soc., 24, 328 (1928).
- [13] J. L. Basdevant, Mécanique Quantique, édition ellipse, Paris (1986).
- [14] V.A. Fock, Z. Phys., 15, 126 (1930).
- [15] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [16] J. C Slater, Phys. Rev, 34, 1293 (1929); 38, 38, (1931).
- [17] E.P. Wigner, Trans. Faraday Soc, 34, 678 (1938).

- [18] Levente Vitos, Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers, "The EMTO Method and Applications", Springer London (2007).
- [19] J. Callaway and N. H. March. Density functional methods: theory and applications. *Solid State Physics*, 38:135-221, (1984).
- [20] J. P. Perdew Y. Wang, in *Electronic Structure of Solid* 91 ed. P. Ziesche, H. Eschrig, Academia Verlag, Berlin, p11, (1991).
- [21] A. D. Bercke, *J. Chem. Phys.* 98, 5648, (1993).
- [22] R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford university press New-York, (1989).
- [23] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 140: A1133-A1138, (1965).
- [24] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 137, N°6, (1965).
- [25] D. J. Singh. *Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method*, Kluwer Academie Publishers, Boston, (1994).
- [26] L. Hedin and B.I. Lundqvist, *J. Phys. C: Solid state Phys.*, 4:2064-2083, (1971).
- [27] D. M. Ceperley and B. J. Alder. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566-569, (1980).
- [28] A. Zunger and A. J. Freeman. Ground- and excited-state properties of Lif in the local-density formalism. *Phys. Rev. B*, 16:2901-2926, (1977).
- [29] A. Zunger and A. J. Freeman. Ground-state electronic properties of diamond in the local-density formalism. *Phys. Rev. B*, 15:5049-5065, (1977).
- [30] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams. *Calculated Electronic Properties of Metals*. Pergamon, New York (1978).
- [31] J. C. Slater. A simplification of the Hartree-Fock method. *Phys. Rev.*, 81:385-390, (1951).
- [32] K. Schwarz. Optimization of the statistical exchange parameter  $\alpha$  for the free atoms H to Nb. *Phys. Rev. B*, 5:2466-2468, (1972).

*Chapitre III*

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW

### III-1 Présentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [2 , 3].

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [4] à été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin-tin » MT, développe le potentiel sous la forme suivante:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{i K r} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \dots \dots \text{.....(III.1)}$$

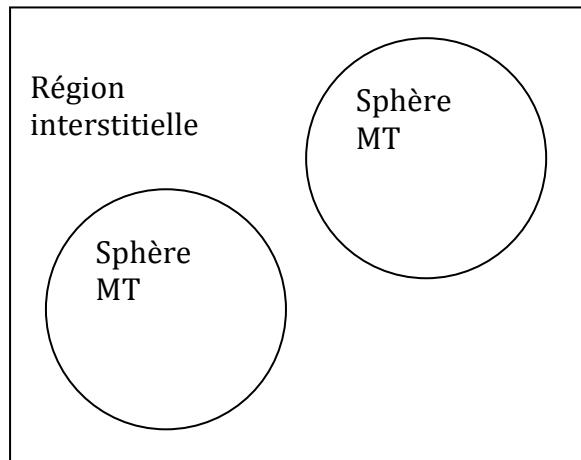
Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « Full-Potential LAPW »

Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

### III-2 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [2]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « *Muffin-Tin* » (*MT*) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère *MT* de rayon  $R_\alpha$ . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases

différentes selon la région considérée: Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère  $MT$  et ondes planes dans la région interstitielle (Figure III .01).



**Figure III-1:** Potentiel « Muffin-Tin »

Alors la fonction d'onde  $\phi(r)$  est de la forme :

Où  $R_\alpha$  représente le rayon de la sphère  $MT$ ,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{\ell m}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{\ell m}$ .

La fonction  $U_l(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r U_\ell(r) = 0. \dots \quad (III.3)$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_\ell$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (III.3) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [1] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

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

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (III.4) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_\ell$  est une valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\phi(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{\ell m}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{\ell m} = \frac{4\pi i^\ell}{\Omega^{1/2} U_\ell(R_\alpha)} \sum_G C_G j_\ell(K + g|R_\alpha|) Y_{\ell m}^*(K + G) \quad \dots \dots \dots \quad (\text{III.5})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{\ell m}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_\ell$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_\ell$ . En conséquence, l'énergie  $E_\ell$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_\ell(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de (III.5). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_\ell$ , la valeur de  $U_\ell(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [5] et par Andersen [1]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_\ell(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_\ell(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### III-3 Principe de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode FP-LAPW [6, 7, 8, 9], les fonctions de base dans les sphères  $MT$  sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_\ell$  sont définies comme dans la méthode APW (III .3) et la fonction  $\dot{U}_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r \dot{U}_\ell(r) = r U_\ell(r) \quad \dots \dots \dots \quad (\text{III.6})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} [A_{\ell m} U_\ell(r) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(r)] Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \dots \dots \dots \quad (\text{III.7})$$

où les coefficients  $B_{\ell m}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_\ell$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{\ell m}$ . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si  $E_\ell$  diffère peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira la fonction radiale mieux que les fonctions

APWs. Par conséquent, la fonction  $U_\ell$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_\ell$  et de l'énergie  $E_\ell$ .

$$U_\ell(E, r) = U_\ell(E_\ell, r) + (E - E_\ell)\dot{U}_\ell(E, r) + O((E - E_\ell)^2) \dots \dots \dots \text{(III.8)}$$

Où  $O((E - E_\ell)^2)$  représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, très correctement les fonctions d'onde, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_\ell)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_\ell)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_\ell$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_\ell$  est nulle à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_\ell$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW.

Takeda et Kubler [10] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs (N-1) dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que

l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , tandis que pour  $N>2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [11] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

### **III-3.1. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ) :**

Les fonctions  $U_\ell$  et  $\dot{U}_\ell$  sont orthogonales à n'importe quel état de coeur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est pas toujours vérifiée que dans le cas où il n'y a pas d'états de coeur avec le même  $l$ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-coeur avec les états de valence [6, 9]. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de coeur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ .

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

Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales

différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $l$ .

### **III-3.2. Construction des fonctions radiales :**

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT [6]. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW consiste à déterminer :

- Les fonctions radiales  $U_\ell(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_\ell(r)$ .
- Les coefficients  $a_{lm}$  et  $b_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

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

système, on superpose les densités de charge atomiques, ce qui conduit à une densité du cristal qu'on appelle  $\rho_m$ , qui devient le point de départ du cycle d'auto-cohérence.

Le cycle d'auto-cohérence se déroule alors comme suit. A partir de  $\rho_{in}$ , on calcule un potentiel en résolvant numériquement l'équation de Poisson. Ce potentiel est ensuite utilisé dans les équations de Kohn-Sham (Eq.II.30), que l'on résout par une technique de diagonalisation de système d'équations aux valeurs propres. Les vecteurs propres ainsi obtenus sont les fameuses orbitales  $\psi_i$  de Kohn et Sham, à partir desquelles on détermine une nouvelle densité électronique  $\rho_{out}$  (Eq. II.22). On compare ensuite  $\rho_{out}$  à  $\rho_{in}$ . Si elles sont différentes (ce qui est a priori le cas à l'issue de la première itération), on détermine un nouveau  $\rho_{in}$  en mélangeant  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  et on recommence le cycle. Le moyen le plus simple d'effectuer ce mélange est de calculer

$$\rho_{in}^{n+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^n + \alpha \rho_{out}^n ,$$

*Bibliographie (Chapitre III)*

- [1] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [2] J. L. Basdevant, Mécanique Quantique, édition ellipse, Paris (1986).
- [3] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [4] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev B 24, 864 (1981).
- [5] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [6] D. J. Singh. Plane waves, pseudo potentials and the LAPW method, Kluwer Academie Publishers, Boston, (1994).
- [7] M. Weinert, E. Wimmer, A.J. Freeman, Phys. Rev. B 26, 4571 (1982).
- [8] H.J.F. Jansen, A.J. Freeman, Phys. Rev. B 30, 561 (1984).
- [9] A. Canning, W. Mannstadt, A.J. Freeman, Computer Physics Communications 130, 233–243 (2000).
- [10] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [11] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).

*Chapitre IV*

*Résultats et interprétations*

#### IV-1. Description du code WIEN2k :

Le code WIEN2k développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz et leurs collaborateurs [1], représente une application réussie de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [2], il est un des codes les plus exacts disponible pour les calculs de propriétés électroniques des matériaux, et il est utilisé par plus de 900 groupes mondiaux [3]. Ce code est appliqué avec succès à de grands problèmes, tel que le gradient du champ électrique [4], les systèmes supraconducteurs à haute température [5], les surfaces des métaux de transition [6], les oxydes non ferromagnétiques [7], et les molécules [8].

Le code WIEN2k comprend différents programmes indépendants (figure IV.1) [9], qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Le calcul avec WIEN2k consiste en deux parties essentielles [3]:

**1)**- une phase de l'initialisation selon différents paramètres auxquels on accède, où une densité de charge initiale sera calculée.

**2)**- L'exécution du cycle self consistant (SCF) où une dernière densité de charge électronique sera calculée itérativement.

La première partie de L'initialisation consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes auxiliaires qui génèrent [9]:

**NN** : Un programme qui calcule les distances entre proches voisins, afin de déterminer le rayon atomique de la sphère.

**LSTART** : un programme produit les densités atomiques, et détermine comment les différents orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, comme les états du cœur avec ou sans orbitales locales.

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

**KGEN** : génère une maille k dans la zone de Brillouin.

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

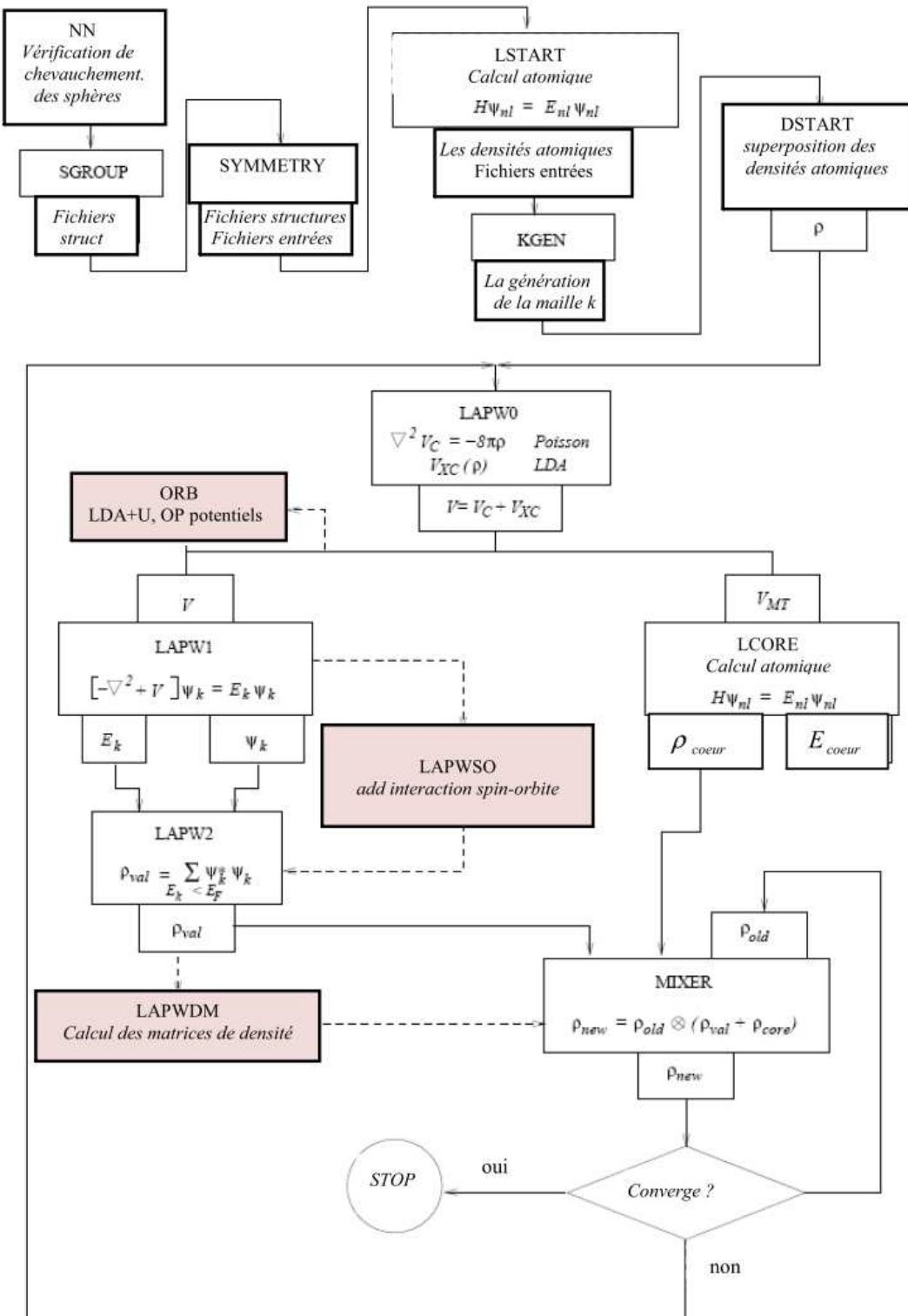
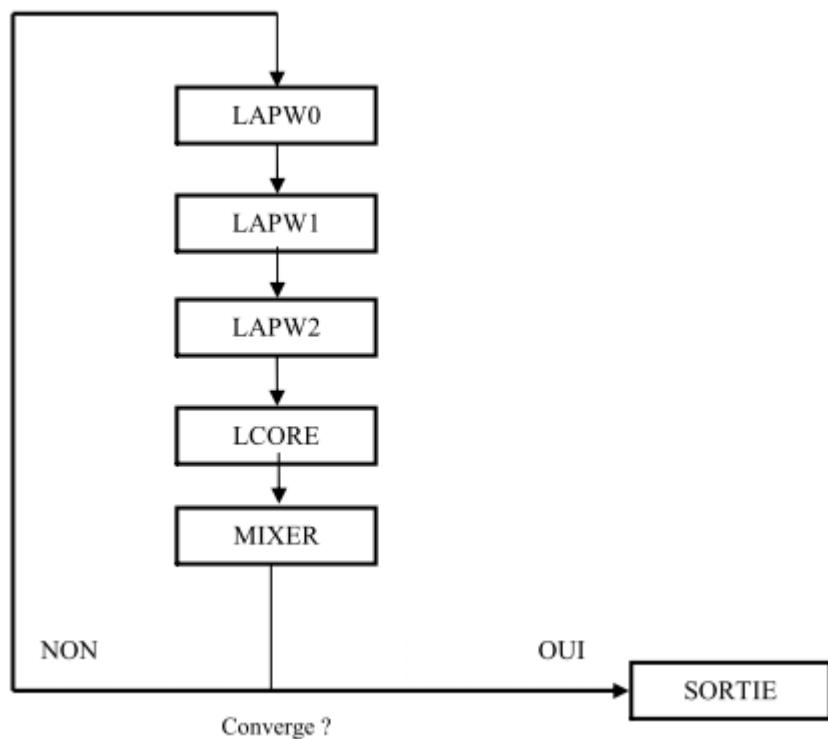


Figure IV.1 : Cycle utilisé par l'organigramme du code WIEN2k.

La deuxième partie est consacrée au calcul du cycle (SCF) illustré par la figure (IV.2) [10], qui est composé de cinq programmes indépendants [11]:



**Figure IV.2** : Le schéma du cycle SCF de WIEN2K

- (1) LAPW0 : Génère le potentiel d'une densité de charge donnée.
- (2) LAPW1: Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et vecteurs propres.
- (3) LAPW2: calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.
- (4) CORE: calcul les états du cœur et les densités.
- (5) MIXER: mélange les densités générées par LAPW2 et CORE avec la densité l'itération antérieure pour produire une nouvelle densité de charge.

LPW0, LPW1, et LPW2 s'exécutent d'une manière itérative jusqu'à ce qu'ils atteignent un état cohérent. Ils commencent par une densité de départ, déduite de la superposition des densités électroniques de tous les atomes de la cellule unité (clmsum). La commande LAPW0 calcule «le potentiel externe» comme la somme du potentiel de coulomb et d'échange et corrélation en utilisant toute la densité comme entrée, et renvoie les composants sphériques (vsp) et non-sphériques (vns) comme entrée dans LAPW1 afin de résoudre les équations de Kohn-Sham pour le calcul des valeurs propres des énergies des orbitales et les vecteur propres, ces derniers sont utilisés pour calculer la densité électronique de valence (clmval) par LAPW2. Cette densité trouvée ainsi que la densité des états du cœur (clmcor) calculée par LCORE sont ajoutées et mélangées à la densité du cycle précédent par MIXER qui va produire une nouvelle densité de charge, cette dernière est utilisée comme entrée dans LAPW0 dans le cycle suivant. Ce cycle est répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint.

Grâce à d'autres programmes présents dans le code WIEN2k, d'autres propriétés peuvent être calculées telles que la densité de charge, structure de bandes, densité d'états, ...etc.

#### IV-2. Détails des calculs :

Nous avons calculé des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semiconducteur l'oxyde de calcium CaO dopé par l'atome de chrome (Cr) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [12]. Dans ce travail, nous avons employé le code de WIEN2k, qui est basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [1, 2]. Dans cette méthode, les équations de Kohn-Sham [13] sont résolues par l'approche variationnelle, et par l'utilisation de l'idée de l'approximation dite Muffin-tin (MT) [14]. Cette approximation consiste à diviser la maille unitaire en deux types de régions, les sphères (sans recouvrement) dites sphères de muffin-tin, centrées sur les différents sites atomiques, et la région interstitielle [15]. Dans chaque sphère le potentiel est remplacé par sa moyenne sphérique. Dans la zone interstitielle entre les sphères, le potentiel est supposé constant, égal à sa valeur moyenne. C'est-à-dire que dans la sphère muffin-tin, la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans la région interstitielle, elle est décrite par des ondes planes [10]. Ceci veut dire d'un point de vue physique, que tous les électrons de cœur et de valence sont considérés dans le calcul. Il s'agit donc d'une méthode dite « tous électrons» (potentiel complet). C'est pour cette raison que cette approche est l'une des méthodes les plus précises à ce jour.

L'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé  $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$  à la concentration  $x= 0.25$  est effectuée à l'aide du code WIEN2k, où le potentiel d'échange et corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA-WC) proposé en 2006 par Z. Wu, R.E. Cohen [16]. Les fonctions de base, et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire les sphères atomiques avec un cutoff  $l_{\max} = 10$ , et en série de Fourier dans

la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec un cutoff  $R_{MT} k_{max} = 8$  (où  $R_{MT}$  est le rayon moyen des sphères de muffin-tin) [17]. La configuration électronique de chaque élément appartenant à la constitution de notre composé est: le Chrome ( $^{25}\text{Cr}$ ): [Ar] 3d<sup>4</sup> 4s<sup>2</sup>, Calcium ( $^{20}\text{Ca}$ ): [Ar] 4s<sup>2</sup>, et l'Oxygène ( $^8\text{O}$ ): 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup>.

Les rayons de Muffin-Tin des atomes Cr, Ca et O sont pris pour être aussi grands que possible de telle sorte que les sphères ne se chevauchent pas. L'intégration a été effectuée sur les points  $k$  spéciaux de la zone de Brillouin, en utilisant de schéma de Monkhorst et Pack [18, 19]. Après que le cycle auto-cohérent est obtenu, 8 et 10 points de  $k$  spéciaux ont été utilisés pour le composé binaire de CaO et la maille élémentaire standard de  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$  de 8 atomes, respectivement.

L'optimisation des paramètres structuraux nécessite la convergence de chaque calcul self-consistant, donc le procédé d'itérations est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge vers une valeur inférieure à 1 mRyd. En moyenne, entre dix et dix sept points spéciaux sont nécessaires pour atteindre cette convergence.

Les paramètres des réseaux d'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'équation de Murnaghan [20] donnée par :

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

La constante du réseau d'équilibre est donnée par le minimum de la courbe  $E_{tot}(a)$  et le module de compressibilité  $B$  est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \dots \dots \dots \text{(IV.2)}$$

La dérivée du module de compressibilité  $B'$  est déterminé par :

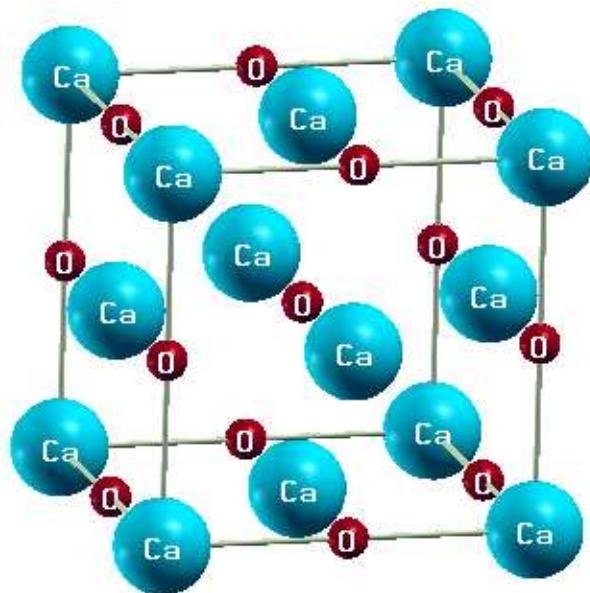
$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right) - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \dots \text{ (IV.3)}$$

### IV-3. Propriétés structurales :

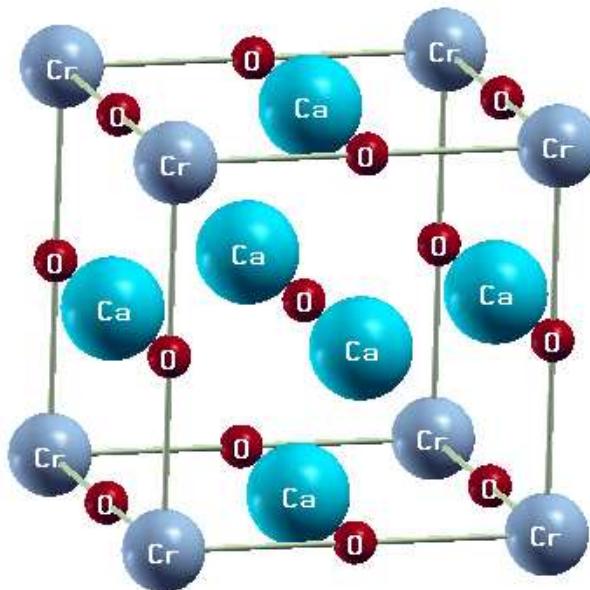
#### IV-3.1. Description des structures :

Le semiconducteur l'oxyde de calcium CaO appartient à la famille des semiconducteurs II-VI, il cristallise dans la structure Rocksalt ou NaCl (B1) dans les conditions normales [21]. Par utilisation de la spectroscopie de Brillouin et les mesures radiales de diffraction de rayons X, Speziale et al. [22] ont étudié les propriétés structurales et élastiques de l'oxyde de calcium (CaO) sous pression. La transition de phase entre la structure de B1 à B2 de l'oxyde de calcium a également été étudiée dans certaines expériences de compression statique et dynamique [21-26]. La maille élémentaire CaO est constituée de deux éléments, un de la colonne II (Ca) et l'autre de la colonne VI (O) du tableau périodique. La maille conventionnelle de la structure NaCl de CaO est représentée dans la figure IV.3.

Notre étude est basé sur la structure NaCl de l'oxyde de calcium, où l'atome Ca est situé à la position (0, 0, 0) et l'atome O à (0.5, 0.5, 0.5) avec le groupe d'espace N° 225 ( $Fm\bar{3}m$ ). On construit la supermaille  $Ca_3CrO_4$  de 8 atomes par substitution d'un cation de calcium (Ca) par un atome de chrome (Cr) à la position (0, 0, 0). On obtient la supermaille de  $Ca_{0.75}Cr_{0.25}O$  ( $1 \times 1 \times 1$ ) maille élémentaire de 8 atomes avec la concentration  $x = 0.25$  de structure cubique avec le groupe d'espace N° 221 ( $Pm\bar{3}m$ ) (voir figure IV.4).



**Figure IV.3 :** Structure cristalline NaCl (B1) de CaO



**Figure IV.4:** Structure cristallographique de la supermaille de 8 atomes de  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$ .

### IV-3.2. Paramètres structuraux :

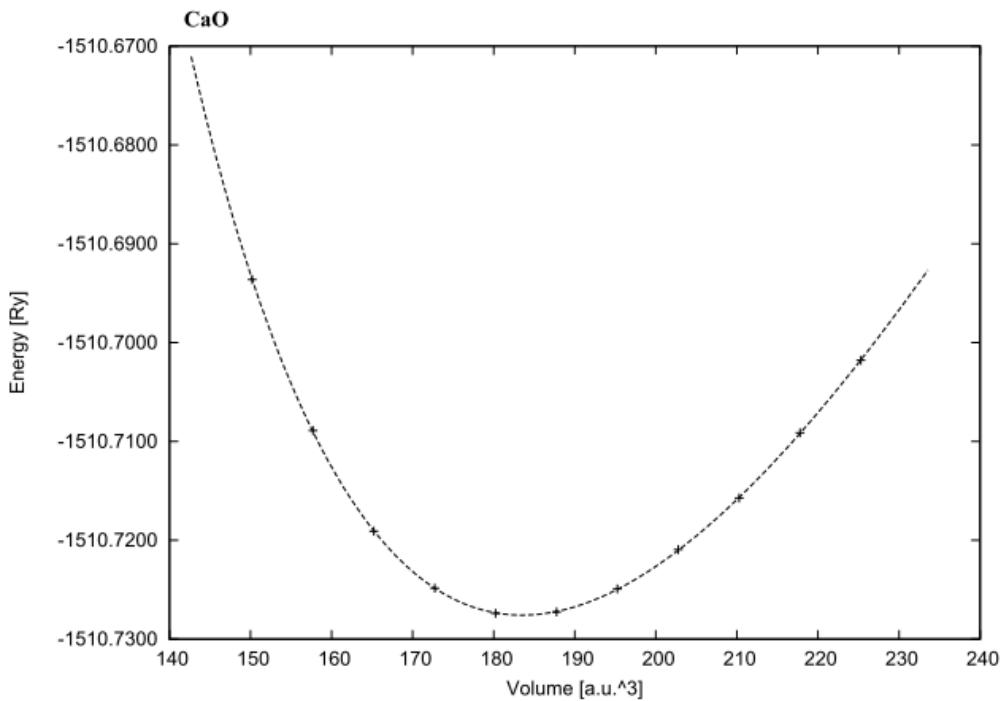
Les figures IV-5 et IV-6 représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume de CaO et Ca<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>O, respectivement. Ces courbes sont ajustées par l'équation de Murnaghan [20], afin de calculer les paramètres d'équilibre tels que la constante de réseau ( $a_0$ ), le module de compressibilité ( $B_0$ ) et sa première dérivée ( $B'_0$ ) pour les deux matériaux CaO et Ca<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>O. Nos résultats sont montrés dans le tableau IV-1 où figurent d'autres résultats théoriques [27] et expérimentaux [28] à des fins de comparaison.

Les paramètres structuraux ( $a_0$ ,  $B_0$ ,  $B'_0$ ) de CaO sont en bon accord avec les résultats expérimentaux [28]. Tandis que ( $a_0$ ,  $B_0$ ) de CaO sont plus proches des calculs de F. Tran et al. [27] par la même approximation (GGA-WC) et en particulier pour le paramètre de réseau, nous remarquons des petits écarts. Par conséquent nos calculs sont très significatifs par rapport aux résultats théoriques pour le CaO. Toutefois, l'augmentation du paramètre ( $a_0$ ) du matériau dopé Ca<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>O est due au fait que le rayon ionique de l'atome de chrome (Cr) est supérieur à celui de l'atome calcium (Ca). Le module de compressibilité ( $B_0$ ) du composé Ca<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>O est supérieur à celui du CaO, qui indique que ce dernier est facilement compressible par rapport au composé dopé Ca<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>O.

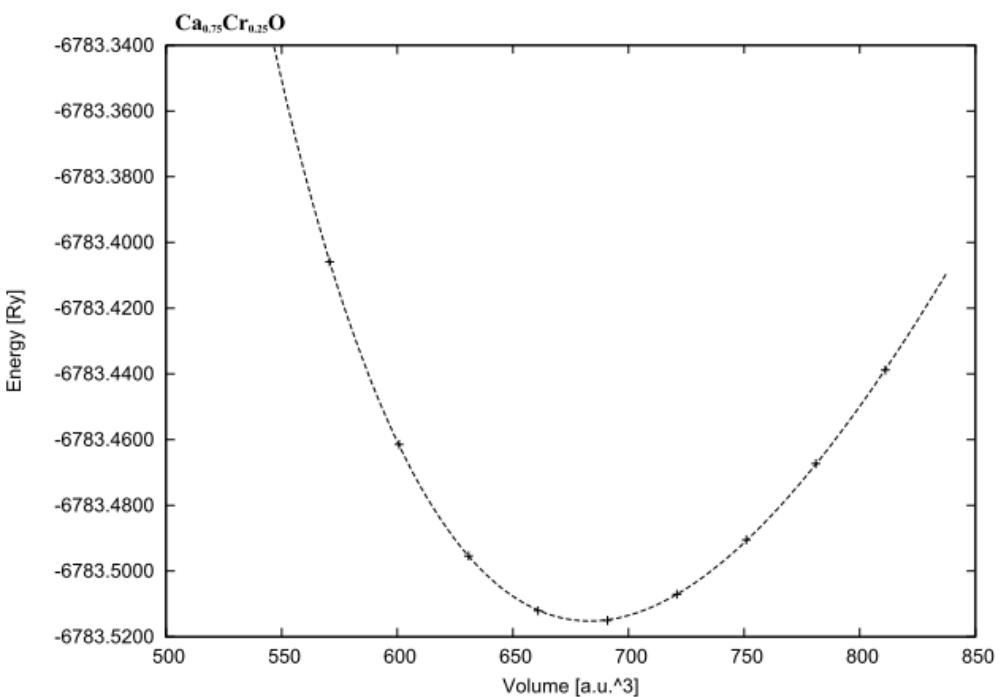
**Table IV -1 :**

Paramètres d'équilibre  $a_0$ ,  $B_0$  et  $B'_0$  des matériaux CaO et Ca<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>O.

Composé	$a_0$ (Å)	$B_0$ (GPa)	$B'_0$
CaO	4.771	113.72	4.41
Ca <sub>0.75</sub> Cr <sub>0.25</sub> O	4.658	125.67	4.23
Autres calculs			
CaO	4.777 [27] 4.811 [28]	116 [27] 110 [28]	4.26 [28]



**Figure IV.5 :** Variation de l'énergie totale de CaO en fonction du volume.



**Figure IV.6 :** Variation de l'énergie totale de Ca<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>O en fonction du volume.

## IV-4. Propriétés électroniques des composés CaO et Ca<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>O :

### IV-4.1. Densités d'états électroniques (D.O.S) :

Nous avons utilisé les constantes des réseaux théoriques calculés pour déterminer les densités d'états électroniques et les structures de bandes en spins polarisés des matériaux CaO et Ca<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>O. Les densités d'états électroniques sont calculées par une simple technique d'histogramme qui nécessite beaucoup de points  $k$  [29]. Les courbes des densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) en spins polarisés de Ca<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>O sont illustrées par la figure IV-7.

Quand l'atome Cr est substitué sur le site cationique de Ca dans Ca<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>O, et sous l'effet du champ cristallin octaédrique formé par l'ion (O), les orbitales 3d (Cr) subissent une levée de dégénérescence des niveaux électroniques, et se répartissent en deux groupes séparés par l'énergie du champ cristallin; un triplet des états de basse énergie  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ ) et un doublet des états de haute énergie  $e_g$  ( $d_{x^2}$  and  $d_{x^2-y^2}$ ) symétriques. La figure IV-7 montre que les états  $t_{2g}$  se situent au-dessous des états  $e_g$ , ce qui signifie que l'atome (Cr) est situé dans un environnement octaédrique, où l'énergie des états  $t_{2g}$  est inférieure à l'énergie des états  $e_g$  [30].

Les PDOS de Ca<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>O des spins majoritaires montrent clairement la création d'une forte hybridation entre l'orbitale p (O) et l'orbitale 3d de chrome (Cr), qui domine le niveau de Fermi  $E_F$ . Par conséquent, les spins majoritaires sont métalliques, mais les spins minoritaires sont semiconducteurs, qui signifie que le matériau est demi-métallique ferromagnétique avec une polarisation en spin égale à 100 %.

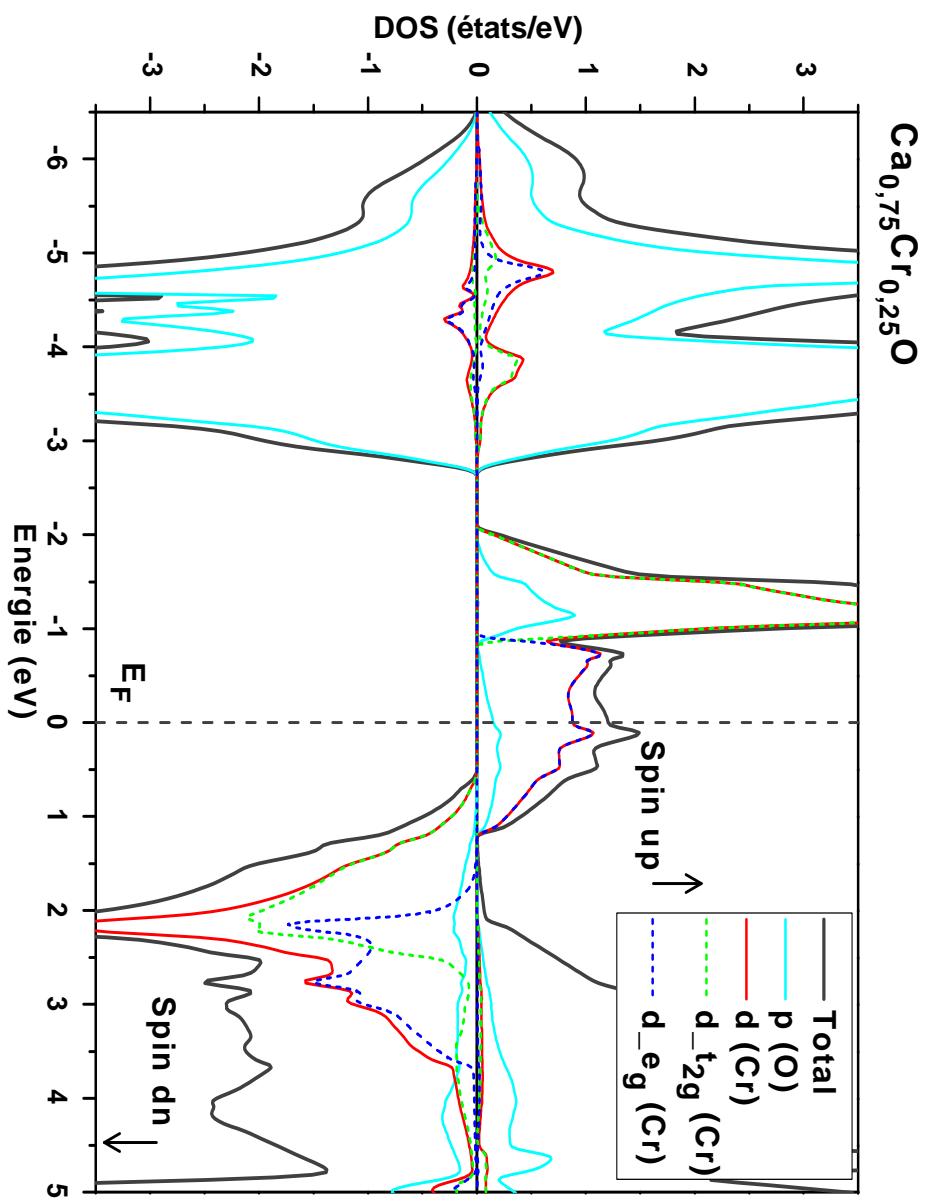


Figure IV-7 : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$

K. Sato et al. [31, 32] ont expliqué que le magnétisme dans les DMSs est dû à l'interaction ferromagnétique de double d'échange lorsque les états anti-liants sont partiellement occupés par les électrons. Dans notre cas l'hybridation caractéristique entre les états anti-liants de l'orbitale 3d de (Cr) et les états p de (O) stabilise l'état fondamental ferromagnétique associé avec le mécanisme de double échange [33].

#### IV-4.2. Structures de bandes :

La structure de bandes est la relation entre l'énergie de la particule et son vecteur d'onde  $k$  dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elle est formée par les bandes de valence et les bandes de conduction, qui sont séparés par le gap ou la bande interdite. Les structures de bandes en spins polarisés pour les points de haute symétrie dans la zone de Brillouin des deux composés CaO et  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$  sont représentés respectivement par les figures IV-8 et IV-9. Ces figures montrent que les structures de bandes des spins majoritaires et minoritaires de CaO sont symétriques de nature semiconducteur avec un gap indirect égal à 3,563 eV situé entre les points de haut symétrie  $\Gamma$  et X. Contrairement au matériau dopé  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$  qui révèle un comportement demi-métallique (un caractère métallique pour les spins majoritaires et semiconducteur pour les spins minoritaires).

La structure de bandes des spins minoritaires de  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$  montre un gap demi-métallique ferromagnétique ( $E_g$ ) et un gap demi-métallique  $G_h$ . Le  $E_g$  est défini par la valeur d'énergie qui sépare le maximum des bandes de valence et le minimum des bandes de conduction au point de haut symétrie. Le  $G_h$  est déterminé comme étant le minimum entre l'énergie la plus basse des spins majoritaires (*minoritaires*) des bandes de conduction (BC) par

rapport au niveau de Fermi, et les valeurs absolues de l'énergie la plus élevée des spins majoritaires (*minoritaires*) des bandes de valence (BV) [34, 35].

Le tableau IV-2 représente les calculs de l'énergie du gap de CaO et les gaps demi-métallique ferromagnétique  $E_g$  et demi-métallique  $G_h$  des spins minoritaires du composé  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$  avec d'autres résultats théoriques [36] et expérimentaux [37]. Le CaO a un gap indirect égal à 3.563 eV, situé entre les deux points de haute symétrie  $\Gamma$  et X, mais pour le  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$  les spins minoritaires révèlent que le minimum de la BC et le maximum de la BV sont situés au point gamma  $\Gamma$ , qui indique que ces états ont un gap demi-métallique ferromagnétique direct égal à 3.156 eV. D'autre part, le  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$  a un gap demi-métallique égal à 0.504 eV, par conséquent il est un candidat potentiel pour de possibles applications de l'électronique de spin.

**Tableau IV.2 :**

Les calculs des énergies de gap de CaO et le gap demi-métallique ferromagnétique  $E_g(\text{eV})$  et le gap demi-métallique  $G_h(\text{eV})$  des spins minoritaires de  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$ .

Composé	$E_g(\text{eV})$	$G_h(\text{eV})$
CaO	3.563	
$\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$	3.156	0.504
Autres calculs		
CaO	3.57 [36]	
	6.25 [37]	

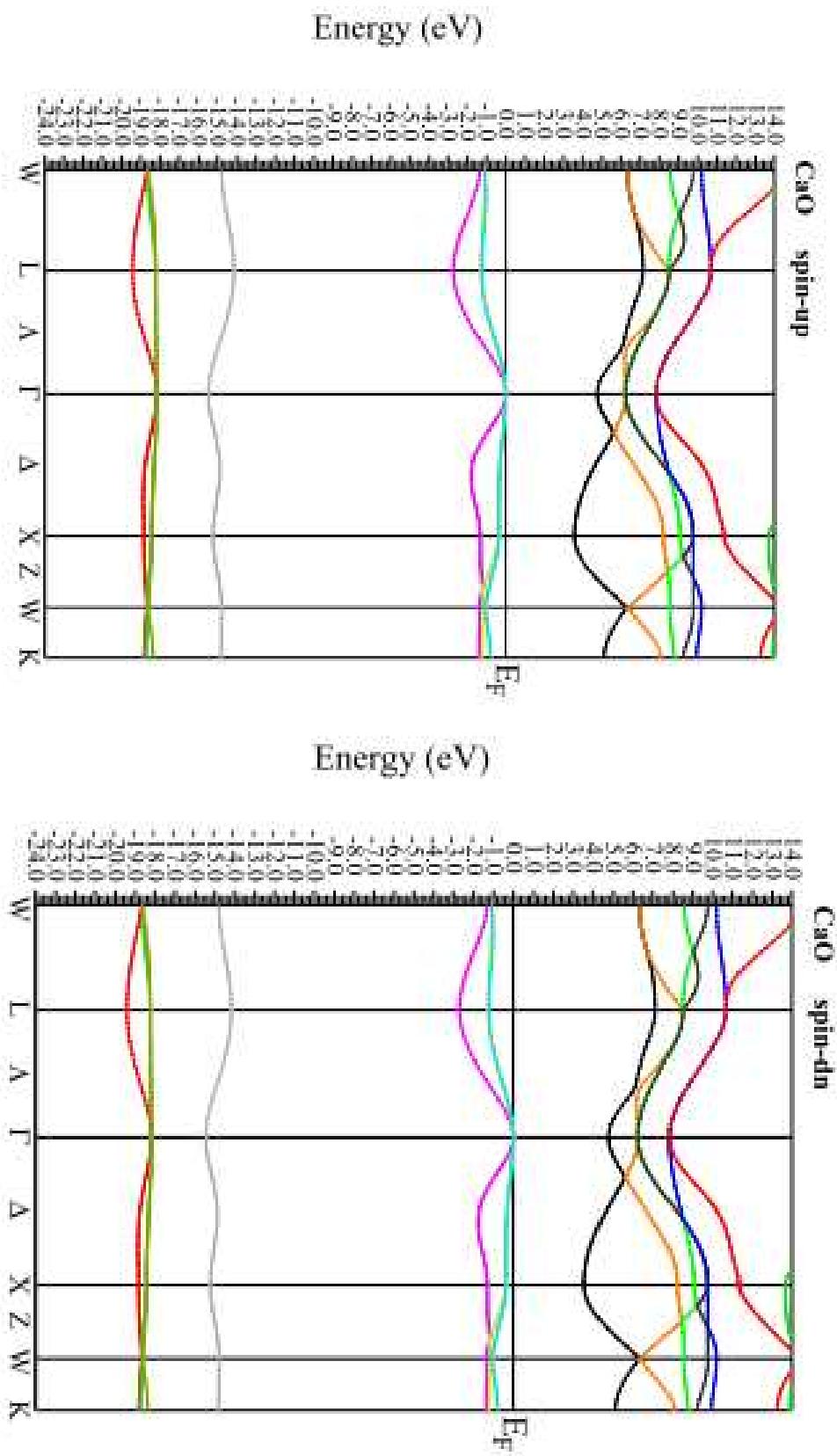


Figure IV-8 : Les structures des bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de CaO.

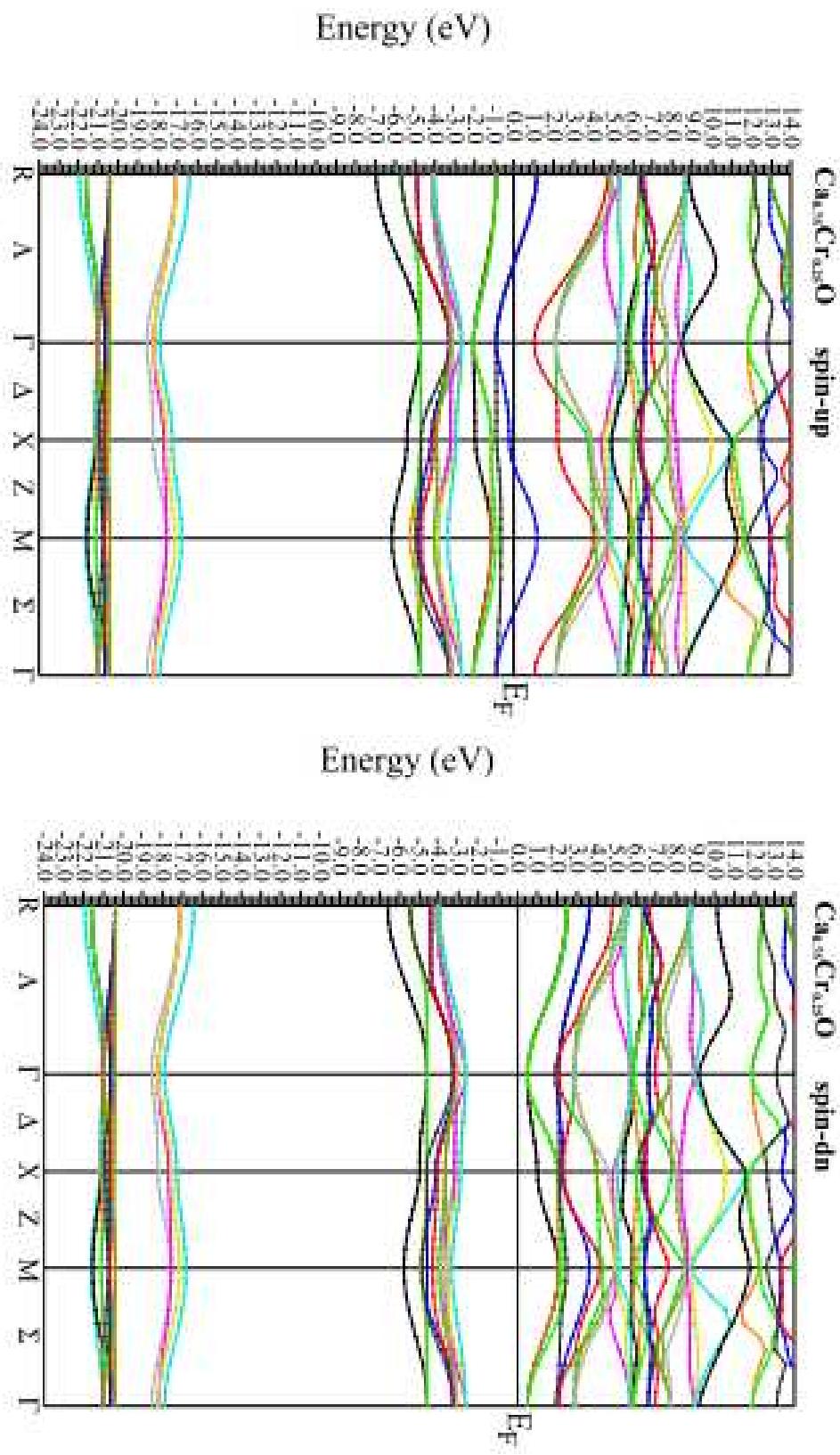


Figure IV-9 : Les structures des bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$ .

#### IV-5. Propriétés magnétiques du composé $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$ :

Les calculs des moments magnétiques totaux et locaux dans les sphères de muffin tin et dans les sites interstitiels des atomes Cr, Ca, et O du matériau  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$  sont représentés dans le tableau IV.3.

Le matériau  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$  est obtenu par substitution de l'atome Cr sur le site cationique de Ca à la position (0, 0, 0), où l'atome Cr contribue deux électrons à la bande de valence qui contient les états p de (O). Par conséquent l'orbitale 3d de (Cr) devient partiellement occupé par quatre électrons, qui conduit à la génération d'un moment magnétique total égal à  $4 \mu_B$  ( $\mu_B$  est le magnéton de Bohr), confirmant le caractère demi-métallique du composé étudié  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$ . La contribution majoritaire du moment magnétique total est due au moment magnétique de chrome et des petites contributions des moments magnétiques sont induites sur les autres sites Ca, O et interstitiel. On remarque que l'interaction entre l'atome de Cr et O est antiferromagnétique, tandis que le signe positif du moment magnétique de Ca indique que l'interaction entre l'atome Ca et Cr est ferromagnétique.

**Tableau IV.3 :**

Moment magnétique total et local (en magnéton de Bohr  $\mu_B$ ) à l'intérieur des sphères de Muffin-tin et dans les sites interstitiels pour  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$ .

Composé	Total ( $\mu_B$ )	Cr ( $\mu_B$ )	Ca ( $\mu_B$ )	O ( $\mu_B$ )	Interstitiel ( $\mu_B$ )
$\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$	4	3.429	0.012	- 0.005	0.567

## *Bibliographie (Chapitre IV)*

- [1] K. Schwarz, P. Blaha, *Comput. Mater. Sci.* 28, 259 (2003).
- [2] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comp. Phys. Commun.* 147, 71 (2002).
- [3] C. Hébert, *Micron* 38, 12–28 (2007).
- [4] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *phys. Rev. Lett.* 75, 3545 (1995).
- [5] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 42, 2051 (1990).
- [6] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 74, 1387 (1995).
- [7] X. G. Wang, W. Weiss, S. K Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler *Phys. Rev. Lett.* 81, 1038 (1998).
- [8] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, C. Ambrosch-Draxl, *Comp. Phys. Commun.* 94, 31 (1996).
- [9] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties*, Vienna University of Technology, Austria, ISBN 3-9501031-1-2, (2001)
- [10] Shiwu Gao, *Computer Physics Communications* 153, 190–198 (2003)
- [11] Max Petersen, Frank Wagner, Lars Hufnagel, Matthias Scheffler, Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, *Computer Physics Communications* 126, 294–309 (2000).
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B 864 (1964).
- [13] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140: A1133-A1138, (1965).
- [14] A. Canning, W. Mannstadt, A.J. Freeman, *Computer Physics Communications* 130, 233–243 (2000).
- [15] Karlheinz Schwarz, *Journal of Solid State Chemistry* 176, 319–328, (2003)
- [16] Z. Wu, R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73, 235116 (2006)
- [17] D. J. Singh, *Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method*, Kluwer Academie Publishers, Boston, (1994).
- [18] H. J. Monkhorst and J.D pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
- [19] J.D. Pack, H.J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* 16, 1748 (1977).
- [20] F. D Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 ; 5390 (1944).

- [21] Huan Luo, Raymond G. Greene, Kouros Ghandehari, Ting Li, and Arthur L. Ruoff, Phys. Rev. B 50, 16232 (1994).
- [22] S. Speziale, S.R. Shieh, T.S. Duffy, J. Geophys. Res. 111, B02203 (2006).
- [23] R. Jeanloz, T.J. Ahrens, Geophys. J. R. Astron. Soc. 62, 505 (1980).
- [24] P. Richet, H.-K. Mao, P.M. Bell, J. Geophys. Res. 93, 15279 (1988).
- [25] T. Yamanaka, K. Kittaka, T. Nagai, J. Mineral. Petrol. Sci. 97, 144 (2002).
- [26] P. Cortona, P. Masri, J. Phys.: Condens. Matter 10, 8947 (1998).
- [27] F. Tran, R. Laskowski, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. B 75, 115131 (2007)
- [28] P. Richet, H.-K. Mao, P.M. Bell, J. Geophys. Res. 93 (1988) 15279.
- [29] P. E. Blochl, O. Jepson, and O. K. Anderson, Phys. Rev B 49, 16223 (1994).
- [30] B. Doumi, A. Mokaddem, L. Temimi, N. Beldjoudi, M. Elkeurti, F. Dahmane, A. Sayede, A. Tadjer, M. Ishak-Boushaki, Eur. Phys. J. B 88, 93 (2015).
- [31] K. Sato, P. H. Dederichs, K. Araki, H. Katayama-Yoshida, Phys. Stat. Sol. (c) 0. 7, 2855 (2003).
- [32] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. 40, L485 (2001).
- [33] H. Akai, Phy. Rev. Lett. 81, 3002 (1998).
- [34] K.L. Yao, G.Y. Gao, Z.L. Liu, L. Zhu, Solid State Commun. 133, 301 (2005).
- [35] G.Y. Gao, K.L. Yao, E. S, as, ioglu, L.M. Sandratskii, Z.L. Liu, J.L. Jiang, Phys. Rev. B 75 (2007) 174442.
- [36] Naeemullah, G. Murtaza, R. Khenata, A. Safeer, Z.A. Alahmed, S. Bin Omran, Comp. Mater. Sci., 91, 43 (2014).
- [37] B. Ulrici, W. Ulrici, N.N. Kovalev, Phys. Solid State 17 (1976) 2305.



*Conclusion*

## Conclusion :

Nous avons utilisé les calculs de premier principe DFT basés sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) et l'approximation GGA-WC introduite dans le code WIEN2k, pour calculer les propriétés électroniques et magnétiques du semiconducteur l'oxyde de calcium dopé au chrome tel que  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$  à la concentration  $x = 0.25$  de Cr.

Nous avons pu calculer les paramètres structuraux tels que la constante de réseau, le module de compressibilité et sa première dérivée des deux matériaux, binaire CaO et le composé dopé le  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$ . Comparé à d'autres travaux, nos résultats paraissent très significatifs par rapport aux récents calculs théoriques avec la même méthode GGA-WC.

Les propriétés électroniques telles que les DOS et structures des bandes nous ont permis de constater en détails le caractère demi-métallique ferromagnétique du composé  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$ . Les DOS ont montré que les spins majoritaires sont métalliques à cause de la forte hybridation entre les états 3d de chrome (Cr) et les états p de (O), ces états dominent le niveau de Fermi. D'autre part, les spins minoritaires sont semiconducteurs caractérisés par un gap demi-métallique ferromagnétique et un gap demi-métallique.

Les calculs des propriétés magnétiques révèlent que le moment magnétique total est un nombre entier égal à  $4\mu_B$ , confirmant le comportement demi-métallique du matériau  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$ .

En conclusion nous avons trouvé que le  $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$  est un composé demi-métallique ferromagnétique avec un gap demi-métallique et une polarisation en spin égale à 100 % au niveau de Fermi. Par conséquent, il est prédict comme un candidat potentiel pour de possibles applications de l'électronique de spin.