

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche  
scientifique

UNIVERSITE AHMED DRAIA  
-ADRAR-



سنة أحمد دراية أدرار -

Année/2022

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'étude, en vue de l'obtention du diplôme de Master  
en

Physique

Option : Physique Energétique et Energies Renouvelables

**Thème**

**Etude des matériaux DMS par Wien2k**

Présenté Par :

*Melle. Zahira REZZAK*

Devant le jury composé de:

Mr. Rachid TIGRINE	Président	Pr	Université Ahmed Draia -Adrar
Mme. Souad SOULEM	Examineur	MCB	Université Ahmed Draia-Adrar
Mlle. Lahouaria BOUDAUD	Promoteur	MCA	Université Ahmed Draia-Adrar

**Année Universitaire 2021/2022**



## شهادة الترخيص بالإيداع

بـوداود الهوارية

انا الأستاذ(ة):

Etude des matériaux DMS par Wien2k

المشرف مذكرة الماستر الموسومة بـ :

رزاق زاهيرة

من إنجاز الطالب(ة):

و الطالب(ة):

العلوم والتكنولوجيا

كلية .:

علوم المادة

القسم :

فيزياء

التخصص:

2022/06/07

تاريخ تقييم / مناقشة:

أشهد ان الطلبة قد قاموا بالتعديلات والتصحيحات المطلوبة من طرف لجنة التقييم / المناقشة،  
وان المطابقة بين النسخة الورقية والإلكترونية استوفت جميع شروطها.  
ويامكانهم إيداع النسخ الورقية (02) والالكترونية (PDF).

- امضاء المشرف:

ادرار في : 2022/06/12.

مساعد رئيس القسم:



Handwritten signature of the supervisor.



Université Ahmed Draia Adrar  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département des Sciences de la Matière  
Réf : ..... /U.A/F.S.T/D.S.M/2022

جامعة أحمد دراية أدرار  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم علوم المادة  
رقم : ..... /ج.أ.ك.ع.ت.ق.ع.م/2022

## Déclaration de correction - Mémoire Master

**Spécialité** : Physique énergétique et énergies renouvelables

### 1. Candidat :

Matricule	Nom	Prénom	Date de Naissance
171737001549	REZZAK	Zahira	<u>07/12/1999</u>

**Intitulé** :..... Etude des matériaux DMS par Wien2k

**PV de Soutenance N°:07/06/2022**

**Important !** Le dépôt définitif du mémoire est conditionne par la prise en compte de toutes les corrections formulées par les membres du jury. Cette activité est supervisée sous la responsabilité e exclusive de l'encadrant.

### 2. Encadrant :

Nom	Prénom	Grade	Département
<u>Boudaoud</u>	<u>Lahouaria</u>	<u>MCA</u>	<u>SM</u>

Par la presente, je certifie avoir examine intégralement ce mémoire compte tenu des modifications apportées par mes étudiantes. En effet, toutes les corrections ont été rigoureusement apportées conformément aux recommandations et remarques formulées par les membres du jury à l'issue de la soutenance

**Fait le** : 12./06/2022

Signature de l'encadrant

Boudaoud Lahouaria

## *Dédicace*

Je dédie le fruit de mes efforts :

A celle qui m'a porté à vous, ma tendre mère

A celui qui a travaillé dur pour ma réussite, "à vous, cher père".

Au capitaine du voyage scientifique, "A vous, mes professeurs."

A mes partenaires dans l'utérus : "Pour toi est le meilleur de mes frères et sœurs."

À vous et à tous mes collègues et à l'âme de chaque cœur qui porte les graines de l'amour et de la fraternité.

*Zahira. REZZAK*

## Remercîments

Je remercie ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail. J'adresse mes vifs remerciements à mon Encadreur Docteur Lahouaria Boudaoud pour m'avoir constamment guidé tout le long de mon travail et pour les précieux conseils qu'elle m'a donnés, et pour sa serviabilité, sa disponibilité et ses conseils constructifs. Je tiens à remercier, le président de jury, Professeur Rachid Tigrine et l'examineur, Docteur Souad Souilem, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail. Je ne pourrais jamais oublier le soutien moral, l'aide et l'encouragement de ma famille en un mot, merci pour leur aide précieuse merci à tous.

## Résumé

Le travail de cette thèse est une prédiction théorique des propriétés structurales, la stabilité, les propriétés magnétiques et optoélectroniques des composés ZnS ; MnS et ZnMnS en utilisant la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2k. Les résultats des propriétés structurales trouvées confirment la stabilité mécanique de tous les composés étudiés. Les propriétés électroniques et magnétiques ont été étudiées après une l modification mBJ représente une correction apportée à la fonctionnelle GGA pour le bon traitement de la forte corrélation entre les électrons 3d des composés étudiés. Les résultats trouvés indiquent que les composés ZnS, MnS et ZnMnS sont des matériaux ferromagnétiques.

### ملخص:

عمل هذه الأطروحة هو تنبؤ نظري للخصائص الخصائص الهيكلية ، والاستقرار ، والخصائص المغناطيسية و الإلكترونيات الصوتية لمركبات ZnS ؛ MnS و ZnMnS باستخدام طريقة FP-LAPW المطبقة في كود WIEN2k. تؤكد نتائج الخواص الهيكلية الثبات الميكانيكي لجميع المركبات المدروسة. ال تمت دراسة الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية بعد تعديل l يمثل mBJ تصحيحاً تم إجراؤه على GGA الوظيفي من أجل المعالجة الجيدة للارتباط القوي بين الإلكترونات ثلاثية الأبعاد للمركبات درس. تشير النتائج التي تم العثور عليها إلى أن مركبات ZnS و MnS و ZnMnS هي مواد مغناطيسية.

### Abstract:

The work of this thesis is a theoretical prediction of the properties structural properties, stability, magnetic properties and optoelectronics of ZnS, MnS and ZnMnS compounds using the FP-LAPW method implemented in the WIEN2k code. The results of the structural properties found confirm the mechanical stability of all the compounds studied. The electronic and magnetic properties were studied after a l modification mBJ represents a correction made to the functional GGA for the good treatment of the strong correlation between the 3d electrons of the compounds studied. The results found indicate that the compounds ZnS, MnS and ZnMnS are ferromagnetic materials.

## Liste des Figures

### CHAPITRE I : SEMICONDUCTEURS MAGNETIQUES DILUES

Figure I.1 Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (a) Magnétisation parallèle et (b) Magnétisation antiparallèle .....	5
Figure I.2 Effet tunnel entre deux couches ferromagnétiques F1 et F2 séparées par une barrière isolante I du potentiel rectangulaire déformée par l'application d'une tension.....	7
Figure I.3 Semiconducteur hôte CdTe à gauche, semiconducteur magnétique dilué CdTeMn à droite .....	9
Figure I.4 a. Semiconducteur où les éléments magnétiques forment un réseau b. Semiconducteurs traditionnels sans éléments magnétiques c. Semiconducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont réparties aléatoires .....	10
Figure I.5 Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations voisins..	
Figure I.6 Double échange .....	14
Figure I.7 Interaction d'échange indirect .....	15
Figure I.8 Moments magnétiques locaux .....	16
Figure I.9 Schéma des polarons magnétiques .....	17
Figure I.10 Température de Curie pour des semiconducteurs dopés par 5% de Mn .....	18

### CHAPITRE II : LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

Figure II.1 Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	18
-------------------------------------------------------------------------------	----

### CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Figure III.1 Algorithme du WIEN2k .....	34
Figure III.2 Fenêtre de Générateur de structure(structGen).....	39
Figure III.3 Fenêtre d'enregistrement des données.....	40
Figure III.4 Sauvegarde des données d'entrées.....	41
Figure III.5 Fenêtre de l'initialisation de calcul.....	41
Figure III.6 Fenêtre d'optimisation de l'énergie en fonction (volume, c/a).....	42
Figure III.7 Fenêtre de la densité d'états(DOS).....	42
Figure III.8 Fenêtre pour le calcul de la structure de bande.....	43
Figure III.9 Energie totale en fonction du volume ZnS-B1-.....	43

Figure III.10 Energie totale en fonction du volume ZnS-B1- SP.....	47
Figure III.11 Energie totale en fonction du volume ZnS-B3-.....	47
Figure III.12 Energie totale en fonction du volume ZnS-B3- SP.....	48
Figure III.13 Energie totale en fonction du volume MnS-B1-.....	48
Figure III.14 Energie totale en fonction du volume MnS-B1- SP.....	49
Figure III.15 Energie totale en fonction du volume MnS-B3-.....	49
Figure III.16 Energie totale en fonction du volume MnS-B3- SP.....	50
Figure III.17 Energie totale en fonction du volume $Zn_{0.75}Mn_{0.25}S$ -B3 et $Zn_{0.75}Mn_{0.25}S$ -B3-SP.....	50
Figure III.18 Energie totale en fonction du volume $Zn_{0.75}Mn_{0.25}S$ -B3 et $Zn_{0.5}Mn_{0.5}S$ -B3-SP.....	51
Figure III.19 Energie totale en fonction du volume $Zn_{0.75}Mn_{0.25}S$ -B3 et $Zn_{0.25}Mn_{0.75}S$ -B3-SP.....	51
Figure III.20 Structure de bande à gauche et Densité d'état à droite du ZnS_B1.....	52
Figure III.21 Structure de bande à gauche et Densité d'état à droite du ZnS_B3.....	54
Figure III.22 Structure de bande à gauche et Densité d'état à droite du MnS_B1.....	54
Figure III.23 Structure de bande à gauche et Densité d'état à droite du MnS_B3.....	54
Figure III.24 Structure de bande Up ; Dn et Densité d'état du $Zn_{0.75}Mn_{0.25}S$ _B3.....	55
Figure III.25 Structure de bande Up ; Dn et Densité d'état du $Zn_{0.5}Mn_{0.5}S$ _B3.....	56
Figure III.26 Structure de bande Up ; Dn et Densité d'état du $Zn_{0.25}Mn_{0.75}S$ _B3.....	57



## Liste des Tableaux

### CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau III.1 Nombre de K-Points, RminKmax et les rayons muffin-tin RMT choisis pour les paramètres d'entrée.....	45
Tableau III.2 Résultats des minimisations : paramètres structuraux.....	52
Tableau III.3 Valeurs des bandes interdites.....	58

## Liste des abréviations

- DFT** : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DensityFunctional Theory)
- LDA** : Approximation de la densité locale. (Local Density Approximation)
- GGA**: Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation).
- WIEN2k** : Code de calcul. SCF Le cycle self consistant (Self Consistent Field).
- DOS**: Densité des états électronique (Density Of States).
- DMS** : Dilute dmagnetic semiconductor (semi-conducteur magnétique dilué)
- GMR**: Magnétorésistance géante (Giant Magnetic résistance)
- TMR**: Magnétorésistance tunnel (Tunnel magnetic résistance).
- MRAM**: Mémoires magnétiques à accès aléatoires
- TC** : Température de Curie (Température curie).
- GGA** : Approximation du gradient généralisée
- LDA**: Local Density Approximatio
- RKKY**: Couplage Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida
- LSDA** : Approximation de la densité de spin locale
- CMS** : Semi-conducteurs magnétiques concentrés.
- LDA+U** : Local Density Approximation avec la composante de répulsion de Hubbard U.
- KS** : Orbitales de Kohn-Sham.

## Sommaire

Introduction générale.....	1
<b>CHAPITRE I : SEMICONDUCTEURS MAGNETIQUES DILUES</b>	
I.1. Introduction .....	4
I.2 La magnétorésistance géante (GMR) .....	4
I.3 La magnétorésistance tunnel (TMR) .....	5
I.4 L'injection de spin .....	8
I.5 intégration ultime et semi-conducteurs magnétiques .....	8
I.6 Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS).....	9
I.6.1 Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique.....	10
I.6.2 Semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations (DMS).....	10
I.7 Avantage des DMS à base des semi-conducteurs III-V et II-V .....	11
I.8 Les interactions magnétiques.....	12
I.9 Les semi-conducteurs ferromagnétiques à haute température de Curie.....	18
<b>CHAPITRE II : LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE</b>	
II.1 Introduction .....	20
II.2 L'équation de Schrödinger .....	20
II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer .....	22
II.2.2 Les approximations basées sur la fonction d'onde .....	22
II.2.2.1 L'approche de Hartree .....	22
II.2.2.2 Approximation de Hartree-Fock .....	23
II.3 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) .....	25
II.3.1 Les théorèmes de Hohenberg –Kohn .....	27
II.3.2 Approche de Kohn-Sham .....	29
II.4. Différents types d'approximations.....	30
II.4.1. L'approximation de la densité locale (LDA) .....	31
II.4.2 Approximation de la densité de spin locale (LSDA) .....	31
II.4.3 Approximation du gradient généralisé (GGA) .....	32
II.4.4 Méta GGA .....	32
II.4.5 L'approximation LDA+U .....	33
II.4.6 Résolution des équations de Kohn et Sham .....	33
<b>CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION</b>	
III.1 Introduction .....	36
III.2 Méthode de calcul.....	36
III.2.1 Description générale du code de simulation Wien2k .....	37
III.2.2 L'algorithme du WIEN2k .....	37
III.2.3 Exemple d'application .....	40
III.3 Propriétés des matériaux.....	44
III.3.1 Propriétés structurales.....	44
III.3.2 Propriétés électroniques .....	53
Conclusion générale .....	59
Référence .....	60

## Introduction générale

La science des matériaux est considérée comme l'un des causes de l'avancement et la révolution technologiques et industriels actuels, car elle permet l'étude des comportements des matériaux solides en explorant leurs propriétés physiques comme elle permet aussi la découverte et la proposition de nouveaux matériaux. La physique du solide a connu un essor impressionnant au cours des dernières décennies de par la mise au point et l'agencement de nouvelles techniques de calcul plus précises et distinctes, permettant d'obtenir avec une grande rapidité les propriétés de nombreux solides. L'évolution des outils informatiques utilisés pour des procédures de calcul numérique a conduit à une myriade de découvertes de nouveaux matériaux aux propriétés physiques et chimiques spécifiques. Il est à constater que la vision des recherches scientifiques repose en particulier sur l'intérêt croissant qui a été porté par les physiciens à la simulation numérique qui est devenue aujourd'hui un enjeu stratégique en ces dernières années.

En pratique, l'intérêt des simulations requièrent à la fois la définition précise d'un système et le modèle physique correct à seule fin que les calculs puissent permettre d'interpréter et/ou de prédire des résultats expérimentaux. Ainsi, il est devenu courant de parler «d'expériences numériques» qui définissent un champ de la physique apparenté en même temps aux approches expérimentales et théoriques.

Les simulations numériques, qui sont aujourd'hui l'objet de nombreuses recherches fondamentales, permettent d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés. Ainsi, il est possible de calculer ab-initio avec des précisions croissantes et pour des systèmes de plus en plus larges des grandeurs aussi diverses que les coefficients élastiques, le spectre d'absorption optique ou encore la caractéristique courant-tension d'une diode moléculaire.

Dans ce contexte, ce mémoire est dédiée à la compréhension des différentes propriétés des semiconducteurs ZnS et MnS pur qui est la matrice hôte et a également pour but de contribuer à la détermination des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués de type  $Zn_{1-x}Mn_xS$  par la méthode de simulations numériques ab initio FPLAPW.

Le présent manuscrit contient trois chapitres. Le premier chapitre est un état d'art sur les DMS. Dans le Chapitre II sont présentées les méthodes ab initio qui traite la mise en œuvre de la DFT. Enfin, le dernier chapitre est dédié aux calculs des propriétés physiques des composés  $Zn_{1-x}Mn_xS$  où sont présentés les résultats de nos calculs avec discussion et interprétation Ce texte s'achève par une conclusion générale.

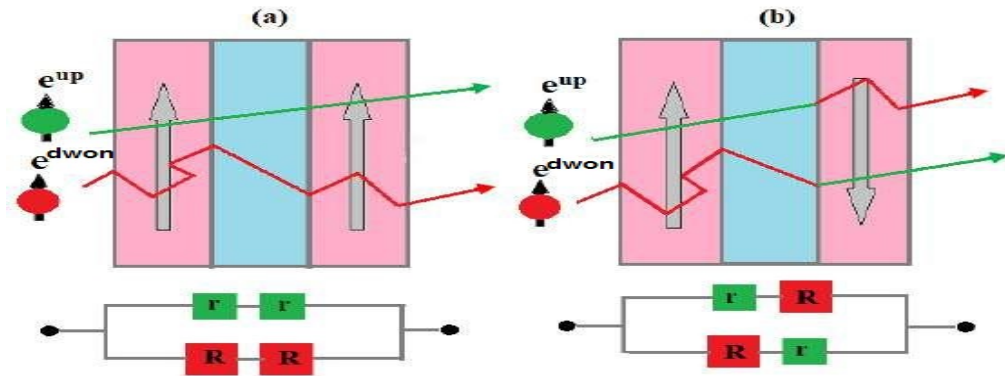
**CHAPITRE I:**  
**SEMICONDUCTEURS**  
**MAGNETIQUES DILUES**

## **I.1. Introduction**

La spintronique est une technologie émergente qui utilise non seulement la charge électrique mais aussi le spin des électrons pour coder les informations. Complètement négligé dans les applications microélectroniques classiques, le spin donne naissance à de nouveaux phénomènes physiques qui offrent des perspectives intéressantes sur l'intégrabilité, la vitesse de communication, la consommation et la non-volatilité de l'information. C'est en ce sens que la spintronique a suscité un grand intérêt dans la communauté scientifique comme alternative à l'électronique conventionnelle, qui se heurte aujourd'hui à des obstacles physiques importants dus à des tailles de composants de plus en plus réduites [1].

## **I.2 La magnétorésistance géante (GMR)**

La magnétorésistance géante est un effet quantique observé dans les structures à couches minces constituées d'une alternance de couches ferromagnétiques et de couches non magnétiques, souvent appelées multicouches, qui se manifestent par une baisse significative de la résistance observée sous un champ magnétique appliqué figure I.1. Dans la découverte originale, deux couches ferromagnétiques adjacentes imposaient des aimantations antiparallèles provoquées par un couplage antiferromagnétique en l'absence de champ magnétique. Un champ magnétique externe provoque une inversion d'aimantation : les aimantations respectives des deux couches s'alignent, et la résistance des couches diminue brusquement. Cet effet se produit parce que les spins électroniques des métaux non magnétiques sont uniformément répartis de manière parallèle et anti-parallèle, de sorte que lorsque les couches ferromagnétiques sont magnétisées en parallèle, il y a moins de diffusion magnétique [2].



**Figure I.1** Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante.

(a) Magnétisation parallèle et (b) Magnétisation antiparallèle [1]

### I.3 La magnétorésistance tunnel (TMR)

La magnétorésistance tunnel (RTM), phénomène comparable à la magnétorésistance gigantesque, a été signalée dans des systèmes comportant deux électrodes ferromagnétiques (couche libre et piégée) séparées par une mince couche isolante (barrière appelée tunnel) d'épaisseur nanométrique. La couche piégée sert de couche de référence, avec sa magnétisation verrouillée soit par couplage avec une couche forte antiferromagnétique ou en raison de sa propriété magnétique plus difficile (champ coercitif plus élevé). L'autre couche ferromagnétique conserve la capacité de modifier l'orientation en réponse au champ magnétique appliqué [3].

Julien a expliqué l'effet TMR en termes de polarisation de spin des électrodes ferromagnétiques. Dans les métaux ferromagnétiques, la présence d'un moment magnétique s'accompagne d'un champ magnétique interne. Les électrons dans les métaux, en particulier ceux impliqués dans la conduction électronique, peuvent avoir leurs spins parallèles (spin up :  $\uparrow$ ) ou antiparallèles (spin down :  $\downarrow$ ) à ce champ local. Par conséquent, il existe deux types différents de porteurs de charge impliqués dans le transport du courant.

Dans les métaux, les électrons remplissent les états électroniques d'énergie inférieure au niveau de Fermi. L'électron responsable du courant est celui qui a la plus haute énergie (niveau de Fermi), il est intéressant de comparer le nombre d'électrons à l'état "haut" avec le nombre d'électrons à l'état "bas" au niveau de



Fermi. Pour tenir compte de l'asymétrie dans la densité d'états, une polarisabilité de spin électronique est définie, qui est égale à [4]:

$$P = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}} \quad (I.1)$$

Dans la configuration aimantation-parallèle des deux matériaux ferromagnétiques, la densité d'états des électrons de spin majoritaires au niveau de Fermi est importante dans l'électrode émettrice F1 et l'électrode réceptrice F2. Par conséquent, la résistance correspondante de ce canal de spin est faible  $r_{\uparrow}$ , tandis que la densité d'états des électrons de spin minoritaires au niveau de Fermi est inférieure dans les deux électrodes, tandis que la résistance tunnel  $R_{\downarrow}$  dans ce cas est plus faible. Par conséquent, le courant est principalement dû à la plupart des canaux de spin. Résistance totale des jonctions tunnel magnétiques en parallèle est (qui) a donné :

$$R_{\uparrow\uparrow} = \frac{r_{\downarrow} * R_{\uparrow}}{r_{\downarrow} + R_{\uparrow}} \quad (I.2)$$

Dans la configuration de l'aimantation antiparallèle, la densité d'état du niveau de Fermi des électrons de spin majoritaires ou minoritaires est faible dans l'électrode émettrice F1 ou dans l'électrode réceptrice F2. Par rapport au cas de l'aimantation parallèle, la conduction de ces deux voies est globalement équivalente et faible. Donc, La résistance tunnel des électrons de spin majoritaire  $R_{\uparrow}$  et de spin minoritaire  $R_{\downarrow}$  est valeur moyenne. La résistance totale de la jonction tunnel magnétique à l'état antiparallèle est :

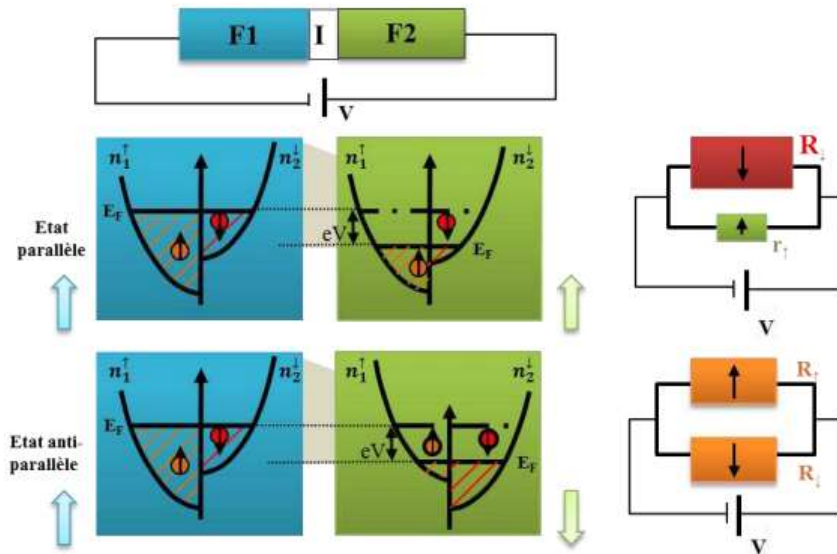
$$R_{\uparrow\downarrow} = \frac{R_{\downarrow} * R_{\uparrow}}{R_{\downarrow} + R_{\uparrow}} \quad (I.3)$$

Une faible résistance  $r_{\uparrow}$  rend  $R_{\uparrow\uparrow}$  inférieur à  $R_{\uparrow\downarrow}$ . Modifications de configuration Par conséquent, l'aimantation de l'état parallèle à l'état antiparallèle se traduit par Le courant traverse la barrière tunnel [5].

La magnétorésistance tunnel est définie comme la variation relative de la résistance Le système est entre ses deux extrêmes :

$$TMR = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} = \frac{G_P - G_{AP}}{G_{AP}} = \frac{(n_1^{\uparrow} n_2^{\uparrow} + n_1^{\downarrow} n_2^{\downarrow}) - (n_1^{\uparrow} n_2^{\downarrow} + n_1^{\downarrow} n_2^{\uparrow})}{n_1^{\uparrow} n_2^{\downarrow} + n_1^{\downarrow} n_2^{\uparrow}} = \frac{2P_1 P_2}{1 - P_1 P_2} \quad (I.4)$$

où  $G$  est la conductivité de la jonction ( $G_P$  : configuration d'aimantation Parallèle et  $G_{AP}$  : configurations d'aimantation antiparallèle)  $n$  et  $n$  avec  $i = 1$  ou  $2$  ; représente la densité des états de la spintronique majoritaire et minoritaire dans chaque  $P_j$  avec  $j = 1$  ou  $2$  est la polarisation du courant dans chaque électrode Niveau de Fermi. Cette quantité est sans dimension et est généralement exprimée en %.



**Figure I.2** Effet tunnel entre deux couches ferromagnétiques F1 et F2 séparées par une barrière isolante I du potentiel rectangulaire déformée par l'application d'une tension [1]

La magnétorésistance tunnel trouve rapidement une application dans le stockageMagnétique. Une matrice de jonction (TMR) de taille peut être fabriquéeFigure I.2 : Effet tunnel entre deux couches ferromagnétiques F1 et F2Barrière d'isolement I de potentiel rectangulaire déformée par la tension appliquée  $V$  [1].

Le submicron encode les informations par une série de 0 et de 1 : l'état "0" correspond Configuration en parallèle (faible résistance) et l'état "1" correspond à la configuration Anti-parallèle (forte résistance). En pratique, plus la différence entre les deux niveaux est grandrésistance, plus la lecture de l'état est rapide. La non-volatilité de ces systèmesDes démonstrations d'aimants et d'écriture sub-nanoseconde permettent

d'envisager leur utilisation comme mémoire de stockage et support hautement fiables Traitement logique des données. Un tel système est appelé MRAM.

Les informations ne sont plus stockées dans des condensateurs sous forme de charges électriques, comme dans les mémoires semi-conductrices de type DRAM ou flash, mais sous forme de directions d'aimantation dans les tunnels magnétiques jonctionnels. Des prototypes fonctionnels de MRAM ont démontré l'efficacité de l'approche, et la plupart des grands groupes industriels de la microélectronique envisagent une commercialisation rapide de composants fonctionnels.

#### **I.4 L'injection de spin**

La prochaine étape logique après la MRAM devrait être d'intégrer des matériaux magnétiques et semi-conducteurs dans une même hétérostructure, dite « hybride ». L'objectif ici est d'obtenir des composants combinant les propriétés des matériaux magnétiques pour le stockage de données ou le filtrage de spin et la capacité des semi-conducteurs à manipuler des signaux électriques ou optiques.

Le problème de la génération de courants polarisés en spin dans les semi-conducteurs est devenu la clé du développement futur de la discipline. Pour créer un déséquilibre entre les porteurs de spin minoritaires et majoritaires dans les semi-conducteurs, deux méthodes peuvent être distinguées : l'injection par pompage optique et l'injection électrique.

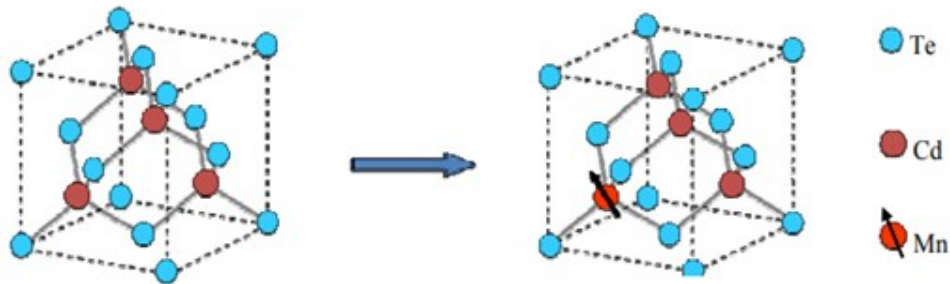
#### **I.5 Intégration ultime et semi-conducteurs magnétiques**

La difficulté d'injecter correctement le spin d'un métal dans un semi-conducteur, en raison de la disparité substantielle de la densité porteuse dans les deux matériaux, a ralenti les progrès dans le domaine des composants hybrides. De nombreuses équipes ont tenté de surmonter ce défi en développant des semi-conducteurs ferromagnétiques qui pourraient être hétéro-épitaxiés sur le semi-conducteur "actif". Lorsque le manganèse est dopé en GaAs d'arséniure de gallium, il devient ferromagnétique en dessous de 150 K. Il est également simple à incorporer dans le flux technologique des semi-conducteurs III-V (GaAs, AlAs, InP, et autres) avec des applications en optoélectronique et électronique rapide. Il est également facile à intégrer dans le flux technologique des semi-conducteurs III-V (GaAs, AlAs, InP, et d'autres) avec des applications dans l'optoélectronique et l'électronique rapide. Pour étudier sérieusement

les applications, des matériaux semi-conducteurs ferromagnétiques alternatifs capables de fonctionner à des températures considérablement supérieures à la température ambiante sont maintenant nécessaires. Plus longtemps, l'intégration d'un semi-conducteur magnétique dans le secteur de la technologie du silicium et donc la création de composants hybrides dans l'électronique serait une tâche énorme [1].

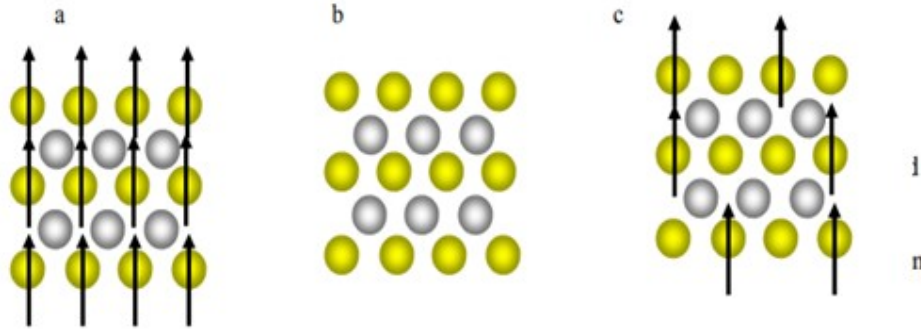
### I.6 Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)

Un semi-conducteur magnétique dilué est un semi-conducteur dans lequel un certain nombre d'atomes du semi-conducteur hôte sont remplacés par des atomes à moments magnétiques. Les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs se combinent avec le magnétisme des matériaux ferromagnétiques pour produire Possibilité d'intégrer des fonctionnalités optiques, électroniques et magnétiques dans un seul appareil. C'est l'un des thèmes en plein essor dans le domaine de la spintronique.



**Figure I.3** Semiconducteur hôte CdTe à gauche, semiconducteur magnétique dilué CdTeMn à droite [1]

Famille de semi-conducteurs magnétiques Les semi-conducteurs magnétiques peuvent être divisés en deux familles distinctes : Les éléments magnétiques forment des semi-conducteurs avec des réseaux périodiques et diluent les éléments magnétiques, où les éléments magnétiques sont répartis d'une certaine manière Aléatoire.



**Figure I.4** a. Semiconducteur où les éléments magnétiques forment un réseau  
 b. Semiconducteurs traditionnels sans éléments magnétiques  
 c. Semiconducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont réparties aléatoires [1,5]

### I.6.1 Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique

Cette classe est constituée de matériaux semi-conducteurs dans lesquels un grand nombre d'éléments magnétiques (métaux de transition ou terres rares) ont été introduits, de sorte que les atomes magnétiques sont ordonnés sur un réseau périodique, formant des cristaux définis par le réseau avec les atomes de la matrice, donc une étape parfaitement définie. Ces matériaux sont parfois appelés CMS (semi-conducteurs magnétiques concentrés). Les principaux représentants de cette famille sont les chalcogénures ( $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  [6],  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  [7],  $\text{EuO}$  [8]) et certains manganates. Cependant, les structures cristallines de ces matériaux sont très différentes des semi-conducteurs "traditionnels", ce qui rend intéressante leur intégration dans les domaines existants. Microélectronique (Si, GaAs).

### I.6.2 Semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations (DMS)

Nous identifierons trois formes de DMS (Fig. I.5.c) en fonction de la matrice semiconductrice hôte :

- la classe III-V, qui comprend entre autres GaMnAs et InMnAs.
- le type IV, constitué de Si ou Ge dopé Cr, Mn, Ni ou Fe.

$\text{Pb}_{1-x}\text{ySn}_x\text{MnyTe}$  est un exemple de classe IV-VI.

- les ions de métaux de transition de type II-VI, tels que ZnTMO et CdTMTe (TM = transition metal ion).
- TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> et HfO<sub>2</sub> sont des exemples d'oxydes semi-conducteurs.

Au cours des années 1970 et 1980, les DMS II-VI, essentiellement du tellure et du sélénure dopés au manganèse, au fer ou au cobalt, ont fait l'objet de nombreuses recherches. Les interactions antiferromagnétiques de super-échange entre spins localisés dominent les caractéristiques magnétiques de ces DMS II-VI. Selon la concentration d'ions magnétiques insérés, cela produit un effet paramagnétique, antiferromagnétique ou de verre de spin. Il est devenu capable de mettre en évidence une phase ferromagnétique produite par des porteurs itinérants (trous) grâce aux progrès des techniques de croissance et, en particulier, à un meilleur contrôle du dopage de ces semi-conducteurs [9]. Les propriétés magnétiques, électriques et optiques des hétéro-structures (comme les puits quantiques) et des semi-conducteurs ferromagnétiques à température ambiante font actuellement l'objet de recherches (Zn 1-xCo<sub>x</sub>O, Zn 1-xCr<sub>x</sub>Te).

De nombreux articles ont été écrits sur le DMS III-V (qui est effectivement dopé au manganèse). L'arséniure d'indium dopé au Mn a été le premier produit chimique exploré en couche mince. En 1989, le groupe de H. Ohno a découvert une phase homogène dans le ferromagnétique In<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As [10], et en 1992, ils ont démontré que le ferromagnétisme pouvait être généré par des trous [11]. De nombreux groupes se sont inspirés de ces deux articles pour étudier les semi-conducteurs III-V dopés au Mn, en particulier le composé Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As, qui a fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques depuis 1996 [12]. Les ions magnétiques divalents Mn<sup>2+</sup> sont des accepteurs dans le DMS III-V à base de manganèse. La nature magnétique et le dopage sont inextricablement liés, ce qui est un handicap important dans l'étude et la compréhension de ces systèmes [1].

### **1.7 Avantage des DMS à base des semi-conducteurs III-V et II-V**

Nous avons regroupé certains des avantages les plus significatifs de DMS III-V et II-V. Cela explique pourquoi ces matériaux sont si répandus dans le développement de l'électronique de spin.

- Pour commencer, certains sont cristallographiquement compatibles avec les dispositifs existants : par exemple, une couche d'alignement de spin à base de séléniures peut être intégrée dans un dispositif GaAs existant. Ensuite, il y a certains avantages inhérents : les longues durées de vie (jusqu'à 100 ns) des porteurs polarisés permettent un transport sur des centaines de nanomètres ; grande efficacité en polarisation et en injection de spin ; localisation des porteurs au sein d'hétérostructures dans des puits quantiques ou des boîtes quantiques. Ajoutez toutes les options apportées par l'ingénierie des bandes sur ces matériaux, telles que les changements d'écart, les ajustements des paramètres de maillage et les limitations basées sur les demandes.

Ces matériaux présentent également des caractéristiques magnétiques intrigantes, la présence d'une phase ferromagnétique au-dessus de la température ambiante étant cruciale. N'oublions pas que leur facteur de Landé, qui mesure le couplage entre les caractéristiques de spin et le champ magnétique extérieur, assure le dédoublement de Zeeman. Les caractéristiques dépendantes du spin telles que la gigantesque rotation faraday sont ainsi amplifiées, et un champ magnétique suffisamment doux peut être suffisant pour polariser complètement les porteurs au niveau de fermi [1].

## **I.8 Les interactions magnétiques**

Les mécanismes les plus couramment utilisés pour décrire les interactions magnétiques présentées dans le DMS sont essentiellement les superéchanges, les doubles échanges Zener et les interactions Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY). Ces interactions d'échange ont un caractère indirect, où les échanges pouvant conduire à des interactions ferromagnétiques se font par les orbitales adjacentes les plus proches ne se chevauchent pas directement (permutation directe) [4].

- **Super-échange:**

Il s'agit d'un processus dans lequel deux ions magnétiques dans un semi-conducteur ferromagnétique de type p sont associés par des interactions d'échange cinétique entre ces ions et la bande de valence. Dans de nombreux oxydes de métaux de transition (MT) ou matériaux apparentés, les interactions magnétiques entre les ions (MT) sont médiées par des anions intermédiaires [13].

Les cristaux de  $\text{LaMnO}_3$  ont démontré un antiferromagnétisme des interactions de super-échange [14]. Il s'agit d'un processus indirect dans lequel les deux ions magnétiques les plus proches (cations) interagissent par l'intermédiaire d'ions oxygène (anions). Les moments magnétiques des ions sont liés par leurs interactions d'échange avec la bande de valence p. Dans ce cas, il n'y a pas de chevauchement orbital entre les ions magnétiques adjacents les plus proches. Le super-échange ne nécessite pas la présence de porteurs de charge délocalisés.

La figure I.5 montre les différentes configurations de cations cation-anion à  $180^\circ$ . Dans le cas de deux cations avec des orbitales à moitié remplies, comme celles pointant dans la direction de l'anion, le couplage est direct selon la règle de Hund et produit un fort antiferromagnétisme (cas 1). Le cas où les deux orbitales sont par exemple vides (cas 2) donne aussi de l'antiferromagnétisme, mais très faiblement. Nous pouvons imaginer que les électrons d'un cation ont la même probabilité non nulle d'être dans un orbital vide pour les deux cations, par exemple. On retrouve donc le cas 1, mais pour un temps court, ce qui explique pourquoi l'interaction est faible. En revanche, dans le cas 3, un cation a une orbitale à moitié remplie, c'est-à-dire que l'autre est vide. Dans ce cas, l'électron en question peut effectivement sauter d'un cation à l'autre tant que les spins des deux cations sont parallèles. Ce canal virtuel induit des interactions ferromagnétiques faibles [5].



Cas	Configuration Orbitale	Couplage par Super-échange
1		Couplage antiferromagnétique fort
2		Couplage antiferromagnétique faible
3		Couplage ferromagnétique faible

Cation	Description
	Orbitales $t_{2g}$ remplies et une orbitale $e_g$ à demi-remplie pointant dans la direction de l'anion.
	Orbitales $t_{2g}$ remplies et une orbitale $e_g$ vide pointant dans la direction de l'anion.

Anion	Description
	Orbitale $p\sigma$

**Figure I.5** Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations voisins [5]

- **Double échange**

Clarence Zener [15, 16] a proposé le concept de double échange en 1951 pour expliquer la forte association entre les propriétés métalliques et ferromagnétiques, et Jonker et van Santen [13] l'ont découvert dans les manganites substitués  $La_{1-x}D_xMnO_3$  (où D est un alcalino-terreux divalent cation).

L'ion  $Mn^{3+}$  a un moment de 4 magnétons de Bohr, tandis que l'ion  $Mn^{4+}$  a un moment de 3 magnétons de Bohr, selon Jonker et van Santen. En conséquence, ils ont lié une conductivité électrique élevée au transfert d'électrons de l'ion  $Mn^{3+}$  vers l'ion  $Mn^{4+}$  : l'interaction entre les électrons de conduction et les spins localisés des orbitales d des ions manganèse a provoqué le ferromagnétisme et la conductivité électrique, selon Zener.

Zener a proposé que l'état fondamental soit défini par l'alignement parallèle des spins électroniques localisés, sur la base des principes de Hund. Afin d'abaisser l'énergie du système, l'électron doit se déplacer dans cet environnement de spins localisés parallèles. Zener a exploré le transfert électronique entre les ions manganèse de l'état initial 1 à

l'état final 2 via l'ion oxygène comme mécanisme d'interaction. Ce transfert a été surnommé le "double-échange" par lui (figure I.6) [1].

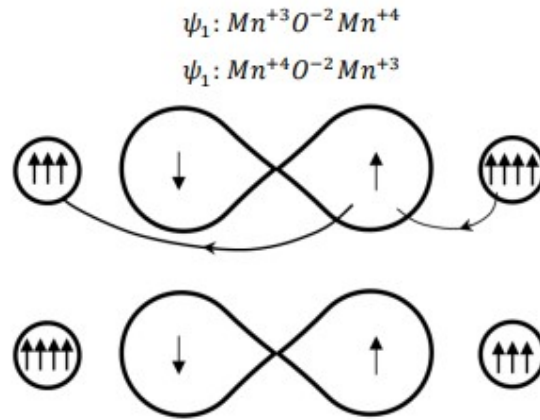
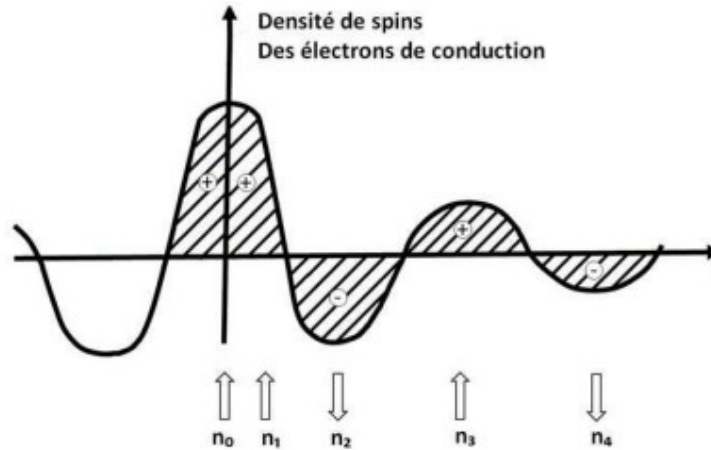


Figure I.6 Double échange [1]

- **Le couplage Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY)**

Les recherches approfondies de Yoshida sur les différentes interactions [17] ont conduit à l'introduction du mécanisme RKKY pour expliquer le ferromagnétisme dans les terres rares. Étant donné que l'orbite atomique pas tout à fait pleine qui porte le moment magnétique dans ces matériaux est une orbitale profonde, le modèle de ferromagnétisme pour les métaux de transition ne peut pas être appliqué. L'interaction RKKY est une interaction d'échange indirecte très forte entre les moments localisés portés par les orbitales 4f des terres rares, réalisée via des électrons de conduction comme intermédiaire. Le signe du couplage  $J$  dans ce modèle est déterminé par la distance entre deux ions magnétiques, alternativement ferromagnétiques et antiferromagnétiques (figure I.8)

Ce modèle a ensuite été utilisé pour expliquer le couplage ferromagnétique / antiferromagnétique qui se produit lorsque deux couches minces d'un métal ferromagnétique sont séparées par une fine couche d'un métal non magnétique, entraînant un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique entre les deux couches en fonction de l'épaisseur de la couche non magnétique [12, 18].



**Figure I.7** Interaction d'échange indirect [5]

La théorie RKKY, lorsqu'elle est appliquée au DMS, permet le calcul des interactions d'échange indirect entre les moments magnétiques localisés portés par les électrons et les trous des impuretés [5].

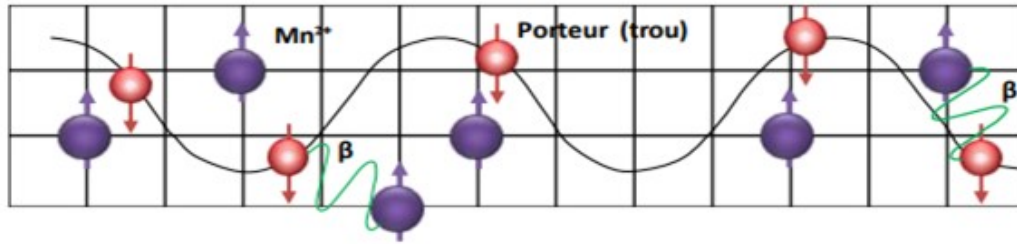
- **Modèle de Zener**

Dietl et al. se basent sur le modèle de Zener pour expliquer le ferromagnétisme observé notamment dans les composés III-V dopés au Mn. Le dopage du manganèse dans ces semi-conducteurs entraîne un dopage de type p. Il existe un couplage d'échange p-d entre les trous de la bande de valence (délocalisés) et les ions  $Mn^{2+}$  localisés.

Cette interaction d'échange couple antiferromagnétique trous mobiles aux ions  $Mn^{2+}$  (Figure I.9), induisant une phase ferromagnétique. Ce modèle est bien adapté aux semi-conducteurs III-V où la distance moyenne entre porteurs (trous) est supérieure à la distance moyenne entre atomes de manganèse, c'est-à-dire lorsque la concentration en Mn est supérieure à ce porteur.

Dans ce cas, les modèles RKKY et Zener sont équivalents. L'existence de la phase ferromagnétique nécessite donc l'existence de trous délocalisés. Pour les semi-conducteurs III-V, le manganèse introduit à la fois des porteurs et des spins, tandis que pour les semi-conducteurs II-VI, un co-dopage est nécessaire pour obtenir une densité de trous suffisante. L'origine de ce ferromagnétisme est plus certaine pour les semi-

conducteurs III-V dopés au Mn tels que GaAs ou InAs que pour les tellurures II-V [5,19].



**Figure I.8** Moments magnétiques locaux [19]

- **Modèle de polarons magnétiques:**

Le modèle de Dieter et al. La présence de porteurs de charges libres de type p est requise. Il ne s'applique plus lorsque les trous sont toujours autour des ions. L'interaction d'échange de porteurs de charge localisés avec des impuretés magnétiques conduit à la formation de polarons magnétiques. Dans les systèmes où la concentration de trous est très faible par rapport à la densité d'ions magnétiques, le magnétopolon est formé par le trou local et la grande quantité d'impuretés magnétiques entourant le trou (Figure I.10). Il existe ensuite des interactions antiferromagnétiques entre trous locaux et ions Mn, et des interactions ferromagnétiques entre polarons. On peut définir le rayon effectif ( $R_p$ ) du polaron, qui dépend de la température, de l'interaction d'échange entre les trous et les ions Mn, et de la longueur caractéristique de la fonction d'onde du trou. Lorsque la température diminue,  $R_p$  augmente, et pour des températures suffisamment basses, il y a un chevauchement (pénétration) des polarons. L'interaction ferromagnétique entre les polarons domine l'interaction antiferromagnétique entre les ions manganèse et établit la phase ferromagnétique. Sur la base des propriétés des magnétopolarons [5].

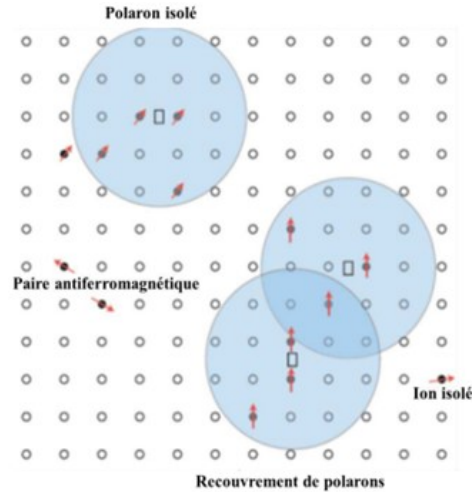


Figure I.10 Schéma des polarons magnétiques

### I.9 Les semi-conducteurs ferromagnétiques à haute température de Curie:

La température de Curie est proportionnelle à :  $T_c = P^{1/3} N_0 \beta^2 \rho_s$

où:

$P$  est la densité de trous,  $N_0$  est la concentration de sites cationiques,  $\beta$  est l'intégrale d'échange p-d, et  $\rho_s$  est la densité de spin des états dans les semi-conducteurs ferromagnétiques. Les températures de Curie estimées pour les semi-conducteurs III-V et II-VI contenant 5 % de manganèse et  $3,51020$  trous par  $\text{cm}^3$  sont présentées à la Figure I.11 [18].

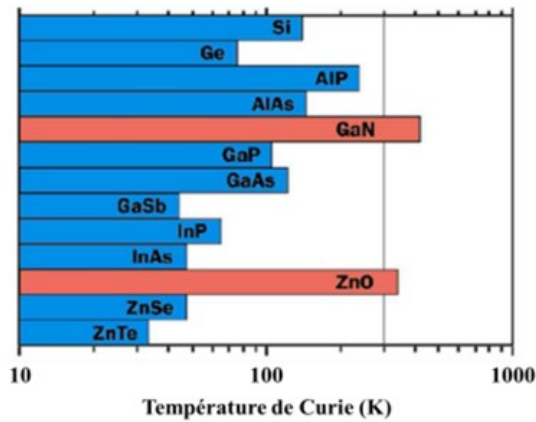


Figure I.11 Température de Curie pour des semiconducteurs dopés par 5% de Mn [18, 19]

**CHAPITRE II : LA THEORIE**  
**DE LA FONCTIONNELLE DE**  
**LA DENSITE**

## II.1 Introduction

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est une description de N Particules qui visent à représenter toutes les grandeurs physiques possibles en fonction de la densité d'un objet. En physique, Les approches tout-en-un efficaces sont très courantes car elles permettent de remplacer des problèmes complexes par des problèmes plus simples qui sont presque indépendants du nombre de variables.

C'est le cas, par exemple, de l'approximation « champ moyen » [20, 21]. Ils sont largement utilisés car très Elle est effectivement valable et existe dans diverses disciplines telles que la mécanique statistique classique, la mécanique quantique, la dynamique des trous noirs, etc. [20-24]. La DFT est aujourd'hui la méthode la plus efficace pour simuler la matière au niveau microscopique. Elle s'applique à des situations très différentes : atomes, molécules, solides, noyaux, Fluides classiques et quantiques. La DFT est introduite d'un point de vue physique dans [20, 22] et mathématiquement dans [25, 26]. Les documents [25-27] montrent également certaines propriétés mathématiques de DFT.

Dans cette section, nous introduisons le contexte des mathématiques physiques, puis introduisons les principaux paradigmes sur lesquels repose la DFT.

## II.2 L'équation de Schrödinger

La géométrie, les modes vibrationnels et d'autres observables décrivent la structure électronique des systèmes étudiés avec "N électrons" et "M cœurs". La mécanique classique est encore insuffisante et il faut se tourner vers la mécanique quantique, qui se base sur l'analyse de l'équation de Schrödinger. Cette structure électronique est dérivée de l'équation de Schrödinger multi-électrons indépendante du temps :

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

H: l'opérateur Hamiltonien du cristal.

$\Psi$  : fonction d'onde décrivant l'état du système.

E: L'énergie totale du système.

$$\hat{H} = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{eN} \quad (\text{II.2})$$

L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle.

$T_e$ : est l'énergie cinétique des électrons.

$T_N$ : est l'énergie cinétique des noyaux.

$V_{NN}$ : est l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux.

$V_{ee}$  est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

$V_{eN}$ : est l'énergie potentielle d'attraction électrons-noyaux.

Les formules utilisées sont exprimées en unités atomiques (u. a).

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_1^n \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_K^N \frac{\nabla_k^2}{M_k} + \frac{1}{2} \sum_i^1 \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_K^N \sum_L^N \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{KL}} + \sum_i^n \sum_K^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iK}} \quad (\text{II.3})$$

$m$  : la masse de l'électron.

$r_{ij}$ : la distance entre l'électron  $i$  et l'électron  $j$ .

$M_k$  : est la masse du noyau.

$R_{kl}$  : est la distance entre le noyau  $k$  et le noyau  $l$ .

$Z_k ; Z_l$  : Les nombres atomiques des noyaux  $k$  et  $l$ . La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (I-1) n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes. Dans tous les autres cas (systèmes poly-électroniques), il faut faire recours à des approximations, en particulier à celle de Born-Oppenheimer.

Pour connaître l'énergie et la fonction d'onde du système, il est nécessaire de résoudre cette équation à plusieurs variables, un problème connu en physique théorique sous le nom de problème à plusieurs corps, ce qui est pratiquement impossible même pour un système à faibles particules.



## II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Selon Born-Oppenheimer (Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967)), traiter les électrons et les noyaux de manière séparée est la seule possibilité de simplifier le problème et de le résoudre. L'équation de Schrödinger, une partie nucléaire A et une partie électronique. Cette approximation est basée sur l'approximation adiabatique, dite "approximation adiabatique BO" [27], qui est basée sur la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux [28].

Le noyau est très lourd (environ 2000 fois) par rapport aux électrons, donc Les électrons peuvent traverser les solides plus rapidement que les noyaux atomiques. Alors Le mouvement des noyaux est négligeable, alors leur énergie cinétique est nulle, et l'énergie potentielle de l'interaction entre noyaux devient constante [28]. Cette approche conduit à un Hamiltonien, dans lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par la configuration statique du noyau [29].

Par conséquent, l'Hamiltonien électronique peut être défini comme suit :

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

Cette approximation réduit considérablement la complexité, mais La nouvelle fonction d'onde du système dépend également de N objets, tandis que d'autres objets Des approximations supplémentaires sont nécessaires pour résoudre efficacement ce problème.

## II.2.2 Les approximations basées sur la fonction d'onde

### II.2.2.1 L'approche de Hartree

Alors que l'approximation de Born-Oppenheimer ne traite que de la partie électronique, nous sommes confrontés à des problèmes à plusieurs corps dus au terme d'interaction électron-électron. Il ne peut pas résoudre précisément les électrons individuels. Douglas Hartree(1927) [20] a proposé une fonction d'onde computationnelle et énergies approximatives des ions et des atomes. A cet effet, l'idée de base de cette approximation est de considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, et que leurs mouvements sont décorrélés. Ainsi, si l'on considère deux électrons 1 et 2, la probabilité que l'électron de coordonnée  $r_1$  existe dans l'orbite 1 est

indépendante de la probabilité de l'électron de coordonnée  $r_2$ . Écrire l'Hamiltonien d'un tel système :

$$H_e = \sum_{i=1}^n H_i \quad (\text{II.5})$$

Où  $h$  est l'Hamiltonien à un électron.

La fonction d'onde électronique pour résoudre cet Hamiltonien consiste en le produit à un électron [30]. Il s'appelle le produit de Hartree [21] (produit de Hartree).

$$\psi_e(r_1, r_2, r_3 \dots, r_N) = \prod_i \psi_i(r_i) \quad (\text{II.6})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres, qui ne tient pas compte. Considérons les interactions entre les électrons et les états de spin. C'est un grand plus. L'approche consiste à proposer une solution auto-cohérente à un problème de système électronique [29]. Elle a quatre conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale  $V_{ee}$  du système électronique est surestimée.
- C'était facile à résoudre, mais cela n'a pas donné d'excellents résultats.
- Chaque électron ressent sa propre charge.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas considéré.

Une fonction d'onde plus plausible devrait être antisymétrique lorsque deux électrons sont échangés [31]. Le dernier résultat est plus sérieux, l'approximation "Hartree-Fock" [32] prend en compte le spin à la résolution de l'équation de Schrödinger.

### II.2.2.2 Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree ne donne pas encore de solution à l'équation de Schrödinger. En effet, pour que le système décrit soit physiquement acceptable, les électrons doivent obéir au principe d'exclusion de Pauli (antisymétrique), c'est-à-dire que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit se traduire par l'apparition d'un signe négatif :

Premièrement, nous cherchons une solution approchée à l'équation de Schrödinger électronique [30].

En 1930, Fock [32] proposa une généralisation de la méthode de Hartree qui tenait compte de ces derniers critères, et Slater fut connue sous le nom de méthode de Hartree Fock [33]. Cette généralisation est assurée en remplaçant la fonction d'onde de Hartree

par le déterminant de Slater ; nous définissons le déterminant de Slater comme le déterminant d'ordre N formé sur N orbitales de spin différentes, qui sont spatiales et variables en spin La fonction à un électron [20]. Ce théorème permet aux fonctions d'onde multi-électrons d'être représentées par des combinaisons linéaires des déterminants de Slater [21], c'est-à-dire que les déterminants incluent des fonctions d'onde à un seul électron qui sont des combinaisons linéaires de toutes les fonctions de Hartree. Nous écrivons le déterminant de Slater sous la forme [20] :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_1(r_2) & \dots & \phi_1(r_N) \\ \phi_2(r_1) & \phi_2(r_2) & \dots & \phi_2(r_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_n(r_1) & \phi_n(r_2) & \dots & \phi_n(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.7})$$

Sous forme développée, ce déterminant de Slater s'exprime par :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{q=1}^{N!} (-1)^{p_q} P_q \{ \phi_{i_1}(r_1), \phi_{i_2}(r_2), \dots, \phi_{i_N}(r_N) \} \quad (\text{II.8})$$

Où  $P_q$  est l'opérateur de permutation et  $p_q$  est le nombre de transpositions nécessaires pour obtenir la permutation.

Dans l'équation (I.19), le facteur  $(N!)^{-1/2}$  assure que la condition de normalisation [21] est satisfaite, tout comme le spin-orbite. Le déterminant a les propriétés suivantes Orthogonal:

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad (\text{II.9})$$

La disposition des deux coordonnées électroniques correspond à la disposition de deux lignes ou de deux colonnes dans lesquelles le déterminant change de signe, c'est-à-dire que le déterminant satisfait au principe d'antisymétrie. Cette méthode trouve l'état fondamental à partir du principe variationnel [22], trouvez celui qui correspond au minimum d'énergie. On fait varier J (en supposant qu'ils restent orthogonaux) pour obtenir l'énergie minimale [23, 24] :

$$E_{HF} = \min_{\phi_{SD}} E[\phi_{SD}] \quad (\text{II.10})$$

La première contribution est l'énergie cinétique des orbitales sans interaction et la dernière est l'énergie potentielle externe.

Dans le déterminant de Slater, l'interaction coulombienne produit deux termes :

$$E_{HF} = \min_{\phi_{SD}} \langle \phi_{SD} | T + V_{ee} + V_{ext} | \phi_{SD} \rangle \quad (\text{II.11})$$

- ✓ Le premier poste est la contribution Hartree.
- ✓ Le deuxième terme est points d'échange [25].

Notez que cette méthode ignore toute corrélation entre les positions relatives des deux électrons, ce qui peut avoir un impact significatif sur la précision du calcul, en plus de la corrélation introduite par la forme antisymétrique de L'équation de Hartree Fock diffère de Hartree par la forme intégrale des termes d'échange et des opérateurs [26].

### II.3 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La théorie fonctionnelle de la densité électronique (DFT) a été développée en deux étapes par Hohenberg, Kohn et Sham en 1964 et 1965 [Hohenberg 64, Kohn 65]. Il s'agit de transformer un problème quantique à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif qui considère toutes les interactions ; fournissant ainsi la base pour la théorie principale pour le calcul de la structure des bandes. Son idée de base est la nature exacte de l'état fondamental d'un système fermé (et n'existe donc pas réaction chimique), formé de noyaux atomiques situés dans des positions fixes et d'électrons qui les entourent, est une fonctionnelle de la densité électronique unique. Malgré la formulation précise du système électronique, la DFT ne prétend pas donner la vérité. Cela prouve simplement que des résultats fiables seront obtenus si l'on sait établir la relation nécessaire entre densité et énergie. Mais ce n'est pas une tâche facile car la fonctionnelle de l'énergie totale n'est pas connu pour sa section "multicorps". En fait, tout ce que la communauté scientifique essaie de faire Parce que DFT est utilisé pour présenter et tester les résultats de comparaison fonctionnelles donnent les propriétés physiques observées expérimentalement.

Comme Hartree-Fock, la DFT est une méthode générale pour résoudre les problèmes quantiques à plusieurs corps. Il peut être appliqué non seulement au gaz d'électrons ici, mais aussi au gaz proton-neutron. Modélisez des électrons de gaz nucléaires ou nucléaires sans appliquer l'approximation de Born Oppenheimer pour décrire des solides contenant des éléments légers.

La DFT est basée sur les deux théorèmes suivants [23].

1. Il existe une correspondance exacte entre la densité électronique et le potentiel externe pour un système physique donné, le potentiel externe est déterminé par une densité unique, à une constante près. Énergie de l'état fondamental d'un système multi-électronique à un potentiel externe  $V_{ext}$  peut s'écrire :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F(\rho(r)) \quad (\text{II.12})$$

$\rho(r)$  est la densité électronique et  $F(\rho(r))$  est une fonction générale de  $\rho$  qui contient l'énergie cinétique et les contributions coulombiennes à l'énergie sont indépendantes du système. Ça existe relation unique avec le constant pré entre  $V_{ext}(r)$  et  $\rho(r)$ .  $F(\rho(r))$  est une fonctionnelle. La signification de l'universalité est qu'elle ne dépend pas de l'énergie potentielle externe agissant sur le système.

Le terme  $\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$  signifie interaction nucléaire-électron.

2. La densité électronique qui minimise l'énergie du système est la densité exacte de l'état fondamental (prouvée par le principe variationnel). Donc  $\rho(r)$  reste à déterminer.

Et

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{II.13})$$

Puisque nous ne connaissons pas les expressions de  $T$  et  $V_{ee}$  pour les systèmes d'électrons en interaction, Kohn Sham propose alors la séparation suivante :

$$T[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) \quad (\text{II.14})$$

$T_s$  : L'énergie cinétique du gaz d'électrons sans interaction, la densité électronique est liée à

Systèmes réels, on sait calculer en introduisant des descriptions orbitales.

$$T_s[\rho(r)] = \sum f_i \int \phi_i \left( \frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i(r) dr \quad (\text{II.15})$$

$f_i$ : Le nombre d'orbitales occupées, donc  $\rho(r) = \sum f_i |\phi_i(r)|^2$  par contre.

$$V_{ee}[\rho(r)] = E_H[\rho(r)] + (V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]) \quad (\text{II.16})$$

$E_H$  : énergie de Hartree, représentant l'énergie d'interaction de Coulomb d'une distribution

Charge classique (indépendamment de la distribution discrète des électrons). Ceci a été écrit :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr \quad (\text{II.17})$$

Enfin,  $[\rho(r)]$  est divisé en trois parties :

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.18})$$

Où

$$E_{xc}[\rho(r)] = \{V_{ee}[\rho(r)] - [\rho(r)]\} + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) \quad (\text{II.19})$$

$E_{xc}$  : est l'énergie d'échange non considérée dans  $T_s$  et  $E_H$ , l'équation de Schrödinger résolue devient alors :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r)\right)\phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (\text{II.20})$$

Avec:

$$V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + E_{ext}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.21})$$

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

$\phi_i$ : est un état à particule unique.

$$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \text{ Représente le potentiel Hartree.}$$

$$E_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \text{ Est le potentiel d'échange-corrélation inconnu.}$$

Plusieurs formulations sont proposées pour traiter des termes liés à l'échange, basées sur quelques approximations.

### II.3.1 Les théorèmes de Hohenberg –Kohn

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est basée sur deux théorèmes établis par Hohenberg et Kohn en 1964. La densité électronique, définie comme un système à N électrons...Ne dépend que des trois paramètres positionnels  $r = (x, y, z)$ . L'intérêt de la

méthode de Hohenberg-Kohn est de démontrer que la densité électronique est une variable pertinente, suffisamment bien informée pour déterminer les propriétés du système dans son état fondamental, ce que l'on pourrait initialement suspecter étant donné la complexité de la fonction d-plusieurs ondes de corps. Cette méthode est basée sur le théorème suivant.

- a) Le premier théorème: Ce potentiel est uniquement déterminé (à l'intérieur d'une constante) par la densité électronique  $\rho_0(\vec{r})$ , qui est liée au niveau fondamental d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$ . Par conséquent,  $\rho_0(\vec{r})$ , détermine tous les attributs du système, y compris l'énergie totale de l'état fondamental. L'énergie totale de l'état fondamental a la fonctionnelle suivante :

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

Où  $\int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r}$  désigne l'interaction noyau-électron et  $F[\rho(\vec{r})]$  désigne une densité  $\rho(\vec{r})$  fonctionnelle indépendante du potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$ , qui inclut les contributions cinétique et coulombienne à l'énergie :

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

Où  $T[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie cinétique du système électronique et  $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$  est le terme d'interaction électron-électron, qui contient l'énergie Hartree  $E_{Hartree}[\rho(\vec{r})]$  (répulsion coulomb électron-électron) ainsi que les énergies d'échange et de corrélation S.

Comme les formules de l'énergie cinétique S et de l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  sont inconnues, cette fonctionnelle est inconnue.

- b) Le deuxième théorème (principe variationnel) :L'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle  $E[\rho(\vec{r})]$  pour un potentiel externe donné et un nombre fixe d'électrons, et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$ .

$$\left[ \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II.25})$$

La fonctionnelle  $F[\rho(\vec{r})]$  est applicable à tout système à grand nombre d'électrons. Lorsque la fonctionnelle  $F[\rho(\vec{r})]$  est connue, le principe variationnel peut être utilisé

pour calculer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel externe donné. Malheureusement, la forme de  $F[\rho(\vec{r})]$  n'est pas révélée par le théorème de Hohenberg et Kohn.

### II.3.2 Approche de Kohn-Sham

Les calculs DFT sont basés sur la résolution des équations de Kohn et Sham, car la forme exacte du potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}$  est incertaine. Walter Kohn et Lu Sham [33] ont proposé en 1967 de réduire le problème à un système d'équations monoélectroniques pouvant être résolues à l'aide de la technique Hartree-Fock. L'expression énergie cinétique devait être exprimée aussi précisément que possible, selon Kohn et Sham. Pour ce faire, ils ont proposé un nouveau développement dans lequel le système réel interactif est remplacé par un système fictif non interactif dont l'état fondamental a la même densité  $\rho(\vec{r})$  que le système d'électrons en interaction à tous les endroits. Cette méthode produit une correspondance parfaite entre la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental d'un système composé de fermions non interagissant dans un potentiel effectif et le système réel composé de plusieurs électrons interagissant dans un potentiel réel. En conséquence, dans ce faux système, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également à ce système hypothétique. La fonctionnelle de densité  $F[\rho(\vec{r})]$  pour le système interactif peut s'écrire :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.26})$$

$T_0[\rho(\vec{r})]$  : L'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant.

$E_H[\rho(\vec{r})]$ : Le terme de Hartree

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ : Énergie d'échange-corrélation est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction interélectronique.

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux.

Pour caractériser les états des électrons libres, le terme de Hartree et le terme d'énergie cinétique sont cruciaux. L'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  prend en compte la différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non



interagissants, ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree.

L'équation de Schrödinger à résoudre à l'aide de la méthode de Kohn et Sham ressemble à ceci :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle ; i = 1, \dots, N \quad (\text{II.27})$$

Il s'agit de considérer la forme la plus précise du mot échange-corrélation, ce qui est encore une tâche difficile aujourd'hui. Cependant, la corrélation électrique est inhérente à la méthode KS, qui représente un avantage en temps de calcul (similaire à HF) et est considérée comme l'un des principaux avantages de cette approche par rapport aux méthodes post-HF.

Le potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}[\rho]$  est la seule inconnue dans la formulation hamiltonienne de Kohn-Sham. Plus l'information de ce dernier est précise, plus la connaissance de S est précise, plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte. Cela signifie qu'il faut trouver une formulation du terme de corrélation d'échange qui soit plus proche de l'expression exacte. Il existe plusieurs estimations à ce sujet. La plus simple est l'approximation de la densité locale (LDA), qui consiste à traiter la densité comme s'il s'agissait d'un gaz d'électrons homogène, avec une variation progressive de la densité en fonction de la position.

Le modèle Local Spin Densité Approximation (LSDA) est ensuite présenté, suivi des méthodes Généralise Gradient Approximation (GGA), dans lesquelles l'énergie d'échange-corrélation dépend non seulement de la densité mais aussi de ses dérivées, et enfin des méthodes méta-GGA et fonctionnelles hybrides.

#### II.4. Différents types d'approximations

Comme indiqué précédemment, tous les termes d'énergie et leurs potentiels associés peuvent être évalués, à l'exception de l'échange et de la corrélation, qui est le principal défi de la DFT. Il faut donc l'évaluer à l'aide d'une approximation. La fonctionnelle d'échange-corrélation a de nombreuses approximations. Il existe trois types de fonctionnelles accessibles pour cela.

### II.4.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

La densité locale est l'approximation la plus simple de l'énergie d'échange-corrélation (LDA). L'objectif derrière LDA est de remplacer la densité électronique d'un système authentique par celle d'un gaz d'électrons homogène. En d'autres termes, nous supposons que dans un espace de région limité, la distribution de charge d'un gaz inhomogène est identique à la distribution de charge d'un gaz homogène.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (II.28)$$

$\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r}))$  Dans un gaz d'électrons à distribution uniforme, il s'agit de l'énergie d'échange-corrélation par électron.

En général, potentiel d'échange et corrélation dépendent l'un de l'autre.  $V_x = C_x \rho(\vec{r})^{1/3}$

### II.4.2 Approximation de la densité de spin locale (LSDA)

Le LSDA (« s » pour spin) est une extension du LDA dans laquelle une polarisation de spin est prise en compte. Le spin est introduit en prenant en compte deux populations dans la matrice densité,  $\rho(\uparrow)$  et  $\rho(\downarrow)$ . Ces deux fonctions décrivent alors le système et l'énergie  $\varepsilon_{xc}$ . [Marcus 67, Elyashar 76] définit l'énergie d'échange-corrélation comme suit : Où  $\varepsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow)$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un plasma d'électrons homogène.

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (II.29)$$

L(S)DA a été construit dans l'espoir de fonctionner efficacement dans des systèmes à densité en augmentation lente. Cependant, cela s'est également avéré vrai dans une variété d'autres scénarios (réels).

LDA (et LSDA) fonctionne bien pour les qualités structurales en général, en ce sens qu'il permet une détermination précise des fluctuations d'énergie avec la structure cristalline tout en surestimant l'énergie de cohésion. Il produit de bons paramètres de maillage pour la majorité des solides à quelques pour cent près (1-4 pour cent), ainsi que de bonnes valeurs pour les constants élastiques telles que le module de compression isotrope  $B = -V \left( \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial V^2} \right) V_0$ , où  $V_0$  est le volume de la structure considérée. Cette approche présente des défauts dans le cas de matériaux fortement corrélés, car elle sous-estime les valeurs des écarts.

### II.4.3 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Certains types de solides satisfont difficilement les critères d'homogénéité de la densité de charge, ce qui explique le peu de limites du LDA. Il est important d'incorporer des termes de gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, c'est-à-dire en tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique, pour améliorer un certain nombre de problèmes de la LDA (ou LSDA) pour des applications particulières. L'approximation de gradient généralisée est le nom de cette amélioration (GGA). Le terme S s'énonce de la manière suivante [33] en fonction de la densité électronique et de son gradient dans cette approximation (GGA) :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II.30})$$

Où  $f_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$  est une fonction du gradient de densité et de la densité locale. Étant donné que  $\varepsilon_{xc}^{hom}$  est paramétré dans LDA (et LSDA),  $f_{xc}$  doit être spécifié sous forme analytique. Dans GGA [20-23], il existe de nombreuses paramétrisations de la fonction d'implication  $f_{xc}$ . Les différentes paramétrisations de la fonction d'implication sont dépendantes de l'investigation (propriétés structurales et électroniques, structure de bande, réactivité, etc.). La fonctionnelle suggérée par Perdew, Becke et Ernzerhof (PBE) [21] est la plus largement utilisée en physique.

### II.4.4 Méta GGA

Les Laplaciens de densité ainsi que les densités d'échange cinétique associées aux orbitales sont inclus dans l'approche méta-GGA :

$$\tau(\vec{r}) = \sum_i^{occu} \frac{1}{2} |\nabla\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.31})$$

Où le  $\phi$  représente les orbitales auto-cohérentes de Kohn et Sham [66].

Le calcul de densité utilisant l'énergie cinétique orbitale est numériquement plus stable que le calcul de densité utilisant le laplacien. Beck et Roussel [67] ont fait l'une des premières tentatives pour ajouter des fonctionnelles d'échange. Suite aux travaux de Proynov et Slahub, qui ont examiné la même option pour la fonctionnelle de corrélation.

Ces fonctionnelles sont néanmoins semi-locales dans le sens où elles ne dépendent de la densité et des orbitales de Kohn-Sham qu'en un point précis,  $\vec{r}$  et dans un intervalle infini entourant ce point.

#### II.4.5 L'approximation LDA+U

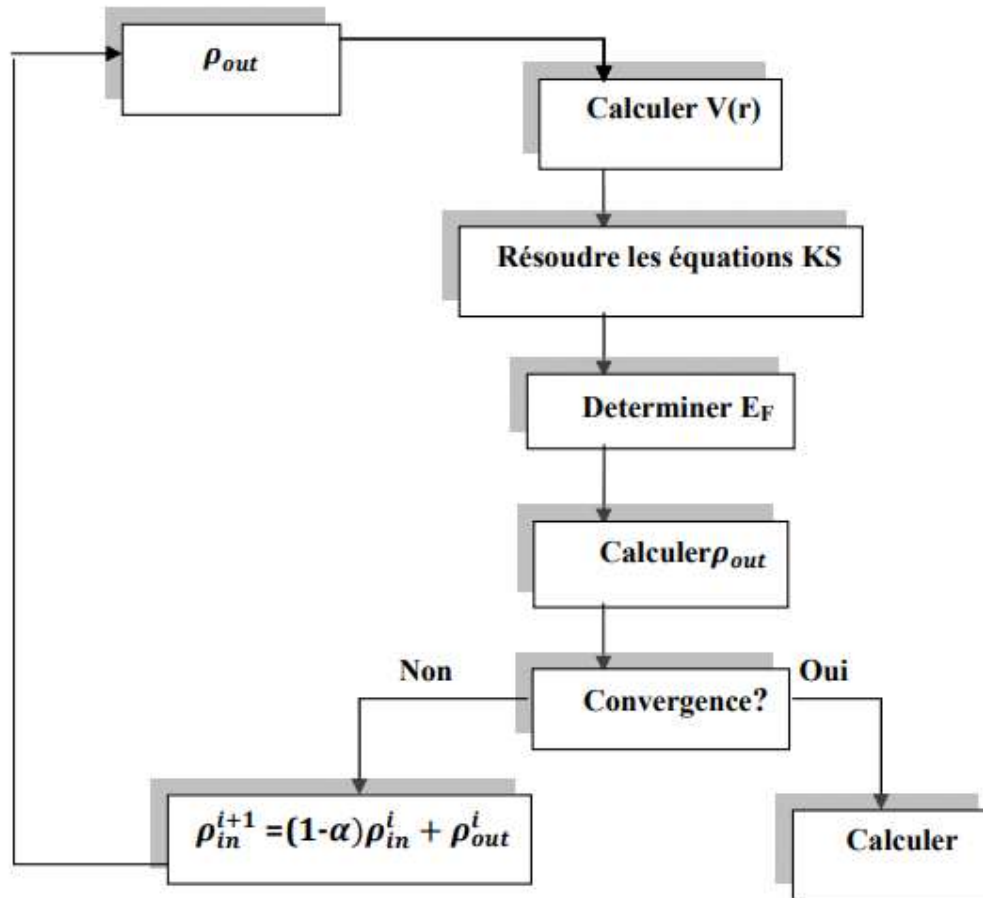
Le plus grand problème persistant dans l'approche de Kohn et Sham est que des solutions non symétriques pour améliorer les fonctionnelles d'échange et de corrélation ont été conçues. Les oxydes de métaux de transition, par exemple, ont des difficultés plus difficiles car les électrons sont plus confinés et interagissent fortement. Ces systèmes expliquent des phénomènes comme les transitions métal-isolant [69], qui sont liés à la corrélation. La corrélation dite LDA+U [34] a été proposée comme un moyen d'améliorer les résultats en combinant les calculs d'approximation (GGA ou LDA) avec la composante de répulsion de Hubbard U [33]. Les modèles de type hamiltonien (tels que le modèle de Mott-Hubbard [33, 34] ou le modèle d'impuretés d'Anderson [22]) semblent offrir une manière plus naturelle de traiter les systèmes avec des corrélations significatives. Le modèle de Mott-Hubbard exprime l'opposition entre l'énergie cinétique (qui dépend de la largeur de bande définie par l'intégrale de saut  $t$ ) et la répulsion Coulomb U entre électrons appartenant à un même atome sous une forme explicite. La relation entre ces deux énergies détermine si un électron est localisé ou non localisé.

#### II.4.6 Résolution des équations de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite la sélection d'une base pour les fonctions d'onde, qui peut être représentée comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS), écrite comme suit :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.32})$$

Les fonctions de base sont  $\phi_j$  et les coefficients de développement sont  $C_{ij}$ . Les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale sont déterminés en résolvant les équations de Kohn et Sham. Les calculs peuvent être simplifiés en résolvant les équations KS pour les emplacements de symétrie dans la première zone de Brillouin.



**Figure II.1** Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

# **CHAPITRE III : RESULTATS ET** **DISCUSSION**

### III.1 Introduction

Le code de simulation Wien a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par P. Blaha et al. [34]. Dans les années qui suivent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code Wien original ont été développées (appelées, selon L'année de leur parution, Wien93, Wien95 et Wien97)[35-37]. Nous avons utilisé la version Wien2k (année 2000) qui a subi une amélioration notable, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité (multiplateformes), et de convivialité (interface utilisateur). Le package Wien2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX (LINUX dans notre cas, qui est la version d'UNIX disponible sur les Ordinateurs personnels PC à microprocesseurs Intel). Il est constitué de plusieurs programmes Indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles :

- les bandes d'énergie, la densité des états et la surface de Fermi,
- la densité d'électrons, la densité de spins, et les facteurs de structure aux rayons X,
- l'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure,
- les gradients de champ électrique, les décalages isométriques, les champs hyperfins,
- la polarisation des spins (structures ferromagnétique, antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite,
- les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X,
- les propriétés optiques.

### III.2 Méthode de calcul

En utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémenter dans le code Wien2k. On a utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE)) (J Perdew, K Burke & M Ernzerhof ) [38,39] ont été utilisés pour décrire le potentiel d'échange et corrélation.

On a utilisé aussi un rayon  $R_{mt}$  pour le cuivre, le galium et le sélénium égal à 2.3 ua, 2.05 ua, 1.9 ua respectivement. On a pris le paramètre  $R_{mt}$ ,  $k_{max}$  ( $R_{MT}$  : le rayon minimum de la sphère atomique et  $K_{max}$  : le vecteur d'onde de coupure dans l'espace réciproque) qui contrôle la taille des bases égale à 7. Dont tous les calculs, on a choisi la valeur de point K égal à 1000.

### III.2.1 Description générale du code de simulation Wien2k

Le code de simulation WIEN a été développé à Université de Technologie de Vienne publié par P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorintin et S. B. Trickey [35].

Le package WIEN2k [34] est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX (LINUX). Il est formé avec plusieurs programmes indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides, il est basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*). Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code tels que:

- les bandes d'énergie, la densité des états et le surface de Fermi ;
- la densité d'électrons, la densité de spins ;
- l'énergie totale, les forces atomiques les optimisations de structure ;
- les gradients de champ électrique, les décalages isométriques ;
- la polarisation des spins ;
- les propriétés optiques ;
- les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X.

### III.2.2 L'algorithme du WIEN2k [40]

Après l'introduction des paramètres (les données) de n'importe quel matériau dans le page de générateur de structure (structGen), on va aller à l'initialisation qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux, on peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne *init\_lapw*, qui exécute la suite de sous-programmes suivants :

NN : Ce programme utilise le fichier case.struct dans lequel les positions atomiques dans la cellule sont spécifiés, qui calcule les distances des plus proches voisins de tous les atomes (définie par un facteur de distance  $f$ , d'habitude pris égal à 2), et vérifie que



les sphères atomiques (rayons) ne se chevauchent pas. En outre, les distances des plus proches voisins sont écrites dans un fichier de sortie nommé *case.outputnn*.

**SGROUP** : Ce programme utilise les informations de *case.struct* (type treillis, des constantes du réseau, les positions atomiques) et détermine le groupe d'espace ainsi que tous les groupes de points de sites non équivalents. Il utilise les charges nucléaires  $Z$  ou le «label» à la 3<sup>ème</sup> place du nom atomique (Si1, Si2) de distinguer différents des atomes de façon unique. Il est en mesure de trouver des cellules unitaires plus petites possibles, déplacer l'origine de la cellule et peut même produire un nouveau fichier *case.struct* et rend en sortie le fichier *cas.struct-sgroup*.

**SYMMETRY**: C'est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial des structures à partir des informations contenues dans le fichier *cas.struct* (type de réseau, positions atomiques, etc.), et détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques, et les matrices des opérations de rotation correspondantes.

**LSTART** : Il produit des densités électroniques des atomes libres et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande. De plus ce sous-programme demande l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise égale  $-6,0$  Ry.

**KGEM** : Il génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B.). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1ère Z.B.

**DSTART** : Il produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou 'self-consistent') par une superposition de densités atomiques produites dans le sous-programme LSTART.

L'initialisation du calcul ayant ainsi créé toutes les entrées pour le cycle SCF, le processus est alors lancé et il s'arrête jusqu'à la convergence de la solution.

**LAPW0 (POTENTIEL)** : C'est un sous-programme qui calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb  $V_C$  et du potentiel d'échange et corrélation  $V_{xc}$ ; il utilise la densité d'électrons totale comme input. LAPW0.

**LAPW1 (BANDES)** : C'est un sous-programme qui trouve l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (ces sorties sont enregistrées dans le fichier *cas.vector*).

LAPW2 (RHO) : Il utilise le fichier *cas.vector*; il calcule l'énergie de Fermi, les expansions des densités des électrons de valence constituées des densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT.

LCORE : Il calcule les états du cœur de la partie sphérique du potentiel.

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

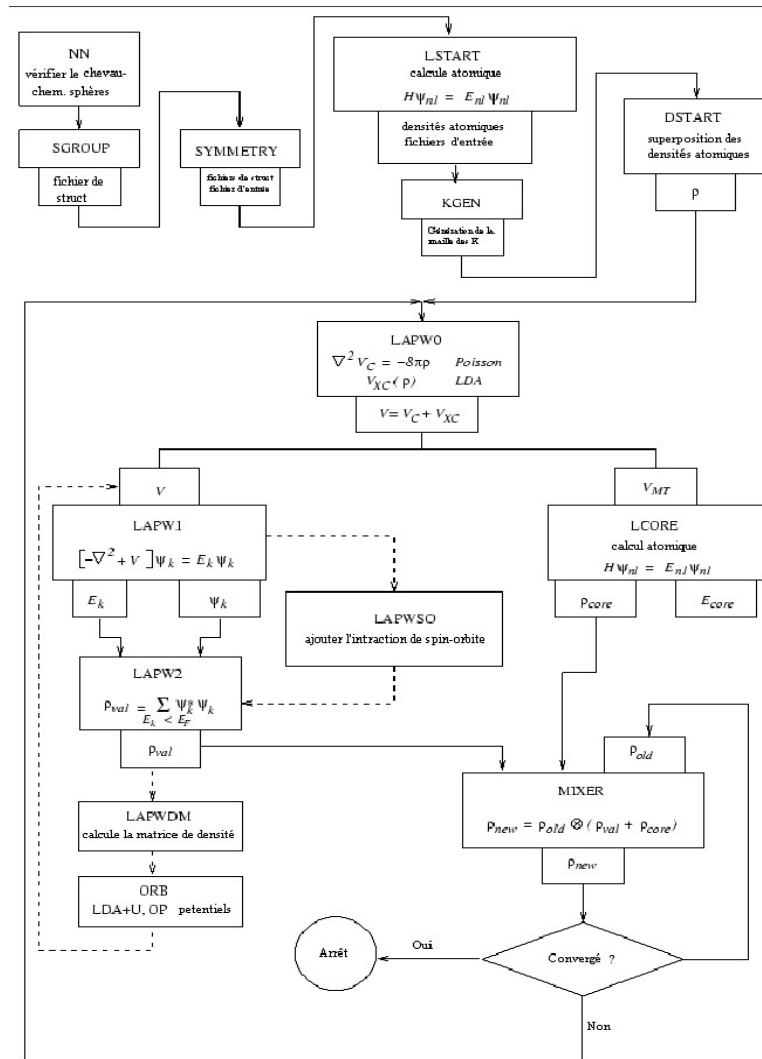


Figure III.1 Algorithme du WIEN2k [41]

### III.2.3 Exemple d'application

Premièrement, on va ouvrir le programme wien2k à la page de Générateur de structure (structGen) pour entrer les paramètres du matériau (espace groupe, les positions des atomes, ...etc.) comme le montre la figure suivante :

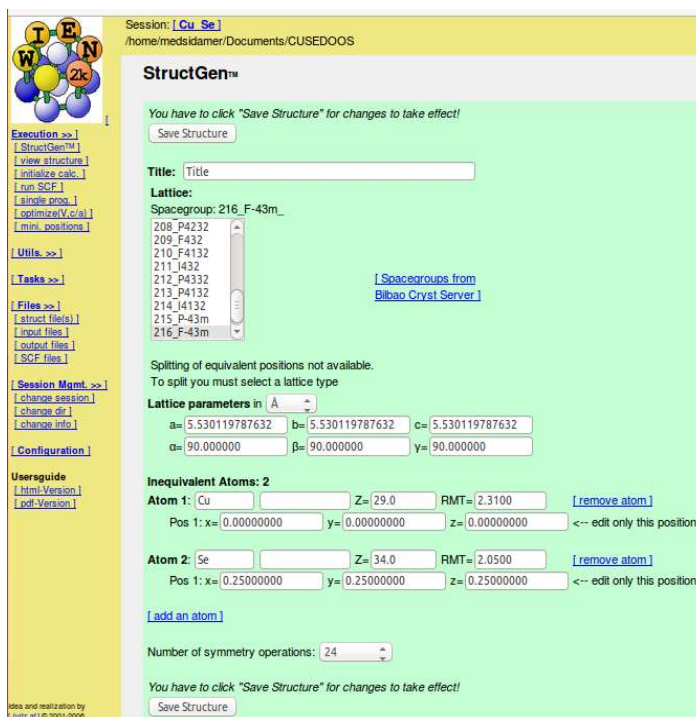
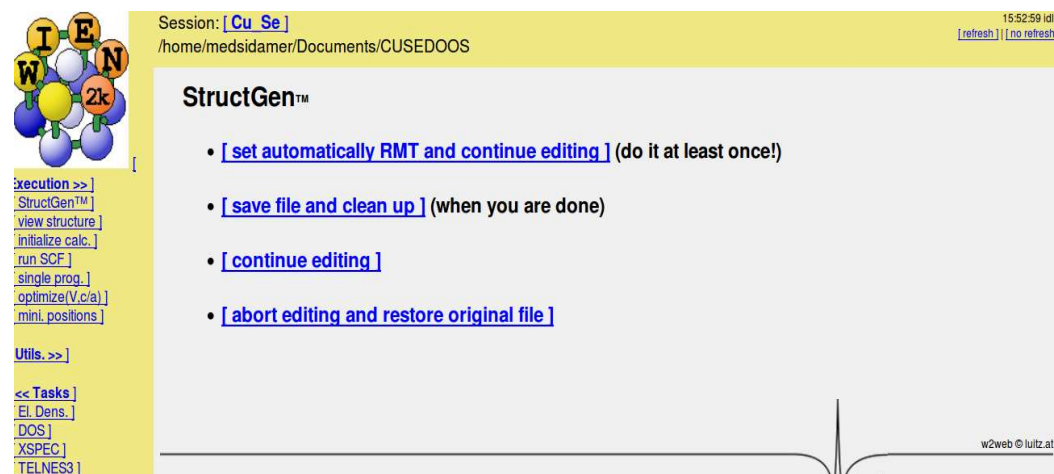


Figure III.2 Fenêtre de Générateur de structure(structGen)

Dans la Figure III.3, on va montrer les étapes à poursuivre : On clique sur le menu (save structure) pour enregistrer les données ensuite sur le menu (set automatically RMT and continu editing) pour entrer les valeurs des rayons MT; finalement on clique sur le menu (save file and clin up) pour sauvegarder tous les données d'entrées, (voir figure III.4).



Session: [ Cu Se ] 15:52:59 id  
/home/medsidamer/Documents/CUSED00S [ refresh ] [ no refresh ]

**StructGen™**

- [ [set automatically RMT and continue editing](#) ] (do it at least once!)
- [ [save file and clean up](#) ] (when you are done)
- [ [continue editing](#) ]
- [ [abort editing and restore original file](#) ]

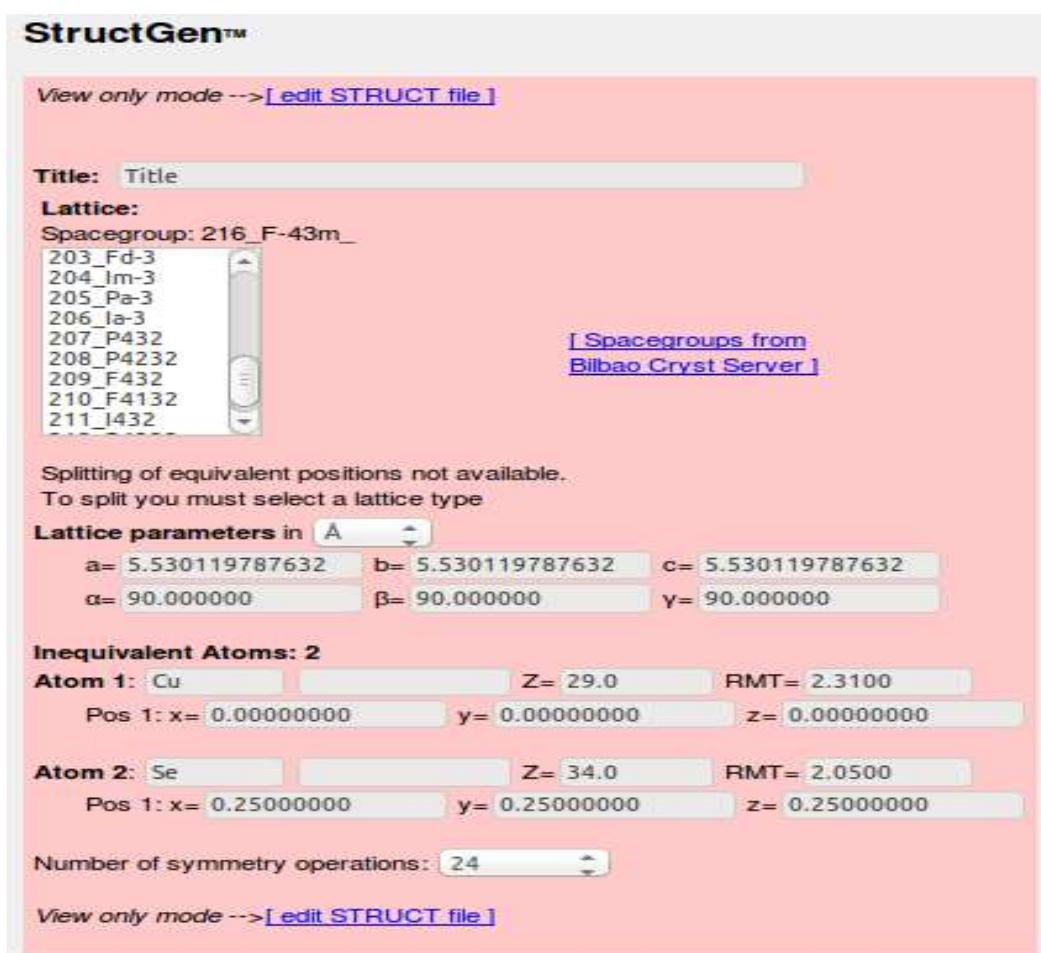
Execution >> ]  
StructGen™  
view structure ]  
initialize calc. ]  
run SCF ]  
single prog. ]  
optimize (V.c/a) ]  
mini. positions ]

Utils. >> ]

<< Tasks ]  
El. Dens. ]  
DOS ]  
XSPEC ]  
TELNES3 ]

w2web © lutz.at

Figure III.3 Fenêtre d'enregistrement des données



**StructGen™**

View only mode --> [ [edit STRUCT file](#) ]

Title:

**Lattice:**  
Spacegroup: 216\_F-43m\_

203\_Fd-3  
204\_Im-3  
205\_Pa-3  
206\_Ia-3  
207\_P432  
208\_P4232  
209\_F432  
210\_F4132  
211\_I432

[ [Spacegroups from Bilbao Cryst Server](#) ]

Splitting of equivalent positions not available.  
To split you must select a lattice type

Lattice parameters in

a= 5.530119787632    b= 5.530119787632    c= 5.530119787632  
α= 90.000000    β= 90.000000    γ= 90.000000

**Inequivalent Atoms: 2**

**Atom 1:**         Z= 29.0    RMT= 2.3100  
Pos 1: x= 0.00000000    y= 0.00000000    z= 0.00000000

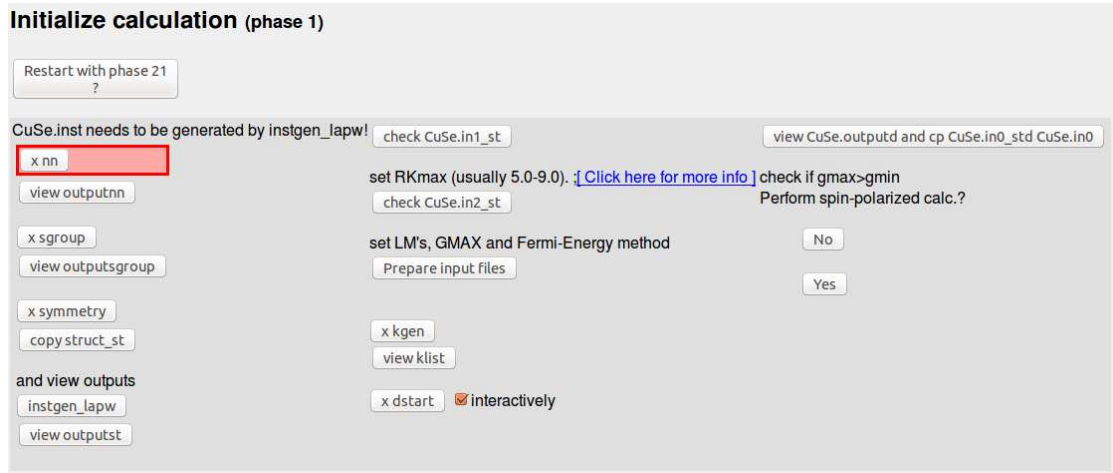
**Atom 2:**         Z= 34.0    RMT= 2.0500  
Pos 1: x= 0.25000000    y= 0.25000000    z= 0.25000000

Number of symmetry operations:

View only mode --> [ [edit STRUCT file](#) ]

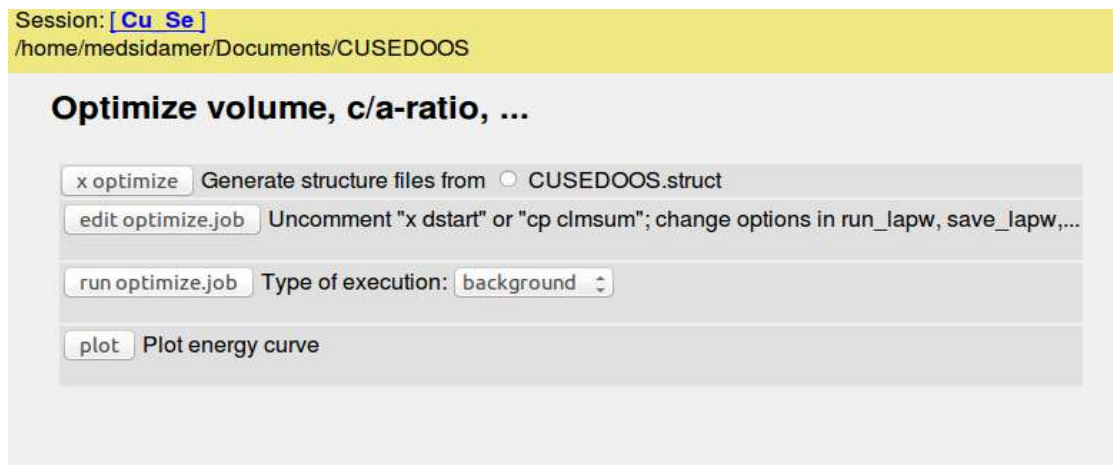
Figure III.4 Sauvegarde des données d'entrées

Après la sauvegarde des données d'entrée, on va aller à l'initialisation, qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires (de xnn à DSTART) pour faire l'optimisation, et ensuite entamer le calcul de la densité d'états (DOS) et structure de bande.



**Figure III.5** Fenêtre de l'initialisation de calcul

La fenêtre dans la figure III.5 joue le rôle initial pour l'optimisation de l'énergie totale et la suite des calculs.



**Figure III.6** Fenêtre d'optimisation de l'énergie en fonction (volume, c/a)

La fenêtre suivante indique les étapes pour calculer la densité d'états d'énergie (DOS).

Session: [Cu Se]  
/home/medsidamer/Documents/CUSEDOOS

### Density of states

x lapw2 -qtl -c Calculate partial charges  so  interactively

**Optional alternative to "x lapw2 -qtl" (f-states, SO-DOS, rotations) !**  
edit CUSEDOOS.inq Edit input-file for QTL

x qtl Calculate partial charges with QTL program  so  interactively

**The required input file CUSEDOOS.int can be generated by:**  
configure CUSEDOOS.int configure input-file for TETRA edit CUSEDOOS.int Edit input-file for TETRA

x tetra Calculate partial DOS  interactively

edit CUSEDOOS.outputt Check output of TETRA

dosplot Plot DOS or download DOS ASCII-data files for plotting with your own plotting program  
[\[CUSEDOOS.dos1\]](#) [\[CUSEDOOS.dos1ev\]](#) [\[CUSEDOOS.dos2\]](#) [\[CUSEDOOS.dos2ev\]](#)

save\_lapw -dos with name:

Figure III.7 Fenêtre de la densité d'états(DOS)

L'image suivante illustre le calcul de la structure de bande.

Session: [Cu Se]  
/home/medsidamer/Documents/CUSEDOOS

### Band structure

Generate k-mesh using XCrysden (save klist as xcrysden.klist)

fcc create CUSEDOOS.klist\_band [\[ Brillouinzones from Bilbao Cryst Server \]](#)

x lapw1 -band -c Calculate Eigenvalues  orb  interactively

**needed only for continuous lines in the plot (not for non-symmorphic spacegroups)!**  
x irrep Calculate irreducible representations  so  interactively

**for band character plots only!**  
x lapw2 -band -qtl -c Calculate partial charges ("qtl"-file)  so  interactively

edit CUSEDOOS.insp Insert correct EF

x spaghetti Calculate bandstructure  so  interactively

plot bandstructure Plot bandstructure or download Xmgrace files for plotting with xmgrace  
[\[ CUSEDOOS.bands.agr \]](#)

save\_lapw -band with name:

Figure III.8 Fenêtre pour le calcul de la structure de bande

Cette partie expose l'essentiel de notre travail. Tous les résultats obtenus sont présentés avec leurs interprétations, notamment les propriétés structurales et les propriétés électroniques pour les composés binaires MnS et ZnS dans les phases Zinc blende (B3) et Rock salt (B1), et le composé ternaire  $Zn_{1-x}Mn_xS$ . La réalisation de ce travail s'articulait sur la méthode FP-(L)APW [35,36] décrite dans le chapitre précédent et telle qu'implémentée dans le code WIEN2k [37,38] en utilisant l'approximation du gradient généralisée (GGA) [39,40] comme fonctionnelle d'échange et de corrélation. Cette fonctionnelle est connue par sa performance dans l'estimation des paramètres structuraux des matériaux solides [41,42], mais son utilisation ne traite pas les propriétés électroniques et magnétiques des matériaux solides avec précision et donne généralement des valeurs de gap d'énergie largement sous-estimées par rapport à celles mesurées expérimentalement. Cet échec n'est pas le seul inconvénient de cette fonctionnelle mais aussi elle indique généralement un comportement électroniques erroné des matériaux basés sur des éléments lourds qui contiennent des électrons des états 3d, 4f ou bien 5f qui sont fortement corrélés notamment ; les métaux de transitions, les actinides, les lanthanides et les terres rares [43-46]. Ce problème a été remédié par plusieurs méthodes et modèles théoriques qui tiennent en considération les interactions entre ces électrons fortement corrélés. Dans ce travail on a utilisé la forme modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson (mBJ). [47]. Ainsi, la correction apportée donne une bonne estimation des propriétés électroniques et magnétiques des composés choisis et spécialement pour ceux qui ont un manque d'information sur leurs comportements électroniques et magnétiques.

### **III.3 Propriétés des matériaux**

#### **III.3.1 Propriétés structurales**

L'étude de la variation de l'énergie totale de la maille (élémentaire ou conventionnelle) en fonction des paramètres structuraux permet non seulement de déterminer leurs valeurs à l'équilibre statique mais elle permet aussi la connaissance de la phase la plus stable d'un matériau solide. Ceci a permis de classer cette procédure de prédiction comme un outil très performant et largement adopté par les scientifiques qui utilisent la prédiction des propriétés physiques des matériaux solides par les méthodes de premier principe [48]. Le choix optimal des paramètres d'entrée qui assure une bonne convergence de l'énergie totale des matériaux étudiés est indispensable pour les

méthodes de premier principe afin de remplacer le modèle réel des matériaux solides par un modèle théorique adéquat qui permet de prédire avec précision les propriétés méconnues des matériaux solides. Concernant notre travail et la méthode [FP-(L)APW] utilisée ainsi que tous les calculs effectués, nous avons choisi  $\ell_{\max} = 10$  comme une valeur de coupure maximale des fonctions d'ondes et l'intérieur des sphères muffin-tin qui sont représentées par un développement en harmoniques sphériques et à l'extérieur (la région interstitielle) qui sont représentées par un développement en séries de Fourier. Les valeurs de RminKmax (Rmin représente le plus petit rayon muffin-tin et Kmax représente la plus large valeur choisie pour le vecteur d'onde des fonctions ondes planes) qui représente une énergie de coupure et le nombre de points choisi pour l'échantillonnage de la première zone de Brillouin « K-Points » [44] pour les différentes phases magnétiques (AFM, FM et NM) sont regroupés dans Tableau.III.1. Ce tableau contient aussi les différentes valeurs des rayons muffin-tin RMT choisies pour les différents atomes qui forment les composés étudiés et qui sont aussi maintenues pour les différentes phases magnétiques pour une bonne prédiction de la plus stable. On note que toutes les valeurs adoptées comme paramètres d'entrée ont été choisies par un test de convergence d'où on a pris l'énergie comme paramètre de convergence avec une précision de  $10^{-5}$  Ry.

**Tableau III.1** Nombre de K-Points, RminKmax et les rayons muffin-tin RMT choisis pour les paramètres d'entrée

Composé	Phase magnétique	Rmin.Kmax	K-points	RMT		
				Mn	S	Zn
MnS-B1-	NM	8.5	1500	2.30	2.00	2.25
	FM	7				
MnS-B3-	NM	8.5	1500	2.30	2.00	2.25
	FM	7				
ZnS-B1-	NM	8.5	1500	2.30	2.00	2.25
	FM	7				
ZnS-B3-	NM	8.5	1500	2.30	2.00	2.25
	FM	7				
Zn <sub>0.75</sub> Mn <sub>0.25</sub> S	NM	8.5	550	2.30	2.00	2.25
	FM	7				



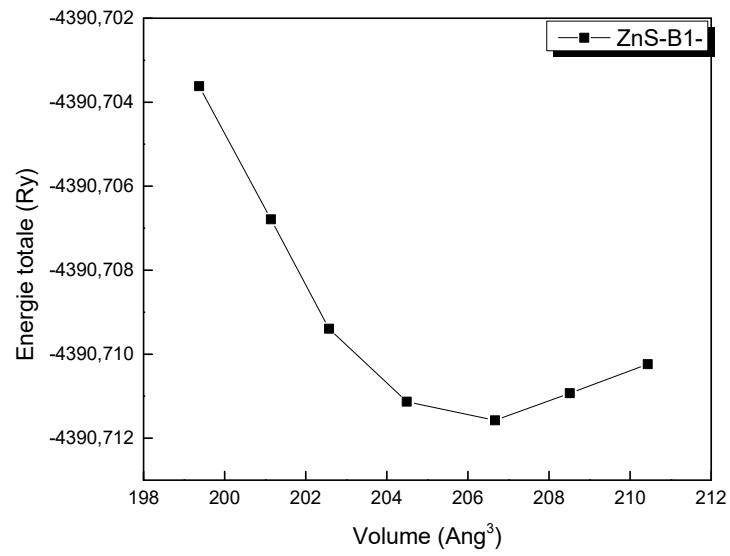
$Zn_{0.5}Mn_{0.5}S$	NM	8.5	550	2.30	2.00	2.25
	FM	7				
	AFM	7				
$Zn_{0.25}Mn_{0.75}S$	NM	8.5	550	2.30	2.00	2.25
	FM	7				

Les figures (III.9→III.19) représentent les variations de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire des composés étudiés dans ce travail. Ceci permet de déterminer le reste des paramètres structuraux à l'équilibre statique notamment le paramètre de réseau  $a_0$  et le module de compressibilité  $B_0$  ainsi que sa pression dérivative  $B'$  et ceci par un ajustement de cette variation » $E=f(V)$ « par la fameuse équation de Murnaghan donnée par la relation suivante [48]:

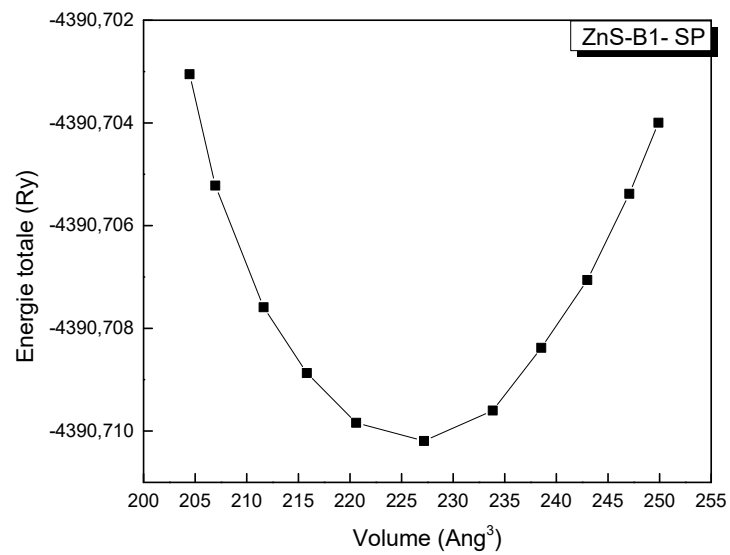
$$E(V) = E_0 + \frac{B \cdot V}{B_0} \left[ \frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B_0}}{B_0 - 1} \right] - \frac{B \cdot V_0}{B_0 - 1} \quad (\text{III.1})$$

Cette procédure est valable quel que soit la phase magnétique choisie. Aboutissant à cette dernière étape, on compare les énergies minimales des différentes phases magnétiques pour un matériau donné, on peut déterminer laquelle est la plus stable d'où son énergie de l'équilibre statique qui est la plus basse relativement aux autres.

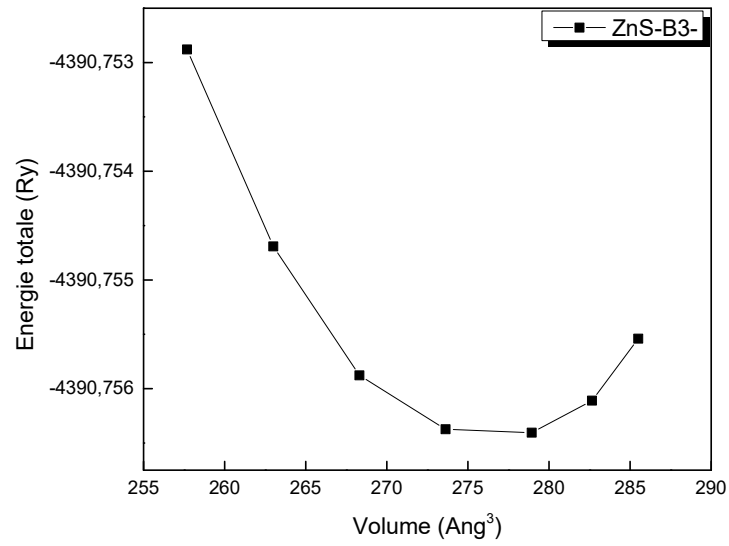
D'après Figures.(III.9→III.22), on peut voir clairement que la phase magnétique la plus stable des composés ;  $ZnS$ -B1-,  $ZnS$ -B3-,  $MnS$ -B1- et  $MnS$ -B3- est celle ferromagnétique. En plus on a obtenu aussi la phase B3 est la plus stable plus les deux matériaux, pour cela, on a étudié la phase B3 pour les composés ternaires. Pour ces derniers les composés  $Zn_{0.25}Mn_{0.75}S$ ,  $Zn_{0.5}Mn_{0.5}S$  et  $Zn_{0.75}Mn_{0.25}S$ , la phase ferromagnétique est la plus stable. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau III.2.



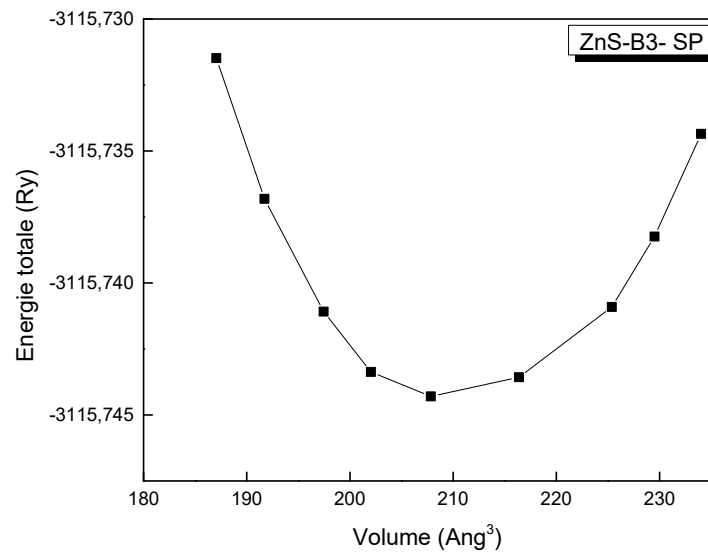
**Figure III.9** Energie totale en fonction du volume ZnS-B1-



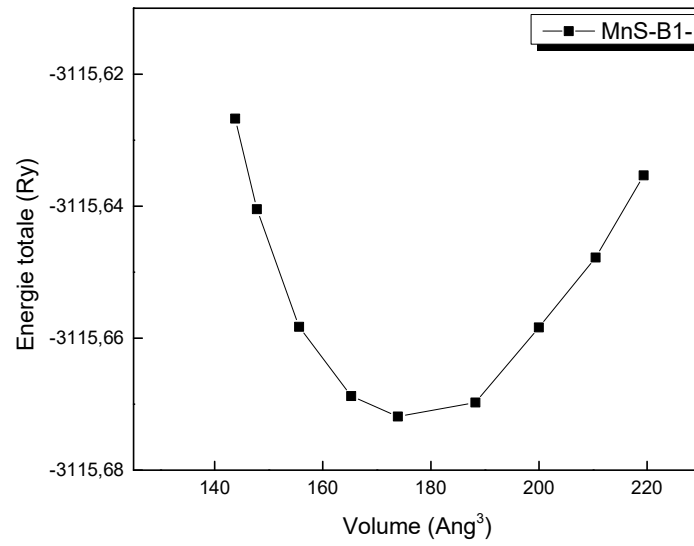
**Figure III.10** Energie totale en fonction du volume ZnS-B1-SP



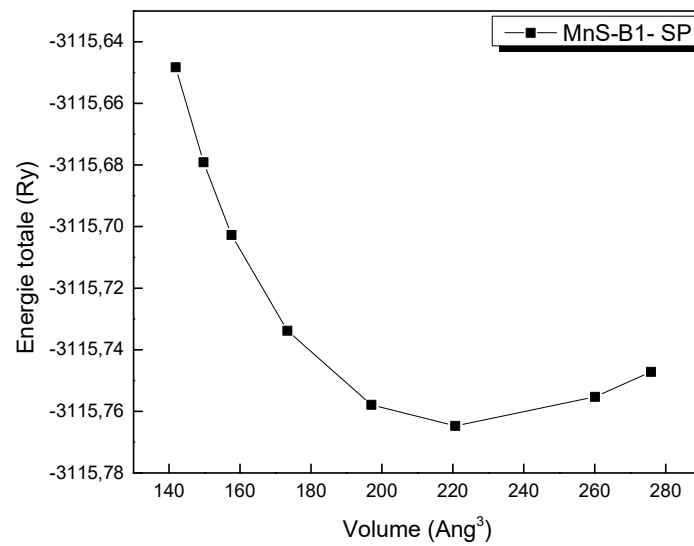
**Figure III.11** Energie totale en fonction du volume ZnS-B3-



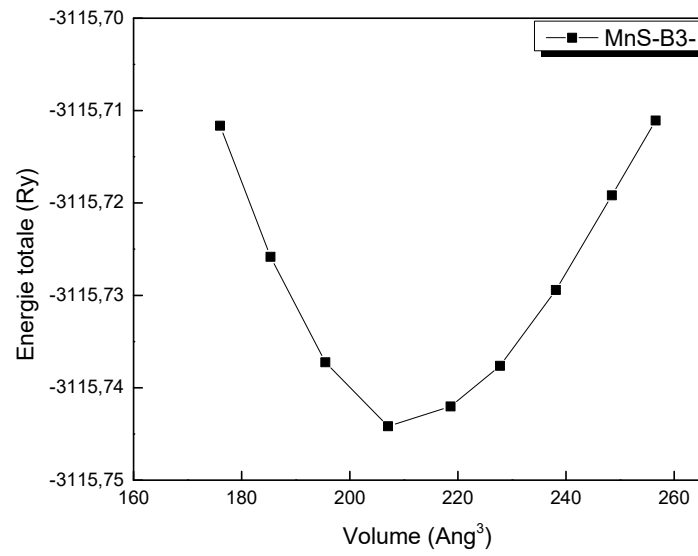
**Figure III.12** Energie totale en fonction du volume ZnS-B3-SP



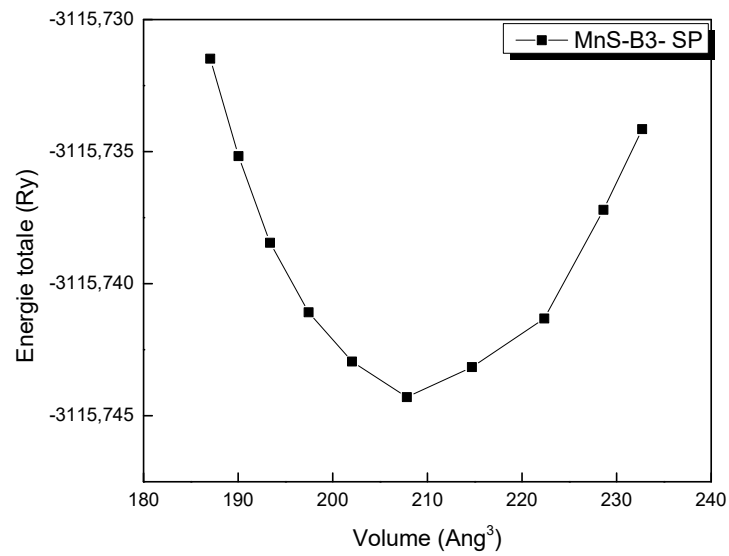
**Figure III.13** Energie totale en fonction du volume MnS-B1-



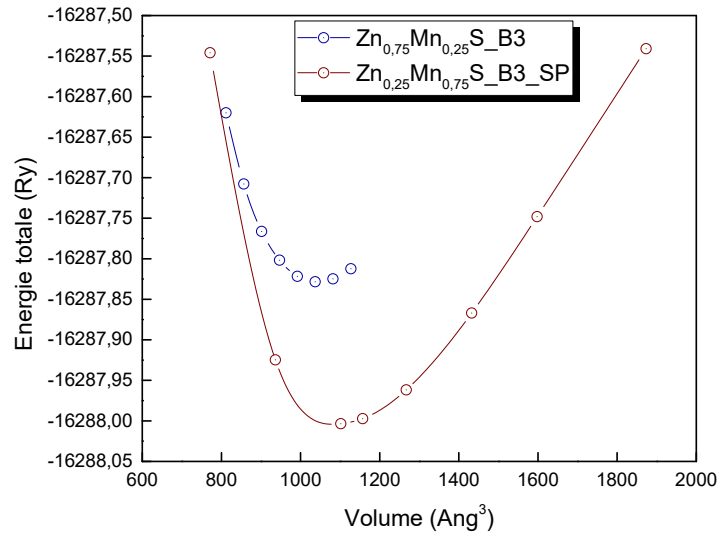
**Figure III.14** Energie totale en fonction du volume MnS-B1-SP



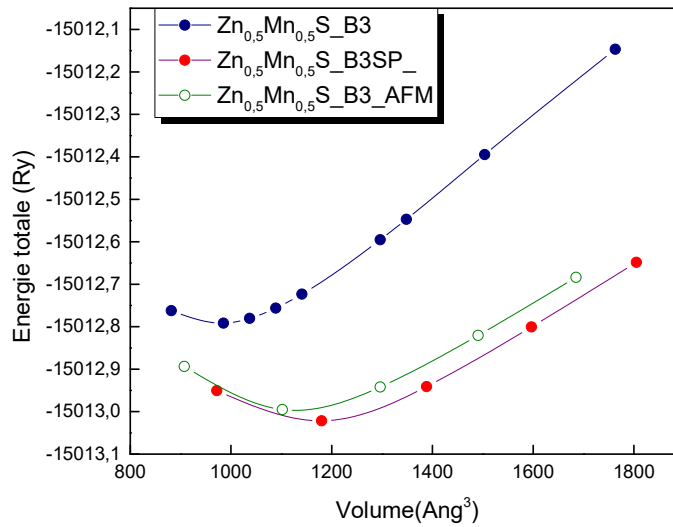
**Figure III.15** Energie totale en fonction du volume MnS-B3-



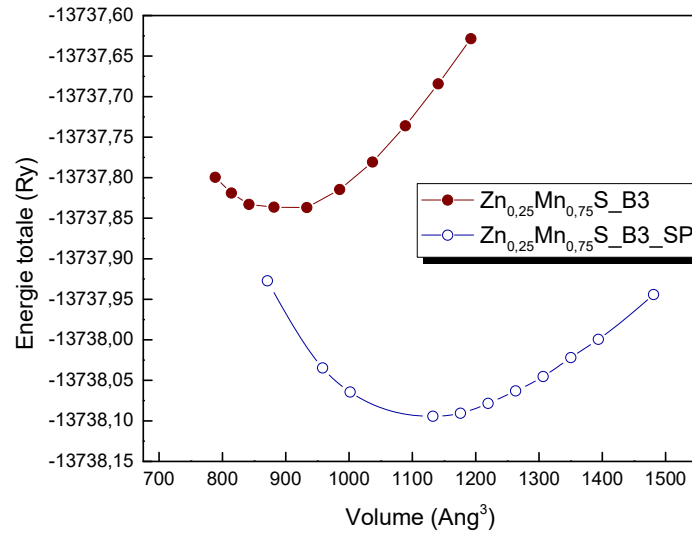
**Figure III.16** Energie totale en fonction du volume MnS-B3-SP



**Figure III.17** Energie totale en fonction du volume Zn<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.25</sub>S-B3 et Zn<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.25</sub>S-B3-SP



**Figure III.18** Energie totale en fonction du volume Zn<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>S-B3, Zn<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>S-B3-SP et Zn<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>S-B3-AFM



**Figure III.19** Energie totale en fonction du volume  $Zn_{0,25}Mn_{0,75}S-B3$ ,  $Zn_{0,25}Mn_{0,75}S-B3-SP$

**Tableau III.2** Résultats des minimisations : paramètres structuraux

Composé	a (Ang)	B0 (GPa)	B'
MnS--B1	4.6998	144.6247	4.6571
MnS-SP-B1	5.0890	54.6304	3.7582
MnS- B3	4.9758	134.2002	5.6659
MnS-SP-B3	4.9861	132.3716	4.4900
ZnS- -B1	4.9763	444.6964	11.0400
ZnS-SP-B1	5.1150	86.4764	4.8235
ZnS--B3	5.4737	70.1413	3.6136
ZnS-SP-B3	5.4725	71.2604	4.7374
ZnMnSB3 0,25	5.3632	74.8816	4.4945
ZnMnSB3 0,25 sp	5.4632	63.4894	4.9064

ZnMnSB3050	5.2310	107.5177	7.2414
ZnMnSB3050 SP	5.5170	68.4802	5.5685
ZnMnSB3050 AFM	5.4558	62.9713	4.9513
ZnMnSB3075	5.1206	126.3419	6.3561
ZnMnSB3075 SP	5.5200	57.3108	2.2646

### III.3.2 Propriétés électroniques

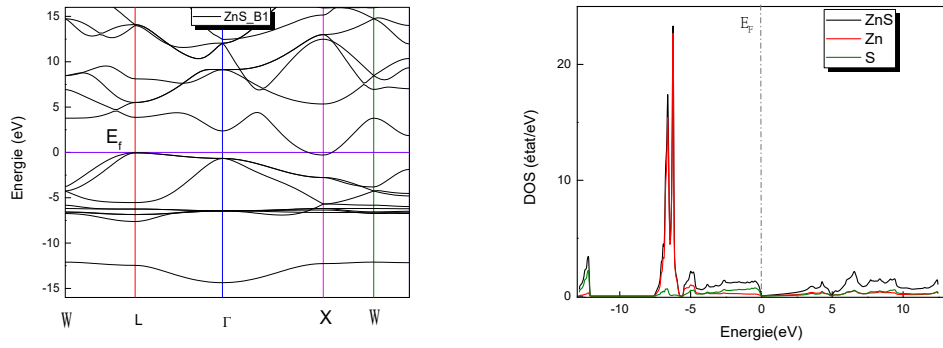
L'étude des propriétés électroniques et magnétiques des chalcopyrites choisies est l'une des principaux objectifs de notre travail car ces matériaux sont à base de métaux de transition qui ont la couche électronique « 3d » partiellement remplie, ce qui représente l'origine du magnétisme pour ces matériaux. Les électrons de cette couche électronique sont connus par leur forte corrélation et la fonctionnelle GGA (et ses différentes versions) ne traite pas avec précision ce genre d'interaction entre 3d-électrons et elle donne de faux comportements électroniques. Par exemple, elle montre un comportement métallique pour les isolants de Mott tandis qu'ils sont semi-conducteurs ou isolant et ils montrent le même comportement pour les composés demi-métaux à base de ; métaux de transition, terres rares, actinides et lanthanides [50].

Figure III.(20→26) montrent les structures des bandes d'énergie et les densités d'états des composés étudiés dans ce travail. On remarque que les structures des bandes d'énergies obtenues par GGA montrent un chevauchement des bandes entre le haut de la bande de valence de spin-Up et le bas de la bande de conduction de spin-Dn pour les composés ferromagnétiques.

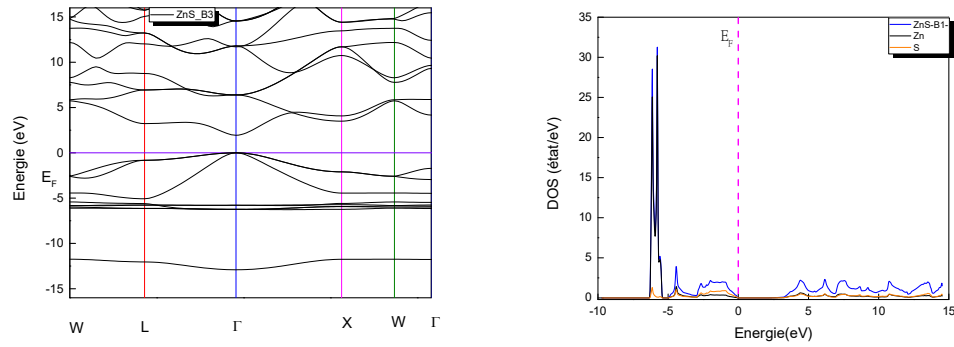
Le ZnS en phase rock salt et le composé MnS dans les deux phases un chevauchement des bandes entre le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence, on remarque que le niveau de fermi passe par le milieu du haut de la bande de valence de avec la présence d'un gap pour les deux pour MnS-B3- ce qui indique qu'il est un demi-métal. Pour les composés ternaires, On remarque l'apparition d'un gap d'énergie pour les composés  $Zn_{0.75}Mn_{0.25}S$ ,  $Zn_{0.5}Mn_{0.5}S$  et  $Zn_{0.25}Mn_{0.75}S$  avec un élargissement des gaps d'énergies dans le cas Spin-dn



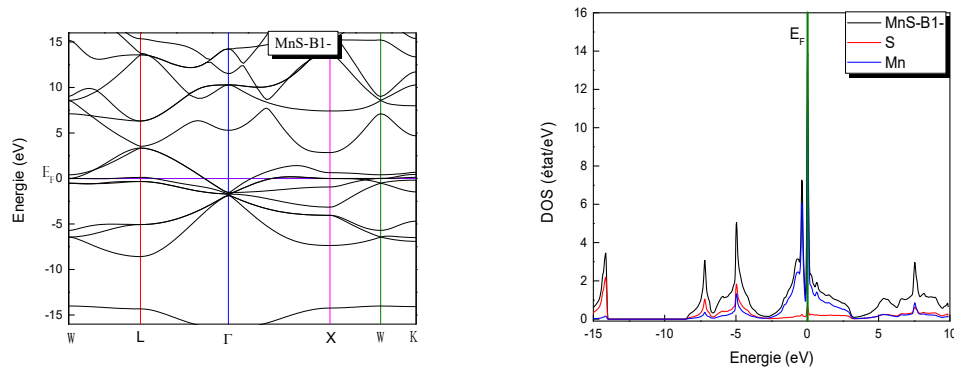
Tableau III.3, montre en chiffre toutes les valeurs des gaps d'énergie pour les structures des bandes d'énergies de spin-Up et celles de spin-Dn ainsi-que les valeurs des gaps fondamentaux obtenus par mBJ.



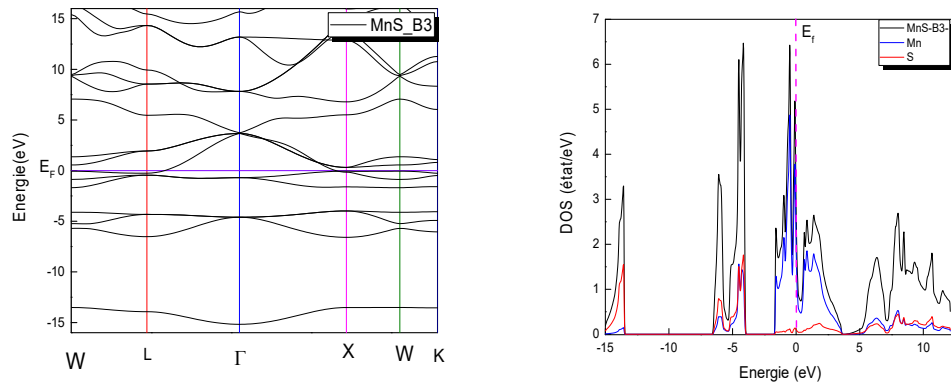
**Figure III.20** Structure de bande à gauche et Densité d'état à droite du ZnS\_B1



**Figure III.21** Structure de bande à gauche et Densité d'état à droite du ZnS\_B3



**Figure III.22** Structure de bande à gauche et Densité d'état à droite du MnS\_B1



**Figure III.23** Structure de bande à gauche et Densité d'état à droite du MnS\_B3

Figure III.(20→26) aussi montrent les courbes de la densité d'états totale, on remarque que pour le composé MnS-B3-, le niveau de Fermi passe au milieu du haut de la bande de valence. D'une part, on remarque que pour les composés MnS et ZnS, le haut de la bande de valence est constitué essentiellement par les états Zn et Mn qui sont dominants avec une faible contribution des états S.

Les éléments de transition présentent une couche 3d incomplète donnant l'existence de moments magnétiques localisés. Les électrons 3d des ions magnétiques ne forment pas de bandes séparées à cause de leur manque de recouvrement. Par contre, ils peuvent modifier les propriétés électroniques des bandes du fait de leur hybridation avec les états p de la bande de valence. Le Mn est un métal de transition dont la propriété ferromagnétique est la plus caractéristique ; il appartient aux métaux à bande d incomplète, donc les orbitales *d* sont presque moitié remplies. Pour un ion libre de fer, la configuration 3d<sup>6</sup> correspond à un état fondamental  $sD$  ( $L=2$  ;  $S=2$ ).

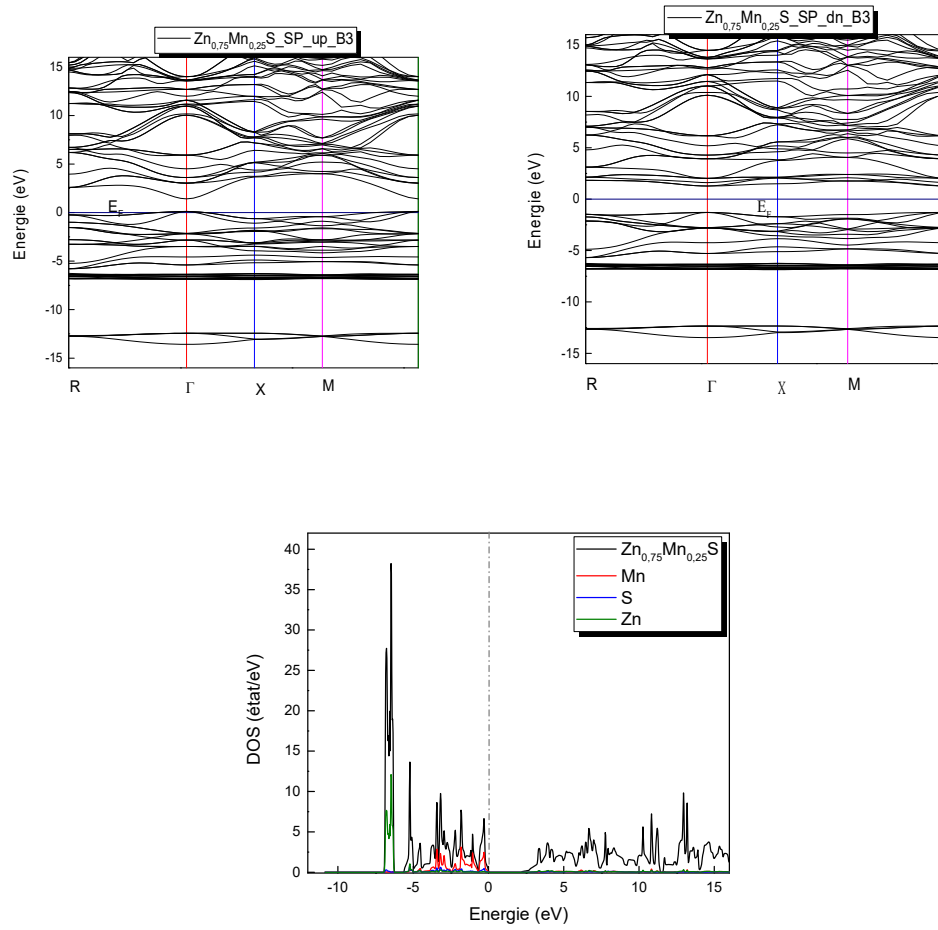
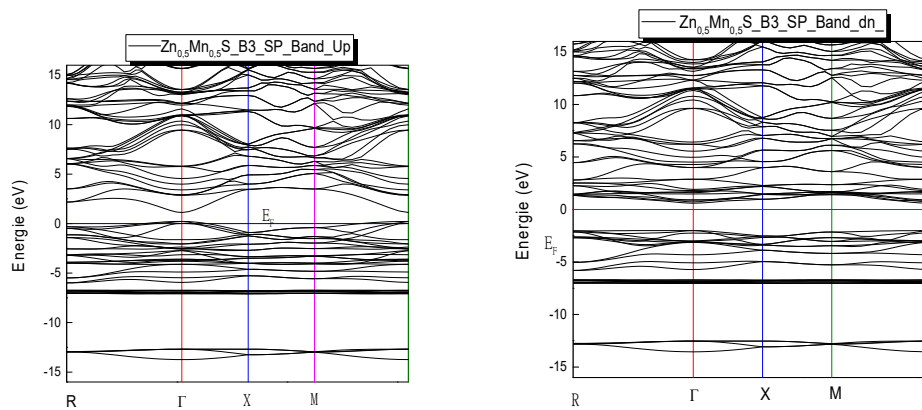


Figure III.24 Structure de bande Up ; Dn et Densité d'état du  $Zn_{0.75}Mn_{0.25}S_{B3}$



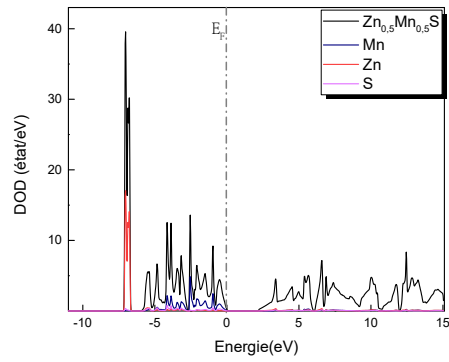


Figure III.25 Structure de bande Up ; Dn et Densité d'état du  $Zn_{0.5}Mn_{0.5}S_{B3}$

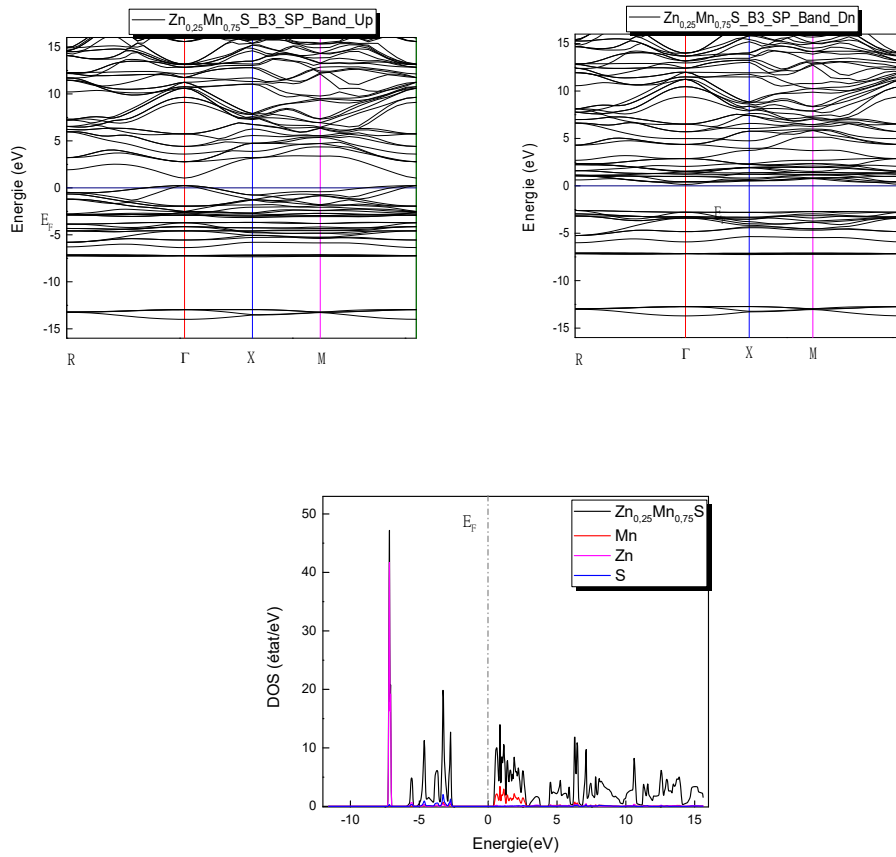


Figure III.26 Structure de bande Up ; Dn et Densité d'état du  $Zn_{0.25}Mn_{0.75}S_{B3}$

**Tableau III.3** Valeurs des bandes interdites

Composé	Eg (eV)
MnS-B1-	-
MnS-B3-	-
ZnS-B1-	-
ZnS-B3-	1.91
Zn <sub>0.75</sub> Mn <sub>0.25</sub> S	Spin up =1.41
	Spin dn=2.50
Zn <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> S	Spin up=1.13
	Spin dn=2.62
Zn <sub>0.25</sub> Mn <sub>0.75</sub> S	Spin up=1.09
	Spin dn=2.86

Selon la théorie du champ cristallin [35], dans le réseau blende de zinc, l'ion Fe<sup>+2</sup> se trouve dans un champ cristallin de symétrie tétraédrique entouré d'anions; il subit une levée de dégénérescence des niveaux électroniques 3d en deux groupes séparés par une énergie de 0.4 eV. Le doublet des états liants de plus basse énergie est appelé e<sub>g</sub> (3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup> et x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>) et le triplet des états anti-liants de plus haute énergie est appelé t<sub>2g</sub> (xy, yz et zx). Les états triplement dégénérés t<sub>2g</sub> et doublement dégénérés e<sub>g</sub> sont séparés à cause de la forte interaction d'échange p-d entre les orbitales d de Mn et p d'anions.

## Conclusion générale

Par l'utilisation d'un calcul de premier principes précis tout électrons et à potentiel complet des ondes planes linéarisées (FP-LMTO), nous avons exploré les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés  $Zn_{1-x}Mn_xS$  pour  $x= 0,25, 0,5$  et  $0,75$ . L'analyse systématique de la structure de bande d'énergie et de la densité d'état électronique de spin-dépendante montre clairement que ces matériaux sont de véritables demi-métaux ferromagnétiques et que l'état ferromagnétique est plus favorable que l'état antiferromagnétique dans ces composés.

Les moments magnétiques entiers par supercellule proviennent principalement de l'atome de Mn avec une petite contribution provenant de Zn et de S. L'hybridation p-d entre les états d de Mn et p de S réduit le moment magnétique de Mn de sa valeur de charge d'espace libre et produit un moment magnétique local sur les sites non magnétiques de Zn et de S.

La sensibilité de la demi-métallicité calculée montre que le comportement demi-métallique des composés  $Zn_{1-x}Mn_xS$  peut être maintenu dans un large intervalle de constantes de réseau jusqu'à ce que une valeur critique est atteinte. Avec des grands moments magnétiques et la robustesse de la demi-métallicité, le ZnS dopé au Mn semble être un potentiel candidat pour des applications dans l'électronique de spin.

## Référence

- [1] BRAHIMI Nassima, memoire de magister, Construction et exploitation d'une base de données sur les semi-conducteurs Magnétiques Dilués, (2011).
- [2] Mécanique quantique : moments angulaires (applications du spin),
- [3] [www.refletsdelaphysique.fr](http://www.refletsdelaphysique.fr)
- [4] Magnétorésistance à effet tunnel — Wikipédia
- [5] Soumia. Lardjane, Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué : ZnO dopé au Cobalt, Université Abou BekrBelkaid-Tlemcen, (2013).
- [6] Y.D. Park, A.T. Hanbicki, J.E. Mattson, B.T. Jonker, "Epitaxial growth of an n-type ferromagnetic semiconductor CdCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> on GaAs (001) and GaP (001)", Appl. Phys. Lett. 81, 1471-1473 (2002).
- [7] V. Zestrea, V.Y. Kodash, V. Felea, P. Petrenco, D.V. Quach, Joanna R. Groza, VladimirTsurkan, "Structural and magnetic properties of FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> spinel prepared by field-activated sintering and conventional solid-state synthesis", J Mater Sci 43, 660-664(2008).
- [8] P.G. Steeneken, L.H. Tjeng, I. Elfimov, G.A. Sawatzky, G. Ghiringhelli, N.B. Brookes, D.J. Huang, "Exchange Splitting and Charge Carrier Spin Polarization in EuO" Phys. Rev. Lett. 88, 047201-047204 (2002).
- [9] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y. M. D'aubigne and S. Tatarenko, "Observation of ferromagnetic transition induced by two dimensionnal hole gas in modulation doped CdMnTe quantum wells", Phys. Rev.Lett., 79, p. 511, (1997).
- [10] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang, and L. Esaki, "Diluted magnetic III-V semiconductors" Phys. Rev. Lett., 63, p. 1849, (1989).
- [11] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, and L. L. Chang, "Magnetotransport Properties of p-type (In,Mn)As Diluted Magnetic III-V semiconductors" Phys. Rev. Lett., 68, p. 2664, (1992).
- [12] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye, "(Ga,Mn)As : "A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs" Appl. Phys. Lett., 69, p. 363, (1996).

- [13] Miloud BOUtaleb, Intitulé investigations des Propriétés Structurales, Electroniques et Magnétiques de BP, GaP, AlP et InP dopés par V, Cr, Mn et Fe. Université Djillali Liabes, (2014).
- [14] G. Jonker et J. Van Santen, "Ferromagnetic compounds with manganese and perovskites structure", *Physica* 16 3 337-349 (1950),
- [15] C. Zener, *Phys. Rev.*, 81, 440 (1951).
- [16] C. Zener, *Phys. Rev.*, 82, 403 (1951).
- [17] G. H. Jonker et J. H. van Santen. *Physica*, 16 :337, (1950).
- [18] M. A. Rudermann and C. Kittel, *Phys. Rev.* 96, T. Kasuya, K. Yoshida, *Prog. Theor. Phys.* 16, *Phys. Rev.* 106. 1958(1956).
- [19] Rakrak Kaddour, Etude des composants piezo-spintroniques Base de nanostructures semi-magnétiques de ZnO/Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O mémoire de Magister, (2009).
- [20] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, (1937) 846.
- [21] J.C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, (1964) 35.
- [22] T.L. Loucks, « *The Augmented Plane Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [23] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, (1975) 3060.
- [24] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5, (1975) 2041.
- [25] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, (1979) 661.
- [26] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, (1991) 6388.
- [27] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, (1991) 7451.
- [28] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, (1990) 8858.
- [29] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43, (1991) 1441.
- [30] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46, (1992) 5849.
- [31] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114, (2000) 15.
- [32] G.H.K. Madsen et al. / *Phys. Rev. B.* 64, (2001) 195134.
- [33] D. R Hamann et al. / *Phys. Rev. Lett.* 212, (1979) 662.
- [34] P Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, an Augmented Plane Wave Plus Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria (2001).



- [35] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Phys. Rev. B 64 (2001) 195134.
- [36] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Comput. Phys. Commun. 147 (2002) 71.
- [37] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S.K. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59 (1990) 339.
- [38] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [39] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 136406.
- [40] G. I. Csonka, J. P. Perdew et al . Phys. Rev. B 79 (2009) 155107.
- [41] B. Sahli et al. / Journal of Alloys and Compounds 635 (2015) 163–172.
- [42] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, Phys. Rev. B 57 (1998) 1505.
- [43] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, Phys. Rev. B 44 (1991) 943.
- [44] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein, J. Phys.: Condens. Matter 9 (1997) 767.
- [45] Fabien Tran, Peter Blaha, and Karlheinz Schwarz, Phys. Rev. B, 74 (2006) 155108.
- [46] G. K. H. Madsen and P. Novák, Europhys. Lett. 69 (2005) 777.
- [47] V. I. Anisimov and O. Gunnarsson, Phys. Rev. B 43 (1991) 7570.
- [48] P. Blochl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B 49 (1994) 16223.
- [49] H. Bouafia et al. / Computational Materials Science 75 (2013) 1–8.
- [50] F. D. Murnaghan, Prot. Natl. Acad. Sci. USA. 30 (1944) 244.