REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES



Mémoire
Présenté pour obtenir le diplôme de **Master**

En physique

Spécialité : Physique des matériaux

Par :

Norelhouda AZZOUZI

Ahlem DEBOURI

Thème :

Etude de premier principe des propriétés magnéto-électroniques des composés binaires *X*As (*X* = Cr, Mn) dans la phase zinc-blende

Soutenue publiquement le : 24/09 /2020 Devant le jury composé de :

D. HOUATIS	MCB	UYF-Médéa	Président
E M. MEDIA	MCB	UYF-Médéa	Examinateur
M. RADJAI	MCB	UYF-Médéa	Examinateur
M. DEHBAOUI	MCA	UYF-Médéa	Co-encadreur
N. GUECHI	MCA	UFA-Sétif-1	Encadreur

Année universitaire : 2019/2020

ملخَّص

يُقدِّم هذا العمَل النظري دِراسة الخصائص البُنيوية، الالِكترُونية والمغنَاطِسِية للمُركبات الثُّنائية (XAs (X = Cr, Mn في طَورzinc blende، بالاعتماد على نظرية دالة الكثافة الإلكترُونية (DFT) وطَريقة شِبْه الكُمون والامواج المستوية بِواسطة بَرْنامج CASTEP. دالة التقريب المستعمل لطاقة الارتباط والتبادل هي GGA-PBE مع الأخذ في الاعتبار تأثير السبين المستقطب. كما تم البحث عنْ حالات التّوازن للموّاد المدْرُوسَة عِنْد قيم ضغط مختلفة بَين 8.5- و30 GPa. تُبيّن قِيَم الإنْضِغَاطِية أنَّ المُركِّب CrAs أكْثَر مُقاومة لتغييّر الضغط من المُرَكَّب MnAs. تظهر هذه المركبات لبعض قيم الضغط سلوك انصاف المعادن المغناطيسية مع وجود فجوة غير مباشرة ناتجة بشكل أساسي من التهجين بين الحالة pلذرة Asوالحالة d لذرّة Cr أوMn . انّ العزم المغناطيسي الكلي m_{tot} يساوي $3\mu_B$ و$4\mu_B$ للمركبات CrAs وMnAs على التوالي. m_{tot} يأتي بشكل رئيسي من المدارd غير المكتمل لذرتي Cr و Mn.

كلمات المفتاح :XAs؛ PP-PW؛ DFT ؛ نصف معدن مغناطيسي؛ اِستقطاب السبين.

Résumé

Ce travail présente une étude théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés binaires XAs (X = Cr, Mn) dans la phase zinc blende. Le calcul de spin polarisé a été fait dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des pseudo-potentielles et ondes planes (PP-PW) implémentée dans le code CASTEP. L'approximation GGA-PBE a été utilisée pour introduire l'effet d'échange-corrélation. L'optimisation géométrique a été réalisée pour des pressions variant entre -8.5 et 30 GPa. Les valeurs de la compressibilité, montrent que le composé CrAs est plus résistive au changement de pression que le composé MnAs. Ces composés montrent un comportement demi métallique ferromagnétique pour certaines valeurs de pression. Les gaps correspondants sont indirects et proviennent essentiellement de l'hybridation entre l'état p de l'atome As et l'état d de l'atome Cr ou Mn. Les moments magnétiques totales m_{tot} des composés CrAs et MnAs sont respectivement $3\mu_B$ et $4\mu_B$. Le m_{tot}vient principalement de l'orbitale d incomplet des atomes Cr et Mn.

Mots-clés : DFT ; PP-PW ; XAs ; matériaux demi métalliques ferromagnétiques ; polarisation en spin.

Abstract

This work presents a theoretical study of the structural, electronic and magnetic properties of XAs (X = Cr, Mn) binary compounds in the zinc blende phase. The spin-polarized calculations are based on the density functional theory (DFT) within the pseudo-potential and plane wave (PP-PW) method as implemented in the CASTEP code. The exchange-correlation effect was treated using the GGA-PBE approximation. The geometric optimizations have been realized for a pressure range varying between -8.5 and 30 GPa. The compressibility values show that the CrAs compound is more resistant to pressure effect than the MnAs compound. The studied compounds exhibit a half-metallic ferromagnetic behavior for some pressure values. All calculated band gaps have an indirect nature and they derived from the hybridization between the p states of As atom and the d states of Cr or Mn atoms. The total magnetic moments m_{tot} of CrAs and MnAs compounds are $3\mu_B$ and $4\mu_B$, respectively. The m_{tot} originates mainly from the incomplete d orbital of the Cr and Mn atoms.

Keywords: DFT; PP-PW; XAs; half-metallic ferromagnetic materials; spin polarization.

Dédicaces

Grace à Allah

Je dédie ce travail :

A ma gracieuse famille dont l'amour a fait de moi ce que je suis aujourd'hui.

Particulièrement à mon très cher père (ma source de vie), pour le gout à l'effort qu'il a suscité en moi, par sa rigueur.

A ma chère maman, ceci est ma profonde gratitude pour ton éternel amour, Qui n'a cessé de m'encourager tout au long de mes études. Que ce travail soit le meilleur cadeau que je puisse t'offrir.

A mes frères (Zakaria, Islam) et ma petite sœur Malak, qui m'avez toujours soutenu et encouragé durant ces années d'études, je vous souhaite plus de succès.

A ma sœur de vie, Mouna, à qui je souhaite du succès.

A tous mes amis, Selma, Rima, Iman, Samia, khalisa, Ilhem, Fouzia en mémoire de notre amitié sincère et profonde de belles choses que nous avons passées ensemble.

Sans oublier mon binôme Ahlem pour son soutien durant toute cette période.

A ma future famille (que dieu te protèges).

A tous mes enseignants depuis mes premières années d'étude.

Norelhouda

Dédicaces

Grace à Allah

Je dédie ce travail :

A mes très chers parents

A mon père, que Dieu lui fasse miséricorde et ma mère, que Dieu la protège.

A mes frères et sœurs, à leurs conjoints et à leurs enfants

Spécial dédicace à Abdou

A toute ma famille et à ma belle famille

A mes amies et mes camarades

A mon partenaire dans ce travail Houda

A tous mes enseignants

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Ahlem

Remerciements

*Louange à **ALLAH** tout puissant et clément qui nous a réussis de poursuivre nos études supérieures, et qui nous a offert la santé et la volonté pour réaliser ce travail.*

*Nous tenons tout d'abord à remercier notre encadreur, **Dr Nacir GUECHI**, de nous avoir encadrés et pour l'accueille dans son laboratoire « Etudes des Surfaces et Interfaces des Matériaux Solides (LESIMS) » à l'université Ferhat ABBAS Sétif-1. Nous le remercions aussi d'avoir mettre à notre disposition tous les outils nécessaires afin de réaliser notre travail. Aussi, nous le remercions du fond du nos cœurs pour le temps qu'il nous a consacré malgré ses préoccupations pédagogiques et scientifiques.*

*Nos plus sincères remerciements vont à notre co-encadreur **Dr Mourad DEHBAOUI**. Il a fortement enrichi notre formation. Ses conseils et commentaires ont été vraiment utiles.*

Nous exprimons nos remerciements les plus chaleureux au président de jury ainsi que les examinateurs de ce mémoire. Merci à vous de faire partie de ce jury.

*Un remerciement particulier aux doctorantes **Ahlem KOLLI** et **Ilhem BENAISTI** pour leur aide durant la réalisation de ce travail.*

Nos sincères remerciements vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail.

Enfin, nous voudrions exprimer nos remerciements à nos familles, qui nous ont toujours soutenus avec leurs encouragements et leurs confiances.

Liste de quelques abréviations

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)

KS: Kohn-Sham

LDA : Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)

LSDA : Approximation de la densité locale de spin (Local Spin Density Approximation)

GGA : Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)

GMR : Magnétorésistance géante (Giant Magnetoresistance)

TMR : Magnétorésistance à effet tunnel (Tunnel Magnetoresistance)

Vxc : Potentiel d'échange-corrélation (Potential for exchange-correlation)

Exc : Energie d'échange-corrélation (Exchange-Correlation energy)

PP : Pseudo-potentiel (Pseudo-Potential)

PW : Ondes planes (Plane Waves).

ZB : Zone de Brillouin (Brillouin Zone)

Ecut-off: Energie de coupure (Cut-off energy)

US-PP : Pseudo-potentiel ultra doux (Ultra Soft Pseudo-Potential)

DMF : Demi-métaux ferromagnétiques (Ferromagnetic Half Metals)

DOS : Densité d'états (Density Of States)

TDOS : Densité d'états totale (Total Density Of States)

PDOS : Densité d'états Partielle (Partial Density Of States)

Eg : Energie de la bande interdite (Band gap energy).

$\mathbf{E_F}$: Energie de Fermi (Fermi energy)

BM : Birch-Murnaghan

Table des matières

A. Introduction générale 1

Bibliographie 3

I. Théorie de la fonctionnelle de la densité 5

I.1 Introduction 5

I.2 Equation de Schrödinger 5

I.3 Approximation de Born-Oppenheimer 6

I.4 Approximation de Hartree 7

I.5 Approximation de Hartree-Fock 8

I.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 9

I.6.1 Modèle de Thomas-Fermi 9

I.6.2 Densité électronique 10

I.6.3 Théorèmes de Hohenberg et Kohn 11

I.6.4 Les équations de Kohn et Sham 12

I.6.5 Approximations d'échange-corrélation 14

I.6.6 Résolution des équations de Kohn-Sham 16

Bibliographie 19

II. La méthode du pseudo-potentiel et ondes planes 21

II.1 Introduction 21

II.2 Ondes planes et énergie de coupure 21

II.2.1 Théorème de Bloch 21

II.2.2 Développement sur une base d'ondes planes 22

II.2.3 Échantillonnage de la première zone de Brillouin 22

II.2.4 Energie de coupure $E_{cut-off}$ 23

II.3 Approximation du cœur gelé 24

II.4 Les pseudos potentiels 25

II.4.1 Pseudo-potentiel à norme conservée 26

II.4.2 Pseudo-potentiel ultra doux « ultra-soft » 26

Bibliographie 27

III. Résultats et discussions 29

III.1 Introduction 29

III.2 Détail des calculs 29

III.3 Propriétés structurales 30

III.3.1 Structure cristalline 30

III.3.2 État d'équilibre et effet de pression 31

III.4 Propriétés électroniques 35

III.4.1 Structure de bandes 35
III.4.2 Effet de pression sur le gap énergétique 39
III.4.3 Densités d'états TDOS et PDOS 40
III.5 Propriétés magnétiques 42
III.5.1 Rappel sur l'ordre magnétisme 42
III.5.2 Moment magnétique 43
III.5.3 Polarisation en spin 46
Bibliographie 48
B. Conclusion générale 50

Liste des figures et des tableaux

Fig. I. 1: (a) Système réel d'électrons. (b) Système fictif d'électrons. 13

Fig. I. 2: Résolution des équations de Kohn-Sham par un processus itératif. 18

Fig. II. 1: Représentation schématique d'un pseudo-atome (à droite). 24

Fig. II. 2: Représentation de la pseudo-fonction d'onde et du pseudo-potentiel..... 25

Fig. III. 1: Structures cristallines des composés XAs (X=Cr, Mn)..... 30

Fig. III. 2: Énergie totale en fonction du volume de la maille primitive. 32

Fig. III. 3: Effet de pression sur a et V de la cellule conventionnelle..... 34

Fig. III. 4: Première zone de Brillouin des composés XAs. 35

Fig. III. 5: Les structures des bandes du composé CrAs à -8.5, 0 et 30 GPa..... 36

Fig. III. 6: Les structures de bandes du composé MnAs à -8.5, 0, 30 GPa..... 38

Fig. III. 7: Effet de la pression sur la bande interdite. 40

Fig. III. 8: Les densités d'états totale TDOS et partielles PDOS du composé CrAs. 41

Fig. III. 9: Les densités d'états totale TDOS et partielles PDOS du composé MnAs. 42

Fig. III. 10: Schéma montrant les différents arrangements magnétiques..... 43

Fig. III. 11: Effet de la pression sur les moments magnétiques. 46

Fig. III. 12: Effet de la pression sur la polarisation en spin. 47

Tab. III. 1: Valeurs des grandeurs obtenues à l'état d'équilibre : paramètre de maille a_0, volume V_0, module de compression B, son inverse β et sa dérivé B'..... 33

Tab. III. 2: Les valeurs calculées du gap Eg (eV), la polarisation en spin P(%) et le type du composé CrAs en fonction de la pression..... 37

Tab. III. 3: Les valeurs calculées d'énergie du gap Eg (eV), la polarisation P (%) et le type du composé MnAs en fonction de la pression. 39

Tab. III. 4: Valeurs calculées des moments magnétiques totales et partiels à différentes pressions des composés : (a) CrAs et (b) MnAs. 45

Introduction générale

A. Introduction générale

Grâce au développement technologique récent en physique, beaucoup d'efforts ont été faits pour mieux comprendre les structures internes des matériaux. De ce fait, la connaissance des structures cristallines et électroniques des matériaux offre aux chercheurs scientifiques et aux industriels la possibilité d'élaborer ou prédire de nouveau matériaux avec des propriétés physiques remarquables. Il est très connu que les propriétés physiques des matériaux cristallins qui dérivent de la structure électronique tels que les propriétés magnétiques, optiques et de transport électronique sont étroitement liés au comportement des électrons de valence. Ce comportement est facilement déterminé en résolvant l'équation de Schrödinger $H\psi = E\psi$; où H et ψ représentent respectivement l'hamiltonien total et la fonction d'onde électronique totale du système physique [1, 2].

La résolution analytique de l'équation de Schrödinger n'est faisable que pour certains systèmes très simples tels que l'atome d'hydrogène. Vue le nombre important de particules qui composent un matériau cristallin, la résolution analytique de l'équation de Schrödinger devient impossible, et le recours à certaines approximations est indispensable. Un des approches, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density functional theory) [3]. Celle-ci considère que l'énergie totale du système étudié est une fonctionnelle de la densité électronique. Dans le cadre de la DFT, plusieurs méthodes de calcul ont été développées, en particulier, la méthode des pseudo-potentiels et ondes planes (PP-PW : Pseudo Potential-Plane Wave) appliquée dans le code CASTEP. Pour ce mémoire de master en physique des matériaux, nous allons employer cette méthode afin d'explorer les propriétés magnéto-électroniques des composés binaires XAs (X = Cr, Mn) dans la phase zinc-blende sous l'effet de la pression hydrostatique.

Les matériaux à étudier dans ce mémoire sont classés dans la littérature comme des matériaux demi-métalliques ferromagnétiques dans la phase zinc blende. C'est à dire, ils se comportent comme des métaux pour un canal de spin et comme des semi-conducteurs pour l'autre canal de spin ce qui aboutit à une polarisation en spin de 100% au niveau de Fermi. Notons que, jusqu'à présent, de nombreux matériaux ont été identifiés expérimentalement ou théoriquement comme des matériaux demi-métalliques ferromagnétiques, tels que les composés binaires de formule chimique *XY* (*X*= un métal de transition, *Y*= un élément *sp* du tableau périodique), les alliages Heusler, les oxydes métalliques ferromagnétiques et certains semi-conducteurs magnétiques dilués. Actuellement, ces matériaux sont considérés comme de bons candidats en spintronique. Comme son nom l'indique, la spintronique s'intéresse à des

courants générés par des charges électriques et des spins. Le véritable développement de cette science a commencé après la fameuse découverte de la magnétorésistance géante (GMR) par Fert et Grûnberg en 2007 [4]. Parmi les applications spintroniques on trouve : le stockage magnétique comme les mémoires magnétiques aléatoires non volatiles, les têtes de lecture et écriture magnétiques de l'information et les capteurs magnétiques [5, 6]. Plusieurs chercheurs ont focalisé sur l'étude des propriétés physiques des matériaux demi-métalliques ferromagnétiques à base de métaux de transition [7, 8, 9]. Ils ont montré que ces matériaux montrent des polarisations en spin élevées.

L'objectif principal de notre mémoire de master est la compréhension des propriétés fondamentales (structurales, électroniques et magnétiques) des composés binaires *X*As (*X*=Cr, Mn) sous l'effet de la pression hydrostatique. Nous commençons notre travail par une introduction générale. Ensuite, dans un premier chapitre, nous décrivons brièvement la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dans le deuxième chapitre nous présentons les principes de la méthode des pseudo-potentiels et ondes planes (PP-PW). Le troisième chapitre est réservé aux discussions des résultats obtenus sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés *X*As (*X*=Cr, Mn). Enfin, nous terminerons cette étude par une conclusion générale qui récapitule les résultats obtenus.

Bibliographie

[1] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, John Wiley and Sons, USA (2005).

[2] J. Hladik, M. Chrysos, *Introduction à la mécanique quantique*, Dunod, Paris (2000).

[3] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of LAPW-methods: a step-by-step introduction*, Institut voor Kern en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium (2002).

[4] A. Fert, *Les débuts de la spintronique : Travaux précurseurs et magnétorésistance géante*, Université Paris-Sud (2009).

[5] C. Felser, A. Hirohata, *Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications*, Springer, Heidelberg (2016).

[6] C. Felser, H. Fecher, *Spintronics: From Materials to Devices*, Springer, Dordrecht (2013).

[7] V. M. Kaganer, B. Jenichen, F. Schippan, W. Braun, L. Da¨weritz, and K. H. Ploog, Phys. Rev. Lett. 85, 341 (2000).

[8] S. Sanvito, N. A. Hill, *Ground state of half-metallic zinc-blende MnAs*. *Phys. Rev. B*, 62 :15553–15560, Dec 2000.

[9] I. Galanakis, P. Mavropoulos, Physical. Review B 67, 104417 (2003).

CHAPITRE I

Théorie de la fonctionnelle de la densité

I. Théorie de la fonctionnelle de la densité

I.1 Introduction

Toute substance solide est constituée d'un très grand nombre de particules (des électrons et des noyaux) en interaction. Le point de départ de tous les développements de méthodes quantiques décrivant les substances est l'équation de Schrödinger. En général on a deux types de simulations quantiques, les méthodes semi empiriques et les méthodes ab-initio (premiers principes). Les calculs ab-initio cherchent à prédire les propriétés physiques des matériaux (structurales, électroniques, magnétiques, …), par la résolution de l'équation de Schrödinger (l'équation fondamentale de la physique du solide) utilisée pour trouver les énergies et les fonctions d'ondes d'un système physique donné.

I.2 Equation de Schrödinger

Selon la mécanique quantique, tout état d'un système quantique est décrit par l'équation de Schrödinger indépendante du temps [1] :

$$H\Psi(r,R) = E\Psi(r,R) \qquad \text{I.1}$$

Tel que :

E : l'énergie propre du système.

Ψ : la fonction d'onde du système. Elle peut s'écrire sous la forme :

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, r_3 ... r_n, R_1, R_2, R_3 ... R_N) = \Psi(r,R) \qquad \text{I.2}$$

H : L'Hamiltonien du système cristallin qui tient compte de toutes les formes d'énergie mise en jeu et contient une partie électronique et une partie atomique :

$$H = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \qquad \text{I.3}$$

$T = T_e + T_n$: est l'énergie cinétique du système ;

$V = V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n}$: est l'énergie potentielle du système ;

Avec :

$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \vec{\nabla}_i^2$: C'est l'énergie cinétique des électrons ;

$T_n = -\frac{\hbar^2}{2M_K}\sum_K \vec{\nabla}_k^2$: C'est l'énergie cinétique des noyaux ;

$V_{e-e} = \frac{Ke^2}{2}\sum_{i,j\neq i}\frac{1}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|}$: C'est l'énergie de répulsion entre les électrons (deux à deux) ;

$V_{e-n} = -Ke^2 \sum_{i,k} \frac{Z_k}{\left|\vec{R}_k - \vec{r}_i\right|}$: C'est l'énergie d'interaction noyaux-électrons ;

$V_{n-n} = \frac{ke^2}{2} \sum_{k,L\neq k} \frac{Z_k Z_L}{\left|\vec{R}_K - \vec{R}_L\right|}$: C'est l'énergie d'interaction entre les noyaux (deux à deux) ;

Où les indices *i, j* et *K, L* se rapportent respectivement aux électrons et aux noyaux [2] ;

M_k et Z_k : représentent respectivement la masse et la charge du $K^{éme}$ noyau ;

m la masse d'un électron;

$K = 1/4\pi\varepsilon_0$: constante de Coulomb ; $\hbar$ est la constante de Planck ;

Notons que le nombre de variables est 3(Z + 1) N (si les atomes sont identiques), puisqu'il y a environ 10^{23} atomes / cm^3 particules dans un solide cristallin, le nombre de variables est de l'ordre ~ 10^{24}-10^{25} [3], et donc la résolution analytique de l'équation (I.1) est impossible, et on ne peut obtenir des solutions analytiques que pour quelques systèmes très simples (atome d'hydrogène, molécule d'hydrogène, …). La solution ne peut donc qu'être approchée, en utilisant un certain nombre d'approximations.

I.3 Approximation de Born-Oppenheimer

D'après Born-Oppenheimer et Robert Oppenheimer, cette approximation est considérée comme adiabatique [4], et elle est basée sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons (le rapport entre la masse d'un proton et celle d'un électron est près de 2000), et donc le mouvement des électrons est plus rapide que celui des noyaux. Pour ces deniers raisons, les noyaux peuvent être considérés comme fixes, leurs énergies cinétiques s'annulent (T_n=0), et l'énergie potentielle d'interaction des noyaux $V_{n\text{-}n}$ devient une constante [5]. Donc l'équation de Schrödinger relative aux électrons s'écrit sous la forme suivante :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \qquad \text{I.4}$$

Où Ψ_e : représente la fonction d'onde des électrons, E_e leur énergie et l'hamiltonien du système devient :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \qquad \text{I.5}$$

Cette approximation sépare les mouvements des électrons et des noyaux, le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais c'est toujours très compliqué à cause des interactions électrons-électrons (le nombre de variables est encore très grande). Ces simplifications ne suffisent pas à résoudre le problème, nous avons donc recours à d'autres approximations complémentaires.

I.4 Approximation de Hartree

Douglas Hartree [6] a proposé une méthode pour calculer approximativement les fonctions d'ondes et les énergies des ions et des atomes. L'idée de base de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent séparément les uns des autres, par conséquent, si nous considérons deux électrons ; 1 et 2 ; la probabilité de présence de l'électron de coordonnée r_1 dans l'orbitale 1 est indépendante de celle en coordonnée r_2. L'Hamiltonien d'un tel système s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^{N} h_i \qquad \text{I.6}$$

Avec h_i : l'hamiltonien mono-électronique.

La fonction d'onde à N électrons $\Psi\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N\right)$ est représentée comme le produit des fonctions d'ondes à un électron (mono-électroniques). Elle est appelée produit de Hartree :

$$\Psi\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N\right) = \Phi_1\left(\vec{r}_1\right)\Phi_2\left(\vec{r}_2\right)...\Phi_N\left(\vec{r}_N\right) = \prod_{i=1}^{N}\Phi_i\left(\vec{r}_i\right) \qquad \text{I.7}$$

La méthode variationnelle basée sur la fonction d'onde nous a permis d'extraire l'équation de Schrödinger à un électron :

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}_r^2 + V_H\left(\vec{r}\right) + V_{ext}\left(\vec{r}\right)\right\}\Phi_i\left(\vec{r}\right) = \varepsilon_i\Phi_i\left(\vec{r}\right) \qquad \text{I.8}$$

Où :

$V_H\left(\vec{r}\right)$: est le potentiel moyen représentant l'interaction coulombienne de l'$i^{ème}$ électron avec les autres électrons. Il s'appel le potentiel de Hartree (terme locale).

$V_{ext}\left(\vec{r}\right)$: est le potentiel extérieur de l'$i^{ème}$ électron dans le champ de tous les noyaux.

Avec :

$$V_H\left(\vec{r}\right) = ke^2\sum_j\int\left|\Phi_j\left(\vec{r'}\right)\right|^2\frac{1}{\left|\vec{r}-\vec{r'}\right|}d^3r' \qquad \text{I.9}$$

$$V_{ext}\left(\vec{r}\right) = -ke^2\sum_K\frac{Z_K}{\left|\vec{r}-\vec{R}_K\right|} \qquad \text{I.10}$$

Donc, le grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique, mais elle ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli, parce que la fonction d'onde suggérée par Hartree n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques.

La fonction d'onde la plus logique doit être antisymétrique lors de l'échange de deux électrons [7]. De ce fait, l'approximation de Hartree- Fock prend en compte la polarisation en spin (principe d'exclusion de Pauli) pour la résolution de l'équation de Schrödinger [8].

I.5 Approximation de Hartree-Fock

La fonction d'onde de Hartree qui ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli est corrigé par Fock en 1930 [8], en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs, donc la fonction d'onde à *N* électrons doit être antisymétrique, ce qui signifie que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit provoquer l'apparition d'un signe négatif :

$$\Psi\left(r_1, r_2, ...\right) = -\Psi\left(r_1, r_2, ...\right) \qquad \text{I.11}$$

La fonction d'onde est alors remplacée par un déterminant de Slater [9]. Se composant de fonctions d'ondes mono-électroniques, donné par :

$$\Psi\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N\right) = \frac{1}{\sqrt{N!}} = \begin{vmatrix} \Phi_1\left(\vec{r}_1\right) & \Phi_2\left(\vec{r}_1\right) & ... & \Phi_N\left(\vec{r}_1\right) \\ \Phi_1\left(\vec{r}_2\right) & \Phi_2\left(\vec{r}_2\right) & ... & \Phi_N\left(\vec{r}_2\right) \\ & & & \\ \Phi_1\left(\vec{r}_N\right) & \Phi_2\left(\vec{r}_N\right) & ... & \Phi_N\left(\vec{r}_N\right) \end{vmatrix} \qquad \text{I.12}$$

En mécanique quantique le déterminant de Slater est une expression de la fonction d'onde d'un système à N électrons, il est exprimé sous les *N* spin-orbitales individuelles des différents fermions. Cette écriture permet à la fonction d'onde du système de satisfaire la condition d'antisymétrie lors de l'échange de deux fermions et par suite au principe de Pauli, en effet un déterminant change de signe lors de la permutation de deux indices quelconques de ses colonnes ou lignes. Il s'exprime sous la forme développée suivante :

$$\Psi^S\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N\right) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{q=1}^{N!} (-1)^{Pq} P_q \left\{\Phi_1\left(\vec{r}_1\right)\Phi_2\left(\vec{r}_2\right)...\Phi_N\left(\vec{r}_N\right)\right\} \qquad \text{I.13}$$

Où P_q est un opérateur de permutation.

Dans l'équation (I.13) le facteur $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation de cette fonction d'onde.

Aussi, ce déterminant présente la propriété d'être orthonormé :

$$\left\langle \Psi^S \middle| \Psi^S \right\rangle = 1 \qquad \text{I.14}$$

Le principe variationnel permit d'obtenir les équations de Hartree-Fock à une particule :

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}_r^2+V_H\left(\vec{r}\right)+V_x\left(\vec{r}\right)+V_{ext}\left(\vec{r}\right)\right\}\Phi_i\left(\vec{r}\right)=\varepsilon_i\Phi_i\left(\vec{r}\right) \qquad \text{I.15}$$

Tel que :

$$V_x\left(\vec{r}\right)\Phi_i\left(\vec{r}\right)=-ke^2\sum_j\int\frac{\Phi_j^*\left(\vec{r}'\right)\Phi_i\left(\vec{r}'\right)}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|}\cdot\Phi_j\left(\vec{r}\right)d^3r' \qquad \text{I.16}$$

$V_H\left(\vec{r}\right)$ et $V_x\left(\vec{r}\right)$: représentent un potentiel effectif subit par chaque électron de la part de tous les autres électrons.

La résolution de l'équation de Hartree-Fock reste encore un problème mathématique très difficile dans la mesure où elle nécessite un processus auto-cohérent. Cette approximation conduit à de bons résultats, surtout en physique moléculaire. Elle traite les systèmes avec peu d'électrons comme les petites molécules, elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques. Pour les solides c'est difficile de l'appliquer, nous pouvons l'améliorer en incluant des effets de corrélation en dehors des limites de l'approximation, c'est ce qu'on appelle l'interaction de configuration. Malgré tout, la méthode de Hartree Fock reste une référence de base.

I.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonction de la densité est devenue, au cours des dernières décennies, un outil de théorie qui a pris une place très importante parmi les méthodes utilisées pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques des systèmes complexes, surtout pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons [10, 11]. La naissance d'une théorie fonctionnelle (DFT : Density functional theory) a abouti à la publication de deux articles de Hohenberg et Kohn en 1964 [12] et Kohn et Sham en 1965 [13], qui ont fondé cette théorie.

Le but de la théorie de la fonctionnelle de la densité c'est de déterminer la densité électronique $\rho\left(\vec{r}\right)$ qui va remplacer la fonction d'onde afin de calculer l'énergie et les propriétés de l'état fondamental d'un système constitué d'un nombre fixe d'électrons, interagissant avec des noyaux ponctuelles. La théorie de la DFT représente la théorie exacte des effets des corrélations électroniques.

I.6.1 Modèle de Thomas-Fermi

La DFT tire ses origines du modèle de Thomas-Fermi, développé par Lewellyn Thomas et Enrico Fermi en 1927. La méthode de Thomas-Fermi repose sur un modèle statistique afin

d'approximer la distribution électronique autour d'un système atomique. La faiblesse de cette approche réside cependant dans l'énergie cinétique, et ne lui a pas permis d'atteindre une précision satisfaisante [14]. Le modèle de Thomas et Fermi modélise le traitement de l'énergie cinétique basé sur un système de gaz homogène d'électrons libres, L'expression de cette énergie sera :

$$T[\rho]=\frac{3}{5}\frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2\right)^{2/3}\int\rho^{5/3}(\vec{r})d^3r \qquad \text{I.17}$$

L'énergie de Thomas-Fermi en fonction de la densité :

$$E_{TF}=T[\rho]+E_H[\rho]+E_{ext}[\rho] \qquad \text{I.18}$$

L'approximation de Thomas et Fermi est une approximation de l'intensité locale et elle ne prend pas en compte la liaison des électrons, car elle est considère les électrons comme un gaz homogène localement. Des améliorations ont été apportées à ce modèle en ajoutant d'autres effets comme le modèle de Dirac et Wigner :

Dirac a introduit l'effet de l'échange qui a conduit à l'ajout d'un terme supplémentaire dans l'énergie de Thomas-Fermi (modèle de Thomas-Fermi-Dirac) :

$$E_{TFD}[\rho]=E_{TF}[\rho]-C_x\int\rho^{4/3}(\vec{r})d^3r \qquad \text{I.19}$$

Wigner a proposé l'effet de corrélation, et s'écrit sous la forme :

$$E_c[\rho]=-a\int\frac{\rho^{4/3}(\vec{r})}{b+\rho^{1/3}(\vec{r})}d^3r \qquad \text{I.20}$$

Avec :

ρ : est la densité électronique

Malgré toutes ces améliorations, le modèle de Thomas-Fermi reste insuffisant.

I.6.2 Densité électronique

Les électrons sont définis comme étant des particules indiscernables et indissociables. Sur cette réalité, l'électron ne peut pas être localisé, et donc chaque électron a une probabilité d'être dans l'élément de volume $d\vec{r}$. Alors la densité électronique est définie par l'intégration suivante par les coordonnées de spin et toutes les coordonnées spatiales :

$$\rho(\vec{r})=N\int\ldots\int\Phi(\vec{x_1},\vec{x_2},\ldots,\vec{x_N})\Phi^*(\vec{x_1},\vec{x_2},\ldots,\vec{x_N})d\sigma_1 d\sigma_2 dr_2\ldots dr_N \qquad \text{I.21}$$

La densité électronique se caractérise par les propriétés suivantes :

- S'annule à l'infini :

$$\lim_{r\to\infty}\rho(r)=0 \qquad \text{I.22}$$

- S'intègre au nombre total d'électrons (l'intégration de la densité électronique par rapport à $\vec{r}$ et permet de retrouver le nombre d'électrons) :

$$\int\rho(\vec{r})d\vec{r}=N \qquad \text{I.23}$$

Avec :

N : représente le nombre total d'électrons du système ; $\rho(r)$ est une observable qui peut être mesurée expérimentalement par diffraction des rayons X.

I.6.3 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de base de la DFT est basé sur des théorèmes fondamentaux, démontrées par Hohenberg et Kohn en 1964 [15]. Cette approche s'applique pour tout système a plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

- ***Première théorème*** *: « Pour un système électronique en interaction, le potentiel externe* $V_{ext}(\vec{r})$ *est déterminé d'une manière unique, à travers la densité électronique de l'état fondamental* $\rho(\vec{r})$ *»*

D'après ce théorème, l'énergie totale du système est une fonctionnelle unique de la densité, qui est écrit selon Hohenberg et Kohn comme suit :

$$E[\rho]=F_{HK}[\rho]+\int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})dr \qquad \text{I.24}$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho]=T[\rho]+V_{e-e}[\rho] \qquad \text{I.25}$$

Où :

$F_{HK}[\rho]$: La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

$T[\rho]$: L'énergie cinétique.

$V_{ext}(\vec{r})$: Le potentiel externe qui représente l'interaction électrons-noyaux.

$V_{e-e}[\rho]$: Le potentiel d'interaction électrons-électrons.

Nous savons que la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés de cet état mais comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ? Ceci est le sujet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

- ***Deuxième théorème :*** *« la fonctionnalité énergétique totale de tout système avec de nombreuses particules à un minimum qui correspond à la densité exacte de l'état fondamental* $\rho_{fond}(\vec{r})$ *. »*

$$E_{fond} = E(\rho_{fond}(\vec{r})) = \min E\left[\rho(\vec{r})\right] \qquad \text{I.26}$$

C'est-à-dire, selon le premier théorème, une densité électronique de test $\rho_{test}(r)$ détermine son propre hamiltonien ainsi que sa propre fonction d'onde de test $\Psi_{test}(\vec{r})$. A partir de là, on peut avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\left\langle \Psi_{test} \middle| H \middle| \Psi_{test} \right\rangle = E\left[\rho_{test}\right] \geq E_{fond} = \left\langle \Psi_{fond} \middle| H \middle| \Psi_{fond} \right\rangle \qquad \text{I.27}$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(\vec{r})$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ pour un système de *N* électron en interaction ? La réponse se trouve dans l'approche de Kohn et Sham.

I.6.4 Les équations de Kohn et Sham

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham [15] viennent compléter les travaux ultérieurs sur la DFT. Kohn et Sham proposent de remplacer l'énergie cinétique du système multi particules en interaction $T[\rho]$ qui subit à l'hamiltonien par un terme $T_s[\rho]$ d'un système auxiliaire (sans interaction) plus facile à résoudre. L'approche de Kohn et Sham suppose que la densité électronique à l'état fondamental du système réel soit égale à celui d'un autre système fictif de particules sans interactions [16] (Fig. I. 1). Ils ne sont subits qu'au potentiel extérieur effectif de Kohn-Sham $V_{eff}(\vec{r})$.

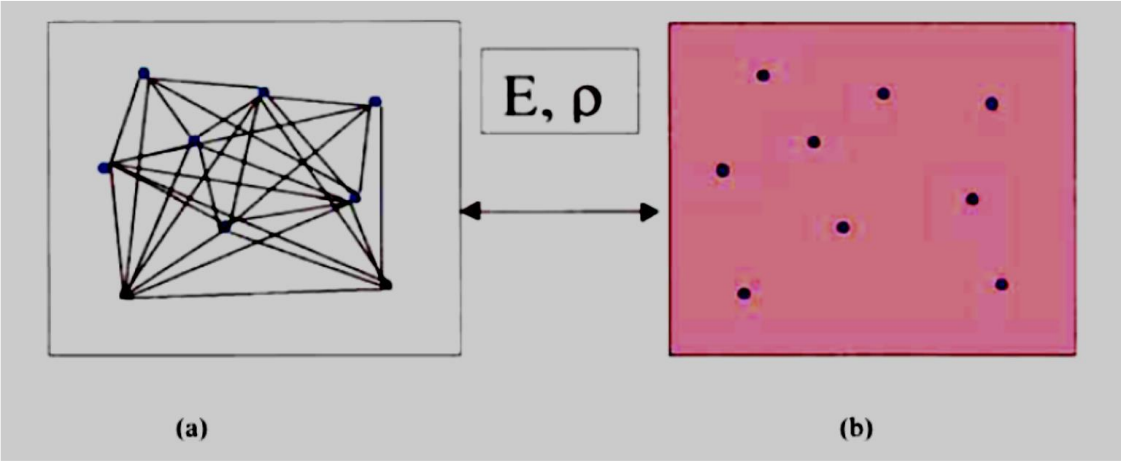


Fig. I. 1: (a) Système réel d'électrons. (b) Système fictif d'électrons.

Kohn et Sham ont proposé l'expression de l'énergie cinétique d'électrons en interaction sous la forme :

$$T[\rho]=T_s[\rho]+\left(T[\rho]-T_s[\rho]\right) \qquad \text{I.28}$$

Avec :

$T_s[\rho]$: est l'énergie cinétique d'électrons sans interaction s'écrit :

$$T_s(\rho)=2\sum_{i=1}^{N/2}\langle\Phi_i|-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2|\Phi_i\rangle \qquad \text{I.29}$$

L'énergie de corrélation est définie par la différence entre l'énergie exacte et l'énergie de Hartree-Fock :

$$E_c=E_{exacte}-E_{HF} \qquad \text{I.30}$$

Étant les particules sont indépendantes :

$$E_c[\rho]=T[\rho]-T_s[\rho] \qquad \text{I.31}$$

On a vu que : $F_{HK}[\rho]=T[\rho]+V_{e-e}[\rho]$

Avec :

$V_{e-e}[\rho]=E_H[\rho]+E_x[\rho]$

Alors :

$$F_{HK}[\rho]=T_s[\rho]+E_H[\rho]+\underbrace{E_x[\rho]+E_c[\rho]}_{E_{xc}} \qquad \text{I.32}$$

Tel que :

$E_{xc}[\rho]=E_x[\rho]+E_c[\rho]$: C'est le terme d'échange-corrélation

Le terme (E_{xc}) reste inconnu, qui n'est pas facile à calculer. Mais quand on vérifie l'avantage d'être beaucoup plus petit par rapport aux autres termes [17].

Ainsi l'énergie total d'un système est donné par :

$$E[\rho]=T_s[\rho]+E_H[\rho]+\int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r+E_{xc}[\rho] \qquad \text{I.33}$$

En utilisant le principe variationnel, on aboutit finalement aux équations de Kohn et Sham pour un électron :

$$\left\{\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2+V_{eff}^{KS}(\vec{r})}_{H_{KS}}\right\}\Phi_i(\vec{r})=\varepsilon_i\Phi_i(\vec{r}) \qquad \text{I.34}$$

$$V_{eff}^{KS}(\vec{r})=V_H(\vec{r})+V_{ext}(\vec{r})+V_{xc}(\vec{r}) \qquad \text{I.35}$$

$$\rho(\vec{r})=\sum_{i=1}^{N}\left|\Phi_i(\vec{r})\right|^2 \qquad \text{I.36}$$

Tel que :

$V_{eff}^{KS}(\vec{r})$: Le potentiel effectif de Kohn et Sham.

$V_H(\vec{r})=\frac{\delta E_H[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})}=ke^2\int\frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d^3r'$: Le potentiel de Hartree.

$V_{ext}(\vec{r})=\frac{\delta E_{ext}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})}=-ke^2\sum_K\frac{Z_K}{|\vec{r}-\vec{R}_K|}$: Le potentiel extérieur.

$V_{xc}(\vec{r})=\frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})}$: Le potentiel d'échange-corrélation.

Φ_i et ε_i : sont appelés respectivement, orbitales et énergies de Kohn et Sham.

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière *auto-cohérente* (une méthode de résolution itérative) afin de trouver la densité de l'état fondamental $\rho_{fond}(\vec{r})$.

I.6.5 Approximations d'échange-corrélation

D'après l'expression de Kohn-Sham (I.35), le seul terme inconnu est le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}[\rho]$. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations : « *l'approximation de la densité locale* (LDA), *l'approximation de la densité locale en spin* (LSDA), *l'approximation du gradient généralisé* (GGA), … ».

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation) est l'approximation la plus simple qui affiche la continuité de l'approche Kohn et Sham. Elle est basée sur les propriétés d'un gaz d'électrons homogène et consiste à supposer que la densité électronique $\rho(\vec{r})$ est localement uniforme. Alors la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ est décrit par :

$$E_{xc}^{LDA}\left[\rho(\vec{r})\right]=\int \rho(\vec{r})\,\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}\left[\rho(\vec{r})\right]d^3\vec{r} \qquad \text{I.37}$$

Avec :

$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}$: L'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante. Elle peut être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$et d'autre de corrélation $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$, donnée comme :

$$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}\left[\rho(\vec{r})\right]=\varepsilon_{x}^{\text{hom}}\left[\rho(\vec{r})\right]+\varepsilon_{c}^{\text{hom}}\left[\rho(\vec{r})\right] \qquad \text{I.38}$$

La contribution d'échange $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ avec cette approximation pour un gaz homogène d'électrons est donnée par Dirac [18] :

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]=-\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\rho^{1/3} \qquad \text{I.39}$$

La contribution de corrélation $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ne peut pas être exprimée avec précision. Elle est basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques établie par Ceperley [19] et Alderdont. Les résultats peuvent être interpolés afin d'obtenir une forme analytique. En particulier, l'approximation LDA est justifiée dans deux cas limites :

- Lorsque la densité électronique varie lentement.
- Lorsque la densité électronique est très grande.

Mais ce modèle reste insuffisant dans des systèmes inhomogènes.

L'approximation LSDA (Local Spin Density Approximation) est utilisée par Kohn-Sham pour les systèmes magnétiques où le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à LSDA, pour tenir en compte les effets de polarisation de spin dans l'énergie d'échange et corrélation. Il faut distinguer les deux électrons de même énergie, où l'énergie d'échange et de corrélation est simultanément fonctionnelle pour les deux densités de spin : haut et bas à savoir $\rho_\uparrow$ et $\rho_\downarrow$ qui désignent respectivement les densités d'électrons associés aux états de spin up et down. L'équation d'échange-corrélation de LSDA s'écrit sous la forme :

$$E_{xc}^{LSDA}\left[\rho(\vec{r})\right]=\int\rho(\vec{r})\,\varepsilon_{xc}^{\hom}\left[\rho_{\uparrow}(\vec{r}),\rho_{\downarrow}(\vec{r})\right]d^{3}\vec{r} \qquad \text{I.40}$$

Avec :

$\rho(\vec{r})=\rho_{\uparrow}(\vec{r})+\rho_{\downarrow}(\vec{r})$

$\varepsilon_{xc}^{\hom}\left[\rho_{\uparrow}(\vec{r}),\rho_{\downarrow}(\vec{r})\right]$: est l'énergie d'échange et corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogènes.

L'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation), parfois aussi appelée méthode non locale permet d'obtenir une amélioration des résultats par rapport à l'approche locale (LDA). Il prend en compte l'inhomogénéité de la densité c'est-à-dire exprimer les énergies d'échange et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient. L'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}\left[\rho(\vec{r}),\nabla\rho(\vec{r})\right]=\int\varepsilon_{xc}^{GGA}\left[\rho(\vec{r}),\nabla\rho(\vec{r})\right]\rho(\vec{r})\,d^{3}\vec{r} \qquad \text{I.41}$$

ε_{xc}^{GGA} : est une fonctionnelle de la densité locale et de son gradient.

Nous citons ici quelques exemples de fonctionnelles échange-corrélation : celle de Perdew-Wang (PW) [20] ; celle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [21]. Cette dernière donne des meilleurs résultats sur les énergies totales et des meilleurs géométriques pour les liaisons faibles, et des bandes interdite plus importants que la LDA dans le cas des semi-conducteurs.

I.6.6 Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS), écrites sous la forme suivante :

$$\Phi_{i}(\vec{r})=\sum_{i=1}^{N}C_{ik}\varphi_{k}(\vec{r}) \qquad \text{I.42}$$

Avec :

$\varphi_{k}(\vec{r})$: sont les fonctions de la base.

C_{ik} : sont les coefficients d'expansion de la fonction d'onde.

N : le nombre de fonctions de la base.

Notons que la résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Les équations de Kohn-Sham sont généralement résolues par une méthode itérative (cycle Auto-cohérent) représenté dans la

(Fig. I. 2). L'objectif de cette méthode est de minimiser l'énergie totale en diagonalisant la matrice hamiltonienne par itérations successives. La procédure est résumée dans les étapes suivantes :

- l'injection d'une densité initiale $\rho^{\text{int}}(\vec{r})$.
- Calcul du potentiel effectif de Kohn-Sham.
- Résoudre l'équation de Kohn-Sham.
- Calcul de la nouvelle densité $\rho(\vec{r})$.
- Vérification du critère de convergence (la différence entre l'ancienne et la nouvelle valeur de densité).
- Calculer les différents grandeurs physiques (énergie, forces, …) ;
- Fin de calcul.

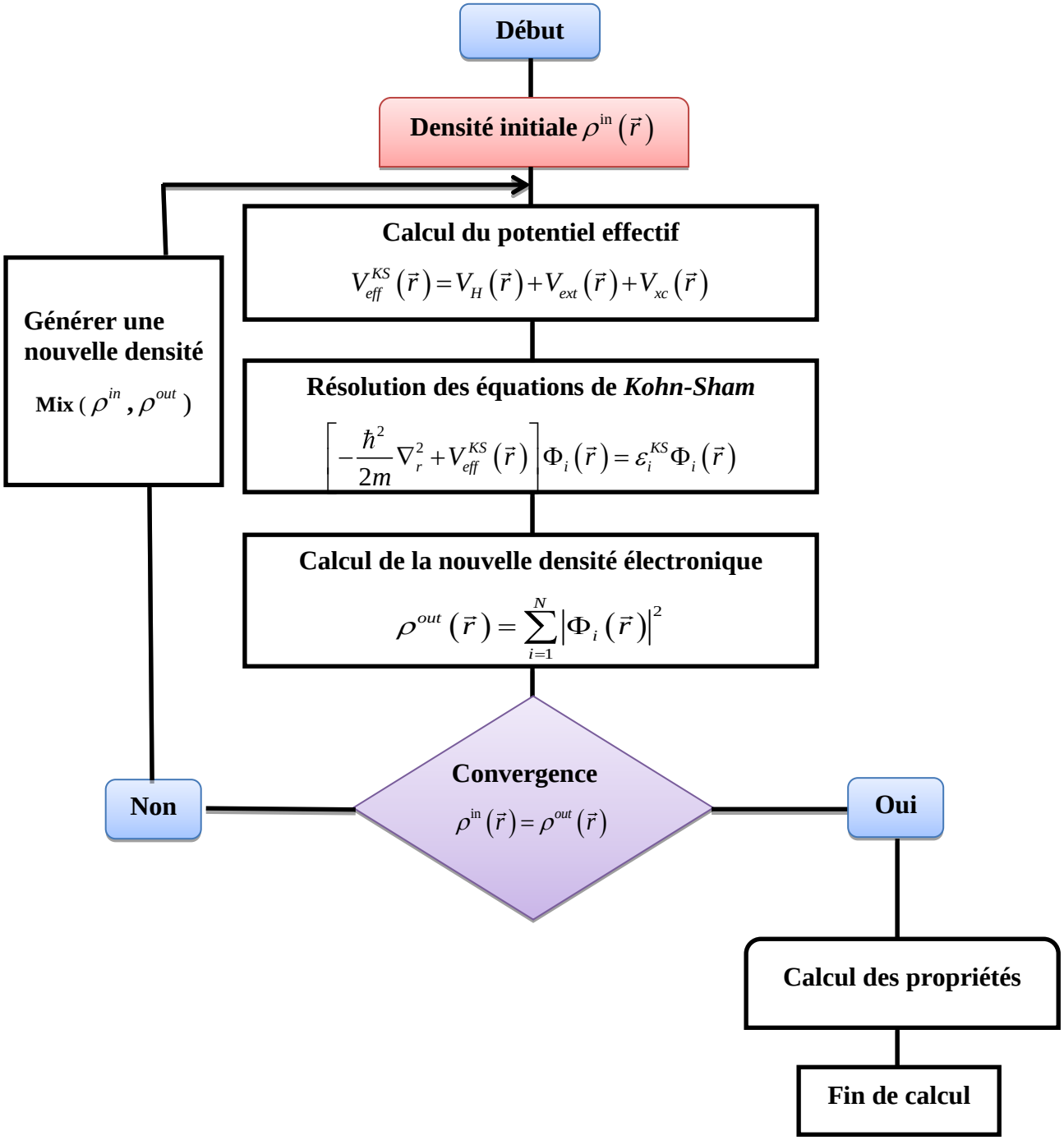


Fig. I. 2: Résolution des équations de Kohn-Sham par un processus itératif.

Bibliographie

[1] J. Hladik, M. Chrysos, *Introduction à la mécanique quantique*, Dunod, Paris, 2000.

[2] H. Mathieu, *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*, 5e édition, Dunod, Paris, 2004.

[3] C. Ngo, H. Ngo, *Les semiconducteurs*, Dunod, Paris, 2003.

[4] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*, Physical review letters, 77, 3865 (1996).

[5] F. Jensen, *Introduction to Computatinal Chemistry* 2nd ed, Wiley (2007).

[6] D. R. Hartree. Proc. Cambridge. Philos. Soc. 24, 328 (1928).

[7] G. Silk, A. Hilger, *Ultrasonic transducers for nondestructive testing*. Ltd., Accord M. MA, 1984.

[8] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).

[9] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).

[10] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, Springer-Verlag, Berlin, (1990).

[11] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, (1989).

[12] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864, (1964).

[13] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev. 140, A1133, (1965).

[14] Y. Pouillon, *Propriétés structurales et électroniques d'agrégats CuO_n (n=1–6) et du composé solide $Cu_2(OH)_3(NO3)$: une étude par la fonctionnelle de densité*, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg I, (2002).

[15] W. Kohn, L. J. Sham. *Phys. Rev* 140, (4A) 1133(1965).

[16] R. M. Martin. *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods*, Combridge University Press, New York, p135,(2004).

[17] N. Richard, *Actinides et terres rares sous pression : approche pseudopotentiel*, Thèse de doctorat, CEA/DAM - direction ile -de- France, (2002).

[18] P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc. 26, 376 (1930).

[19] D. M. Ceperley, Phys. Rev. B 18, 3126 (1978).

[20] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 34, 13244, (1992).

[21] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865, (1996).

CHAPITRE II

La méthode du pseudo-potentiel et ondes planes

II. La méthode du pseudo-potentiel et ondes planes

II.1 Introduction

L'approche pseudo-potentiel et ondes planes (PP-PW) utilise une description quantique pour les interactions électroniques dans le cadre de la DFT. Elle consiste en un couplage d'ondes planes et de pseudo potentiel au moyen d'une technique de transformation de Fourier [1]. Cette méthode apparaît comme extrêmement précise et raisonnablement rapide pour la simulation des propriétés physico-chimiques des matériaux et a déjà démontré son efficacité dans l'étude de divers types de matériaux [2].

Dans cette partie, nous présentons la description des deux approches employées pour résoudre les équations mono-électroniques de Kohn-Sham, l'approche des ondes planes pour l'expansion des orbitales mono-électroniques de Kohn-Sham et l'approche des pseudo-potentiels pour traiter l'interaction coulombienne électron-noyau (potentiel externe).

II.2 Ondes planes et énergie de coupure

La base d'ondes planes est utilisée pour constituer la base de la projection des fonctions d'ondes qui se trouvent dans des nombreux codes : CASTEP, Abinit, VASP…La solution des équations de Kohn et Sham dans une base d'ondes planes est expliquée dans l'article publié par Payne et al [3] dans le cadre de la théorie DFT. La base des ondes planes est liée aux termes de la limite périodique très répandu, Surtout pour l'étude des solides, car ils sont satisfaits de la théorie de la construction de Bloch.

II.2.1 Théorème de Bloch

L'équation de Kohn-Sham est une fonction invariante en $\vec{r}$ et $\vec{r} + \vec{R}$ dans l'espace direct. Ainsi l'hamiltonien H_{eff} :

$$H_{eff}\Phi_i(\vec{r}) = \left(-\frac{\hbar}{2m_e}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\right)\Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Phi_i(\vec{r}) \qquad \text{II.1}$$

En 1928, Felix Bloch [4] a discuté les conséquences de la symétrie cristalline du solide sur les calculs de la fonction d'onde, et a fait énoncé le théorème suivant :

La fonction d'onde d'un électron dans un potentiel externe périodique, $V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r})$ pour tout $\vec{R}$ appartenant au réseau de Bravais, peut être écrit sous forme d'onde plane $exp(i\vec{k}.\vec{r})$ qui multiplie une fonction $u_k^n(\vec{r})$ ayant la périodicité du réseau de Bravais :

$$u_k^n(\vec{r}) = u_k^n(\vec{r}) \exp i\left(\vec{k}.\vec{r}\right) \qquad \text{II.2}$$

Avec :

$$u_k^n(\vec{r}) = u_k^n(\vec{r})\left(\vec{r}+\vec{R}\right) \qquad \text{II.3}$$

Où $\vec{R}$ est le vecteur de translation du réseau directe. $\vec{k}$ est un vecteur du réseau réciproque, il est confiné à la première zone de Brillouin (ZB), la plus petite zone du réseau réciproque permettant de reconstruire totalement le système par symétrie, n est l'indice de la bande. Le problème peut alors être réduit à l'étude d'une maille élémentaire du cristal infini. Physiquement, on peut dire que la fonction de Bloch est la fonction d'onde d'un électron libre modulée par le potentiel périodique du réseau d'ions à travers la fonction $u_k^n(\vec{r})$ [5].

II.2.2 Développement sur une base d'ondes planes

Le développement des fonctions périodiques de Bloch $u_{\vec{k}}^{j}(\vec{r})$ sur une base d'ondes planes à l'aide de la série de Fourier est comme suit :

$$u_k^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{K},\vec{G}}^n \exp i\left(\vec{G}.\vec{r}\right) \qquad \text{II.4}$$

Où $\vec{G}$ est un vecteur du réseau réciproque du cristal. En substituant la forme (II.4) de $u_k^n(\vec{r})$ dans la relation (II.2), On peut alors réécrire les fonctions d'ondes $\Phi_k^n(\vec{r})$ comme une somme d'ondes planes :

$$\Phi_k^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{K},\vec{G}}^n \exp i\left(\vec{k}+\vec{G}\right).\vec{r} \qquad \text{II.5}$$

La base d'ondes planes de la fonction d'onde $\Phi_k^n(\vec{r})$ ne dépend que de $\vec{k}$, c'est-à-dire toutes les fonctions d'ondes $\Phi_k^n(\vec{r})$ qui ont même $\vec{k}$ mais différents n seront représentées dans la même base qui dépend de ce vecteur $\vec{k}$.

II.2.3 Échantillonnage de la première zone de Brillouin

En théorie, l'équation de Khon Sham doit être résolue pour chaque vecteur d'onde $\vec{k}$ dans la première zone de Brillouin, mais en pratique les choses ne sont pas aussi simples à cause du nombre infini des points $\vec{k}$. Pour résoudre le problème de l'infinité des points $\vec{k}$, la première zone de Brillouin doit être échantillonnée de façon à ne devoir calculer la structure électronique qu'en un nombre fini minimal de points $\vec{k}$, et on suppose une évolution continue

des bandes entre deux points $\vec{k}$. Le nombre de points k choisi doit être tient compte des symétries du cristal [6, 7].

Plusieurs méthodes d'échantillonnage ont été proposées pour calculer le potentiel électronique dans la première zone de Brillouin, parmi ces méthodes, celle de Monkhorst et Pack [8]. Cette méthode est utilisée dans le code CASTEP [9].

II.2.4 Energie de coupure $E_{cut\text{-}off}$

La base d'ondes planes est complète mais infini (le nombre de vecteurs $\vec{G}$ est infini) où on ne peut pas travailler avec (pratiquement, c'est impossible de prendre tous les états), pour résoudre ce, on prend le minimum d'ondes planes pour faciliter le calcule mais sans perdre la précession. En pratique, on peut donc limiter la base et ne prendre en compte que les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine énergie appelée énergie de coupure $E_{cut-off}$:

$$\frac{\hbar^2}{2m}\left|\vec{K}+\vec{G}\right|^2 \leq E_{cut-off} \qquad \text{II.6}$$

Avec :

$$E_{cut-off} = \frac{\hbar^2}{2m}\left|\vec{K}+\vec{G}_{\max}\right|^2 \qquad \text{II.7}$$

Où $\vec{G}_{\max}$ est le rayon d'une sphère $\vec{G}_{\max}$ centrée à l'origine de l'espace réciproque.

L'introduction de l'énergie de coupure $E_{cut-off}$ apportera une erreur sur le calcul de l'énergie totale du système, mais cette erreur peut être diminuée en augmentant la valeur d' $E_{cut-off}$. Plus la fonction d'onde sera oscillante, plus l'énergie de coupure et par conséquent le nombre d'ondes planes devra être important pour en faire une bonne description. Donc, il est également facile de contrôler la convergence des propriétés physiques obtenues par les calculs, tout simplement en augmentant le nombre d'ondes planes. Cela consiste un des plus grands avantages des bases d'ondes planes. L'un des désavantages de ces dernières est la nécessité d'employer un grand nombre d'ondes planes pour décrire les états localisés qui ont des fortes oscillations de leurs fonctions d'ondes. Une façon de contourner cette difficulté consiste à utiliser la méthode du pseudo-potentiel [10].

II.3 Approximation du cœur gelé

Les méthodes numériques de calcul des structures électroniques basées sur la théorie de la DFT se heurtent au problème du nombre élevé d'électrons. Les calculs sont lourds et lents, ils sont coûteux en terme de mémoire et de temps. Pour contourner ce problème, l'idée consiste à s'affranchir des électrons des couches internes et ne prendre que les électrons de valence. La méthode développée autour de cette idée est connue sous le nom de la méthode des pseudo-potentiels.

Les orbitales des électrons de cœur localisées près du noyau sont très peu sensibles à l'environnement moléculaire et ne participent pas aux liaisons chimiques. En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'entendent loin du noyau, ce sont donc les électrons de ces orbitales qui se comportent comme des électrons libres et déterminent les principalement propriétés du matériau. L'idée introduite par Fermi est la simplification des calculs de structures électroniques par une approximation qui consiste à séparer les électrons de cœur de ceux de valence et les regrouper avec leur noyau afin de former un ion rigide (cœur) dont les états électroniques ne varieront pas avec l'environnement dans lequel l'atome sera placé. Le système noyau-électrons est remplacé par le système cœur-électrons de valence (Fig. II. 1). Cette approximation est communément appelée Frozen-core (approximation du cœur gelé) [11, 12].

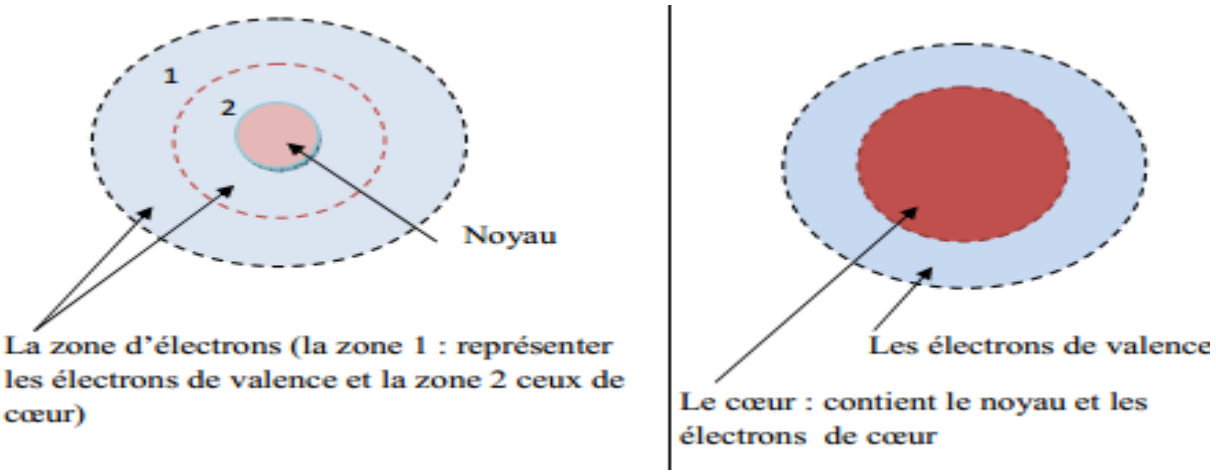


Fig. II. 1: Représentation schématique d'un pseudo-atome (à droite).

II.4 Les pseudos potentiels

La méthode des pseudo potentiels repose sur l'approximation du cœur gelé où l'idée principale est de geler les électrons de cœur et de ne traiter explicitement que les électrons de valence. Cette méthode donc remplace le potentiel effectif réel dans les équations de Kohn et Sham par un pseudo potentiel plus faible, qui représente le potentiel ressenti par les électrons de valence, et qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons de cœur. Cette méthode réduit de façon très significative le volume des calculs à effectuer, surtout si le système étudié contient des atomes lourds. L'idée introduite par Fermi en 1934 [13] est alors la simplification des calculs de la structure électronique par élimination des états de cœur qui présentent des fortes oscillations.

En pratique, les fonctions d'onde réelles ϕ_v représentant les électrons de valence qui sont appelées fonctions d'ondes de valence «tous électrons», sont remplacés par des «pseudo-fonctions d'ondes» ϕ_v^{PS} (Fig. II. 2). Ces pseudo-fonctions d'ondes sont plus lisses ou douces que celles des fonctions d'onde réelles, et elles peuvent de ce fait être représentées d'un nombre d'ondes planes très inférieur à celui nécessité dans le traitement des fonctions d'ondes réelles.

On définit le rayon de coupure r_c, le rayon de la sphère qui délimite la région du cœur. À l'extérieur de cette sphère ($r > r_c$) l'égalité $\phi_v^{PS}(\vec{r}) = \phi_v(\vec{r})$ est imposée.

À l'intérieur ($r < r_c$) la forme de φ_v^{PS} est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dus à l'orthogonalisation des fonctions d'ondes avec les états de cœur.

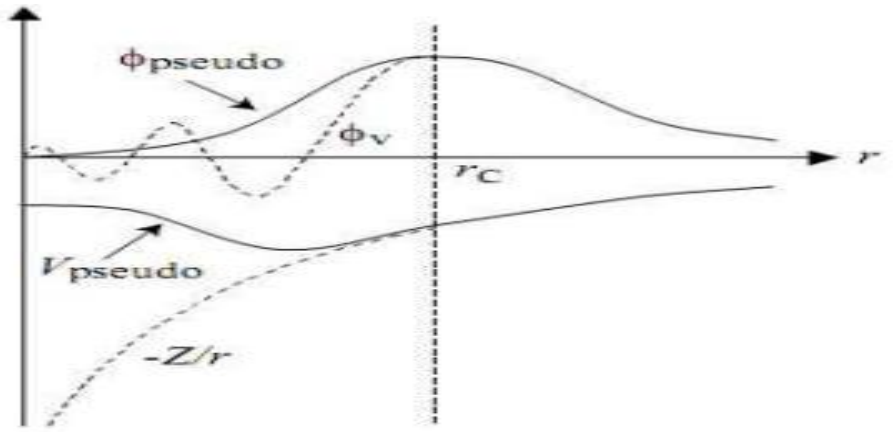


Fig. II. 2: Représentation de la pseudo-fonction d'onde et du pseudo-potentiel.

Deux types de pseudo potentiels sont utilisés : le pseudo potentiel à norme conservée et le pseudo potentiel ultra doux ou bien ultra soft. C'est celui-ci qu'a été employé dans ce mémoire, pour étudier les structurales et magnéto-électroniques de nos composés.

II.4.1 Pseudo-potentiel à norme conservée

Ces pseudo-potentiels sont construits selon une méthode proposée par Hamann, Schlüter et Chiang [14] et systématisée par Bachelet et al [15]. Ils correspondent à une famille de pseudo-fonctions d'onde normalisées.

Les pseudo-potentiels générés par un calcul sur les atomes sont nommés "ab-initio" parce qu'ils ne sont pas ajustés à l'expérience. Le concept "norme conservée" occupe une place spéciale dans le développement des pseudo-potentiels ab-initio, car il simplifie leurs applications et les rend plus précis et transférable. Dans les calculs de l'énergie totale, l'énergie d'échange-corrélation du système et la fonction de la densité électronique.

II.4.2 Pseudo-potentiel ultra doux « ultra-soft »

Il est très difficile de construire des pseudo-potentiels de normes conservées pour les éléments des premières rangées de la classification périodique parce que les orbitales de valence de ces éléments sont souvent très localisées. Dans certains cas, cela entraine une perte d'efficacité de ces pseudo-potentiels pour les calculs utilisant des bases d'ondes planes.

Pour remédier à ce problème, Vanderbilt en 1990 [16] introduit le pseudo-potentiel « ultra-soft » sans qu'il respecte la règle de conservation de la norme.

Dans le cadre de cette approche, les pseudo fonctions d'ondes ne sont pas égales aux fonctions d'ondes de tous électrons au-delà de r_c comme dans le cas de la conservation de la norme. Mais ces pseudo-potentiels, sont plus doux à l'intérieur (dans la région du cœur), ce qui a pour effet de réduire fortement l'énergie de coupure qui peut être ainsi élargie afin de pouvoir optimiser la forme du pseudo potentiel, ce qui réduit la taille de la base d'ondes planes. Le pseudo-potentiel ultra –doux donne de bons résultats pour la plupart des éléments du tableau périodique. Cette méthode permet d'obtenir un rayon de coupure plus faible que celui obtenue en utilisant des pseudo-potentiels de normes conservées.

Bibliographie

[1] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard; P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, *First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code*, J. Phys.: Condens. Matter, 14, 2717-2743 (2002).

[2] M. Mattesini, *Proposition et modélisation ab initio de nouveaux matériaux ultras-durs*, thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I (2001).

[3] M. C. Payne, M. C. Teter, M. P. Allan, D. C. Arias, T. A. Joannopoulos, J. D. *Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients*, Rev. Mod. Phys., 64, 1045-1097 (1992).

[4] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).

[5] H. T. Diep, Physique de la matière condensée, Dunod, Paris, (2003).

[6] S. Dennler, *Structure et magnétisme de systèmes mixtes 3d/4d et 3d/5d : une étude ab initio des alliages macroscopiques aux nanoparticules,* Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, France, (2004).

[7] M. C. Payne, M. C. Teter, M. P. Allan, D. C. Arias, T. A. Joannopoulos, *Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients*, Rev. Mod. Phys., 64, 1045-1097 (1992).

[8] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B, 13:5188 (1976).

[9] F. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944).

[10] F.Saad, Saoud, *Contribution à l'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés physiques de ZnO : calculs ab-initio*, Thèse doctorat. (2010).

[11] U. Von Barth, C.D. Gelatt. Phys. Rev. B, 21, p 2222, (1980).

[12] W. E. Picket. *Pseudopotential method in condensed matter applications*, computer physics report 9,115-198(1989).

[13] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei 6, 602 (1927).

[14] D. R. Hamann, M. Schluter, and C. Chiang, Phys. Rev. Lett 43 (20), 1494 (1979).

[15] G. Bachelet, D. Hamann and M. Schluter, Phys.Rev.B28,4199 (1982)

[16] D. Vanderbilt, *Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials*, Phys. Rev. B, 32 (12), p. 8412-8416 (1985).

CHAPITRE III

Résultats et discussions

III. Résultats et discussions

III.1 Introduction

La spintronique est le domaine qui associe le contrôle de courant de spins et de charges, nécessite l'utilisation de matériaux magnétiques. Actuellement, les matériaux demi-métalliques magnétiques sont les meilleurs candidats, ils ont été proposé en 1983 par de Goot et ses collaborateurs [1]. Ces matériaux montrent des propriétés de conduction complètement différentes entre les spins minoritaires et les spins majoritaires. Ils présentent une propriété métallique pour une direction de spin (densité d'état non-nulle au niveau de Fermi) et une propriété semi-conductrice ou même isolante pour l'autre direction de spin par conséquent un taux de polarisation en spin de 100%.

Dans notre travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés binaires XAs (X=Cr, Mn) dans la phase zinc-blende à cause de son intérêt en spintronique [2].

III.2 Détail des calculs

Dans ce mémoire, les calculs *ab-initio* ont été effectués pour étudier les propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le volume et le module de compression), électroniques telles que (la structure des bandes, la densité d'états totale et partielle) et magnétiques telle que (le moment magnétique et la polarisation en spin) des deux composés CrAs et MnAs dans la phase zinc blende, sous l'effet de la pression hydrostatique en utilisant la méthode du pseudo-potentiel et ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package).

La fonctionnelle d'échange-corrélation a été traité par l'approximation GGA-PBE en tenant compte de deux spins (up et down). Le type du pseudo-potentiel est de type ultra-soft de Vanderbilt [3] qui réduit considérablement le nombre d'ondes planes exigées comparativement au pseudo-potentiel à norme conservée. Les états de valence considérés au cours de nos calculs sont : Cr :$4s^2\ 3d^4$; Mn : $4s^2\ 3d^5$; As : $3d^{10}4s^2 4p^3$.

La première étape de ce travail consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul, à savoir l'échantillonnage de la première zone de Brillouin qui a été réalisé avec 10×10×10 points-k dans l'espace réciproque et une énergie de coupure $E_{cut\text{-}off}$ de 380 eV. Les critères de convergence ont été fixée aux valeurs

suivantes : une énergie de 5.10^{-6} eV/atome ; une force maximale de 0.01 eV/Å ; une contrainte maximale de 0.02 GPa ; et un maximum de déplacement de 5.10^{-4} Å.

Concernant les propriétés électroniques, les structures des bandes ont été calculées suivant le chemin W – L – Γ – X – W – K, les densités d'états totale et partielle (TDOS et PDOS) sont calculées avec une densité de maillage de 30×30×30 points-k. Tous les calculs sont effectués pour les maille primitives des composés CrAs et MnAs.

III.3 Propriétés structurales

III.3.1 Structure cristalline

Les composés binaires XZ combinent deux types d'atomes différents, telle que X représente soit un métal de transition soit un métal alcalin terreux, et Z est un élément sp. Les composés XAs (X=Cr, Mn) se cristallisent dans la structure zinc blende de groupe de symétrie F- 43m (groupe spatial n°216). Le réseau du zinc-blende est définie par une structure cubique à face centrées (CFC) avec les deux atomes X et As occupent les positions atomiques suivantes : X (0, 0, 0) et As (1/4, 1/4, 1/4). La représentation schématique des structures cristallines est présentée dans la Fig. III. 1.

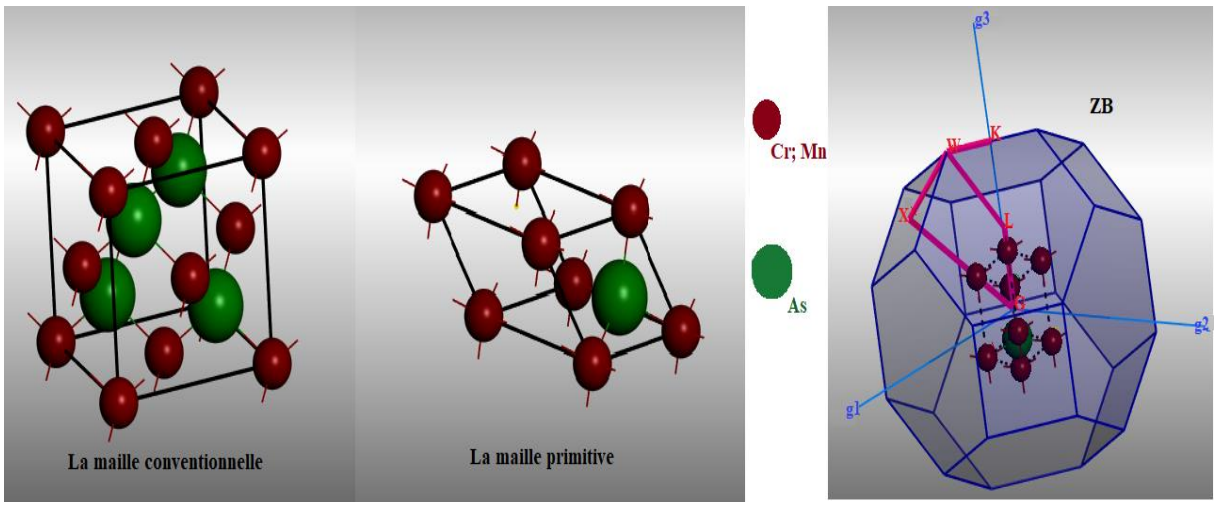


Fig. III. 1: Structures cristallines des composés XAs (X=Cr, Mn).

Les composés XAs (X=Cr, Mn) peuvent aussi se cristalliser dans d'autres phases telles que la phase hexagonale NiAs-type $B8_1$ ou la phase orthorhombique MnP-type B31, dans lesquelles ils les composés considérés ne présentent pas un comportement demi métallique [4]. En revanche, d'après la littérature la phase zinc blende ne représente pas la phase la plus stable des composés XAs (X=Mn, Cr) dans les conditions normales de température et de

pression, mais on a choisi la phase zinc blende car, les composés XAs présentent un caractère demi métallique ferromagnétique, qui est l'objectif de notre étude. Notons que ceci a été vérifié expérimentalement par des chercheurs en spintronique [5].

III.3.2 État d'équilibre et effet de pression

Les paramètres suivants: l'énergie minimale E_0, le paramètre de maille $a_0$et aussi le module de compressibilité B sont déterminés dans l'état d'équilibre (P=0 GPa, T=0 K), ainsi que sous l'effet de la pression hydrostatique qui a été variée dans une intervalle de -8.5 GPa jusqu'à 30 GPa. *Les étapes à suivre au cours d'une optimisation géométrique sont :*

- Introduire certaines données expérimentales connus, telles que le paramètre de maille ; l'espace de groupe ; et les positions atomiques ;
- Choisir la fonctionnelle d'échange-corrélation, et le pseudo-potentiel ;
- Entrer la valeur de la pression ;
- Fixer l'énergie de coupure et réaliser l'échantillonnage de la zone de Brillouin ;
- Vérifier les critères de convergence ;
- Initialiser la barre de job control (nombre de processeurs, distribution des taches…)
- Lancer le calcul (Run).

Afin de déterminer les propriétés structurales, la courbe d'énergie totale en fonction du volume est tracée, puis ajustée par une équation d'état de Birch-Murnaghan (BM), donnée comme suite [6, 7] :

$$E(V) = E_0 + \left(\frac{9}{16}\right) BV_0 \left((B' - 4) \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{-2}{3}} - B' + 6 \right) \left(\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{-2}{3}} - 1 \right)^2 \qquad \text{III.1}$$

Avec :

E_0 : représente l'énergie de l'état fondamental correspondant au volume V_0.

V_0 : est le volume de l'état fondamental (P = 0 GPa).

B : le module de compression est déterminé par l'équation suivante :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \qquad \text{III.2}$$

B' *:* la dérivée du module de compression par rapport à la pression :

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \qquad \text{III.3}$$

La relation entre le volume et la pression est donnée par :

$$V = V_0 + \left[1 + \frac{B'P}{B}\right]^{1/B} \qquad \text{III.4}$$

La variation de l'énergie totale des composés XAs (X=Cr, Mn) en fonction du volume de la maille primitive est représentée dans la Fig. III. 2. La ligne rouge représente l'ajustement théorique par l'équation d'état de BM, Les valeurs des énergies et des volumes sont obtenues à partir des optimisations géométriques à différentes pressions variant dans un intervalle de [-8.5 GPa jusqu'à 30GPa] telles que les pressions négatives présentent l'effet de la dilatation (similaire à un effet de température) et celle positives présentent l'effet de compression. Le volume à l'équilibre, le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression sont déterminés après de l'ajustement par l'équation de BM de la courbe E = f(V).

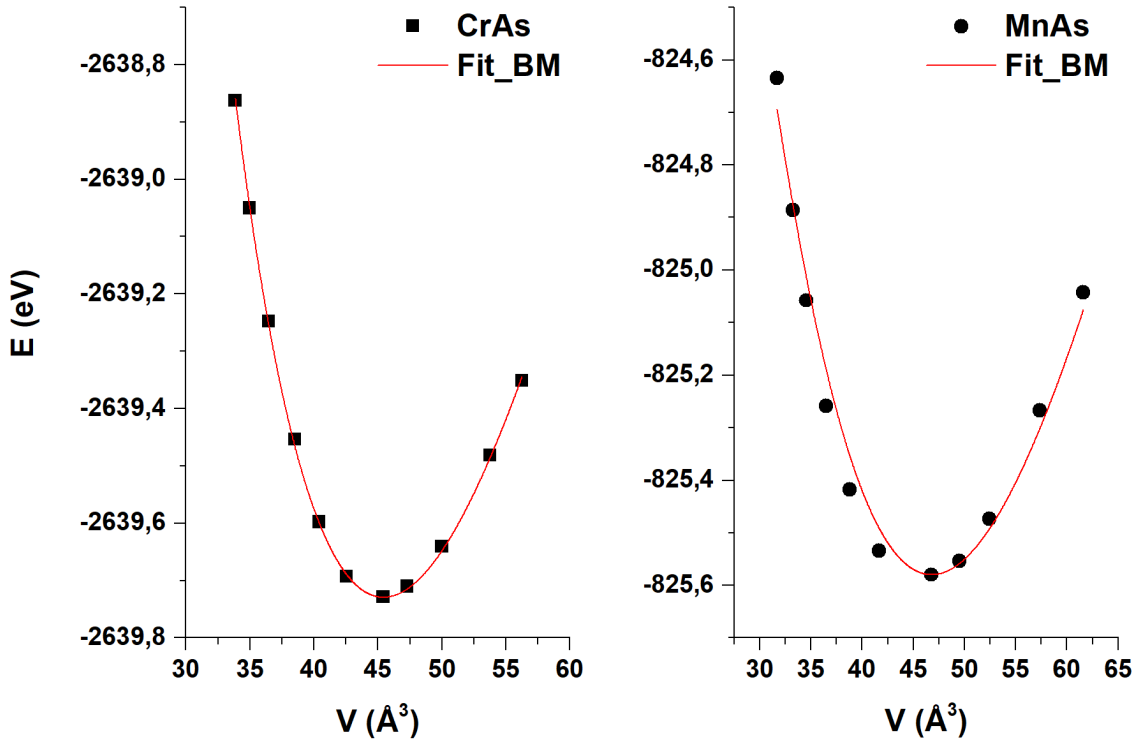


Fig. III. 2: Énergie totale en fonction du volume de la maille primitive.

Le Tab. III. 1 ci-dessous inclus les valeurs obtenues de V_0, a_0, B et B' en comparaison avec d'autres résultats à l'état d'équilibre par rapport à la maille conventionnelle:

	a_0 (Å)	V_0 (A^3)	B (GPa)	β (GPa^{-1})	B'
CrAs	5,66	181,69	64,53	0,02	3,13
MnAs	5,72	187,16	45,98	0,22	1,76
La comparaison théorique					
CrAs	5.67 [5]		62.91 [9]		3,42 [7]
CrAs	5,659 [8]		71 [8]		
MnAs	5,53 [8]		47,6 [8]		

Tab. III. 1: Valeurs des grandeurs obtenues à l'état d'équilibre : paramètre de maille a_0, volume V_0, module de compression B, son inverse β et sa dérivé B'.

On remarque que les valeurs obtenues des paramètres structurales des composés XAs (X = Mn, Cr) sont comparable avec les résultats des références [5, 7-9], et aussi on note que le module de compression B de CrAs est supérieur à celle du MnAs, donc le composé CrAs est plus résistive au changement de volume que le composé MnAs.

Parmi les effets les plus évidents de la pression appliquée sur le matériau est l'augmentation ou la diminution de son volume (dilatation ou compressions). Par conséquent, nous avons calculé les variations induites par le changement de pression sur les paramètres structuraux des composés XAs (X=Cr, Mn). La pression varie dans un intervalle allant de -8.5 à 30 GPa. Pour chaque pression une optimisation complète des paramètres structuraux a été réalisée. La variation du paramètre de maille et du volume de la cellule conventionnelle sont représenté en fonction de la pression hydrostatique dans la Fig. III. 3, dans lequel les points carrés et sphériques représentent les valeurs obtenues aux déférentes pressions des matériaux CrAs et MnAs respectivement, les lignes dessiner en rouge représentent des ajustements par un polynôme d'ordre 5.

$$y = B_0 + B_1x^1 + B_2x^2 + B_3x^3 + B_4x^4 + B_5x^5 \qquad \text{III.5}$$

Avec :

y : le paramètre ou le volume de maille.

B_0 : la valeur à pression nulle.

$B_i (i = 1, 2, ..., 5)$: les paramètres du polynôme.

x : le variable (la pression).

Un effet de compressibilité est remarqué dans les courbes de la Fig. III. 3, ce qui explique la diminution du paramètre de maille et volume quand la pression augmente de -8.5 à 30 GPa.

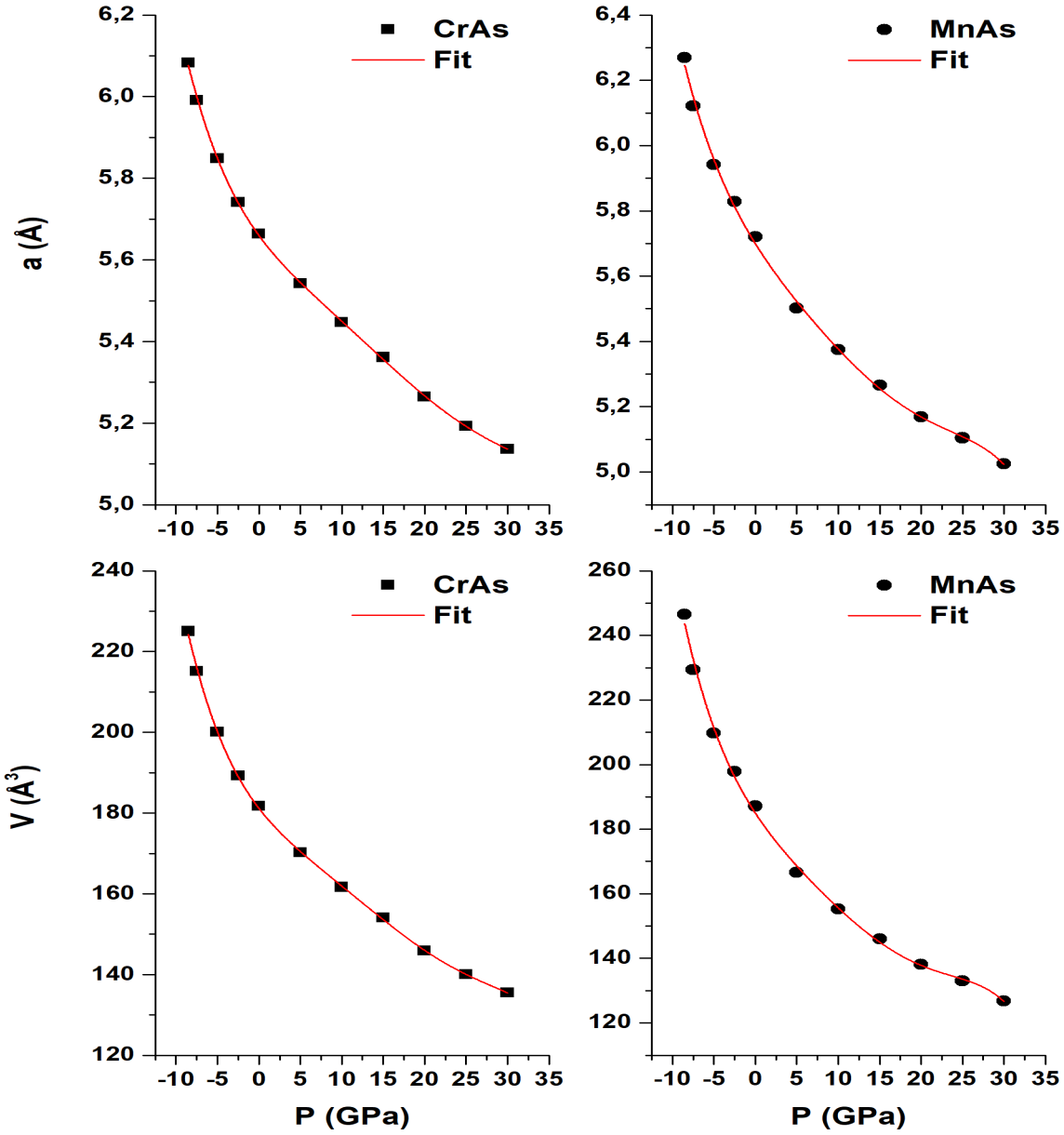


Fig. III. 3: Effet de pression sur a et V de la cellule conventionnelle.

III.4 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques sont expliquées à travers la densité d'état et les structures des bandes suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (ZB). Cette dernière est définie par la maille de Wigner Sitz (la maille primitive) dans l'espace réciproque et elle est montré dans la Fig. III. 4.

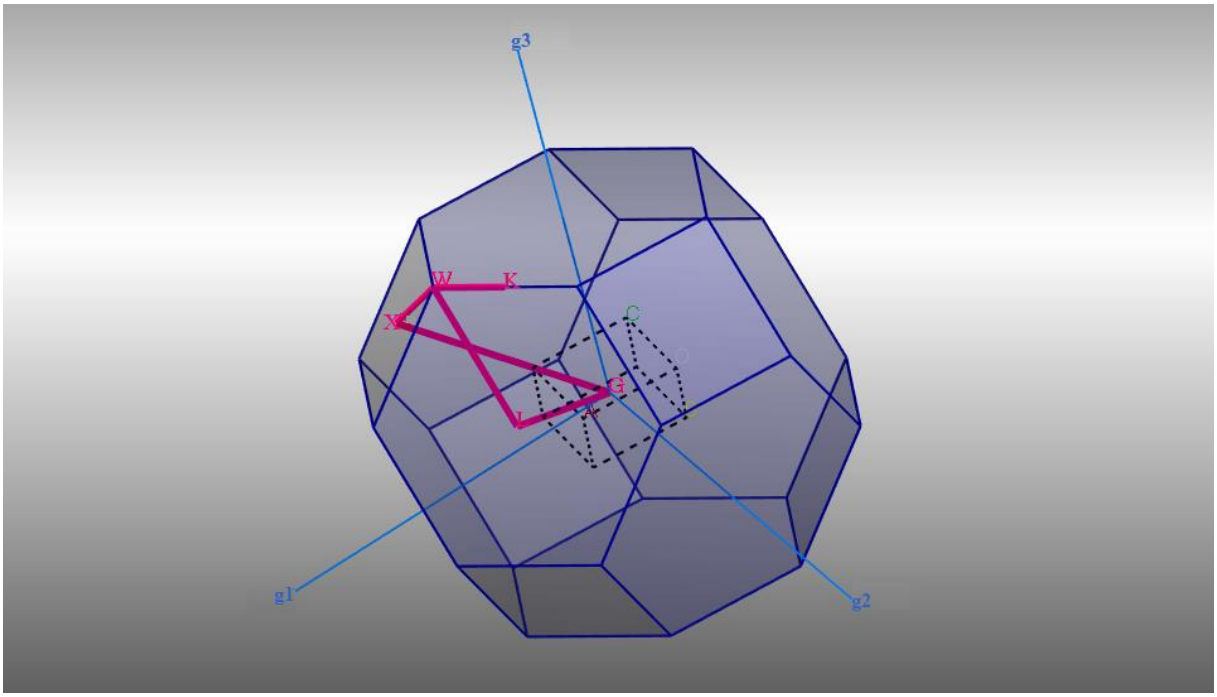


Fig. III. 4: Première zone de Brillouin des composés XAs.

III.4.1 Structure de bandes

La structure de bandes montre l'existence de bandes d'énergies permises, séparées par une bande interdite dans le cas des semi-conducteurs, c'est-à-dire, un gap énergétique. Ce dernier est défini par *la différence d'énergie entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction.* Il est possible de déterminer la nature d'un matériau (isolant, semi-conducteur ou un métal) à partir les diagrammes de bandes d'énergies.

Dans ce qui suit nous allons présenter les structures de bandes électroniques des composés CrAs et MnAs dans la phase zinc blende et pour les deux états de spin majoritaires (spin up) et minoritaires (spin down) à trois pressions différentes : -8.5 ; 0 et 30 GPa.

a) <u>Dans le cas de CrAs</u>

La Fig. III. 5 représente la structure des bandes du composé CrAs à -8.5 ; 0 et 30 GPa :

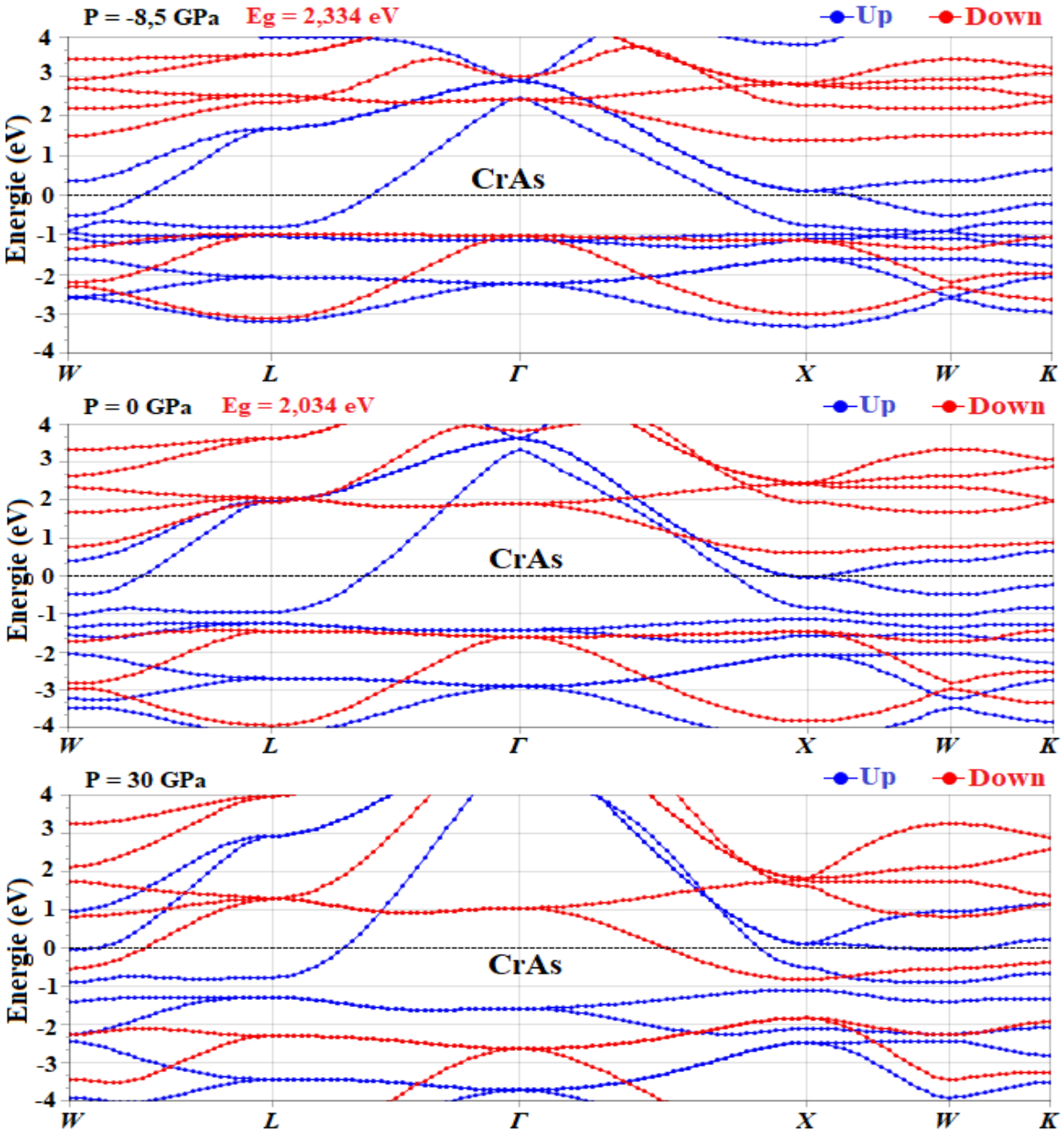


Fig. III. 5: Les structures des bandes du composé CrAs à -8.5, 0 et 30 GPa.

On remarque que dans les deux pressions -8.5 GPa et 0 GPa, la structure des bandes du spin minoritaire (spin-down) montre la présence d'un gap énergétique, ce qui assure l'existence d'un caractère semi-conducteur pour cette orientation de spin. Tandis que, les spins majoritaires (spin-up) montre un dépassement apparait d'en haut de la bande de valence, c'est-à-dire, le niveau de Fermi (E_F) intercepte la bande de valence, ceci confirme la présence d'un caractère métallique. D'autre part, pour la pression de 30 GPa, la structure de bandes

montre un chevauchement des bandes de valence et de conduction dans les deux directions de spins (up et down). Cela signifier que le les états de spin majoritaires (spin up) et minoritaire (spin down), présentent un comportement métallique.

Les valeurs calculées d'énergie de gap E_g (eV) et sa nature, la polarisation en spin P(%) et le type (métal ou demi-métal) du composé CrAs en fonction de la pression, de -8,5 à 30 GPa, sont illustrés dans le Tab. III. 2.

	CrAs					
P (GPa)	**Spin Up**	**Spin Down**			**CrAs**	
	Type	**Type**	**Eg (eV)**	**Nature_Eg**	**Type**	**P (%)**
-8,5	métal	SC	2,334	L-X	demi-métal	/
-7,5	métal	SC	2,282	L-X	demi-métal	99,978
-5	métal	SC	2,182	L-X	demi-métal	99,977
-2,5	métal	SC	2,110	L-X	demi-métal	99,976
0	métal	SC	2,034	K-X	demi-métal	99,920
5	métal	SC	1,895	K-X	demi-métal	95,631
10	métal	SC	1,775	K-X	demi-métal	95,605
15	métal	métal	/	/	métal	46,320
20	métal	métal	/	/	métal	16,640
25	métal	métal	/	/	métal	11,260
30	métal	métal	/	/	métal	3,311

Tab. III. 2: Les valeurs calculées du gap E_g (eV), la polarisation en spin P(%) et le type du composé CrAs en fonction de la pression.

Donc, dans la gamme de pression de -8.5 jusqu'à 10 GPa, le composé CrAs possède un comportement demi-métallique (half-metal) caractérisé par un gap énergétique indirecte ($E_g \approx 2$ eV) dans les directions (L-X) et (K-X). Tandis que, dans l'intervalle de 15 jusqu'à 30 GPa, il possède un comportement métallique. Notons que la polarisation en spin P(%) sera discutée dans la **sous-section III.5.3**.

b) <u>Dans le cas de MnAs</u>

Le matériau MnAs présente presque les mêmes caractères que le composé CrAs qui sont confirmés par les structures de bandes du composé MnAs, illustrées dans la Fig. III. 6.

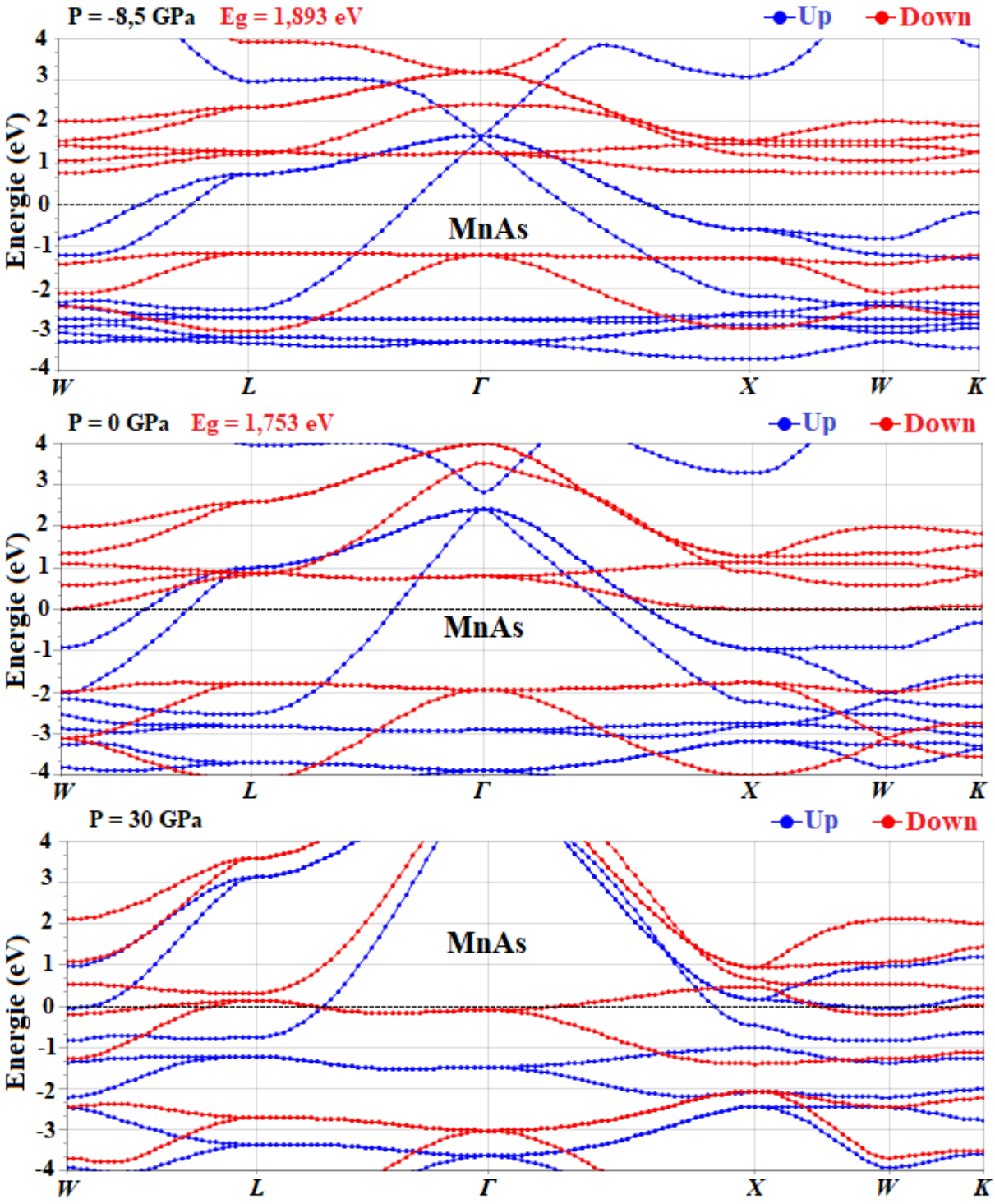


Fig. III. 6: Les structures de bandes du composé MnAs à -8.5, 0, 30 GPa.

Nous observons que les structures de bandes obtenus à -8.5 et 0 GPa présentent un comportement demi métallique s'accompagne avec un gap énergétique indirecte ($E_g \approx 2$ eV) dans les directions (*L*-*W*) et (*K*-*W*). Les résultats obtenus pour l'énergie du gap (E_g) et sa

nature sont illustrés dans le Tab. III. 3. Le matériau possède un comportement métallique à 30 GPa, cela est dû au chevauchement des bandes autour du niveau de Fermi.

	MnAs					
P (Gpa)	**Spin Up**	**Spin Down**			**MnAs**	
	Type	**Type**	**Eg (eV)**	**Nature_Eg**	**Type**	**P (%)**
-8,5	métal	SC	1,893	L-W	demi-métal	/
-7,5	métal	SC	1,887	L-W	demi-métal	99,997
-5	métal	SC	1,856	L-W	demi-métal	96,541
-2,5	métal	SC	1,808	K-W	demi-métal	95,493
0	métal	SC	1,753	K-W	demi-métal	92,459
5	métal	métal	/	/	métal	-8,104
10	métal	métal	/	/	métal	-14,463
15	métal	métal	/	/	métal	-30,031
20	métal	métal	/	/	métal	-42,857
25	métal	métal	/	/	métal	-46,862
30	métal	métal	/	/	métal	-55,668

Tab. III. 3: Les valeurs calculées d'énergie du gap E_g (eV), la polarisation P (%) et le type du composé MnAs en fonction de la pression.

Si on fait une comparaison entre les deux composés, le CrAs possède un comportement demi métallique dans un intervalle relativement plus large que celle de MnAs. Les résultats trouvés sont en bon accord avec la littérature [4, 5].

III.4.2 Effet de pression sur le gap énergétique

L'effet de la pression hydrostatique sur le gap énergétique des composés CrAs et MnAs est illustré dans la Fig. III.7. Les deux composés présentent un comportement demi métallique qui est affecté par le changement de pression. L'augmentation de pression conduit à une diminution du gap énergétique jusqu'à qu'il s'annule, cela signifie la disparition du comportement demi métallique qui est changé vers le comportement métallique. Ce changement est plus rapide dans le composé MnAs que dans le composé CrAs.

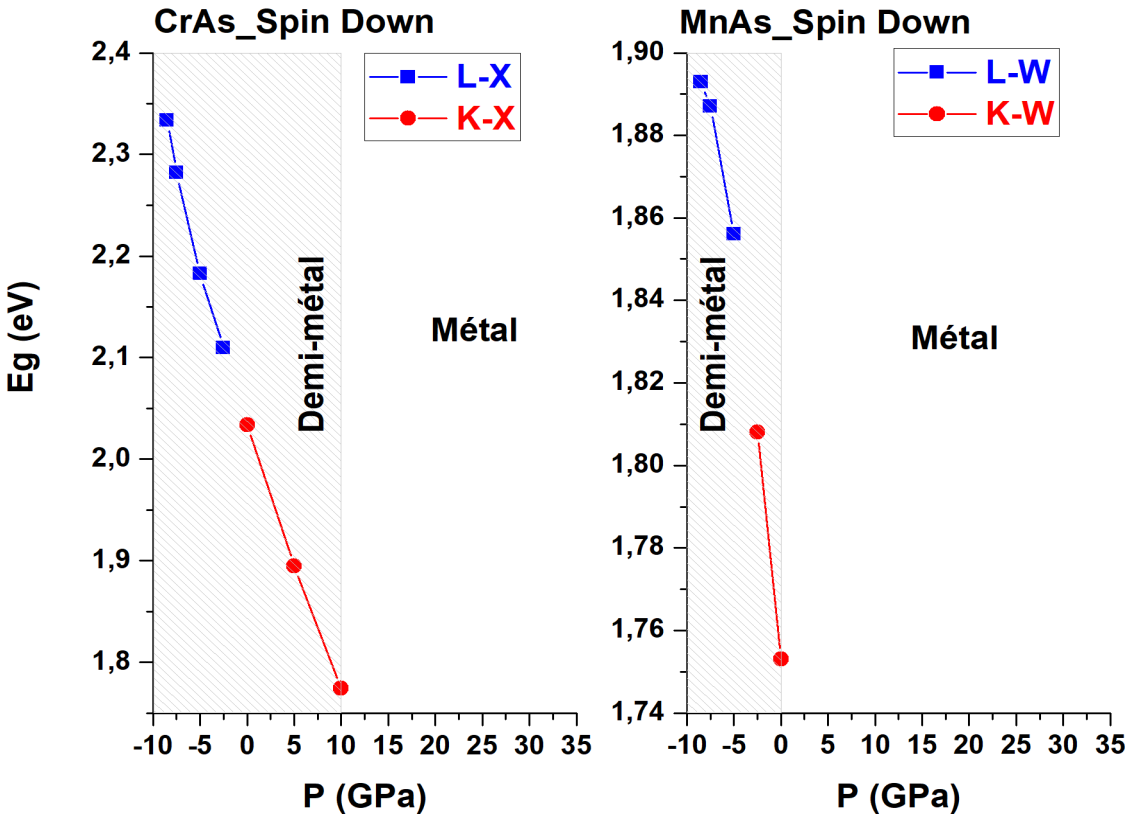


Fig. III. 7: Effet de la pression sur la bande interdite.

III.4.3 Densités d'états TDOS et PDOS

D'un point de vue théorique, la densité d'états contribue à l'explication d'un certain nombre de phénomènes physiques comme par exemple l'énergie électronique totale du solide, la position du niveau de Fermi. Ces phénomènes demandent des calculs détaillés de la densité d'états électroniques. Nous avons calculé et analysé les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) des composés CrAs et MnAs qui sont représentés respectivement dans Fig. III. 8 et Fig. III. 9. Les diagrammes de TDOS et PDOS de XAs (X=Cr, Mn) sont calculés à 0 GPa et effectués en utilisant un échantillonnage de 30 ×30×30 k-points dans la première zone de Brillouin. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

a) <u>Dans le cas de CrAs</u>

Les densités d'états TDOS et PDOS de CrAs sont affichées dans l'intervalle d'énergie [-80 ; 10] eV dans la Fig. III. 8. On peut distinguer cinq régions : quatre régions de la bande de valence et la cinquième celle de la bande de conduction. La première partie de la bande de valence située dans l'intervalle [-74 ; -68] eV résulte principalement de la faible contribution

des états 4*s* de l'élément Cr. La deuxième partie est pratiquement localisée entre -54 et -38 eV ; elle prend son origine des états *p* de Cr. La troisième partie placée dans l'intervalle [-12 ; -9.5] eV résulte de l'état 4*s* d'As. La partie située entre -5 et E_F (0 eV) provient principalement du mélange des orbitales 3*d* et 4*p* respectivement des atomes Cr et As. La dernière partie de la bande de conduction résulte essentiellement de la mixture entre les états 4*p*, 4*s* d'As et l'état 3*d* de Cr.

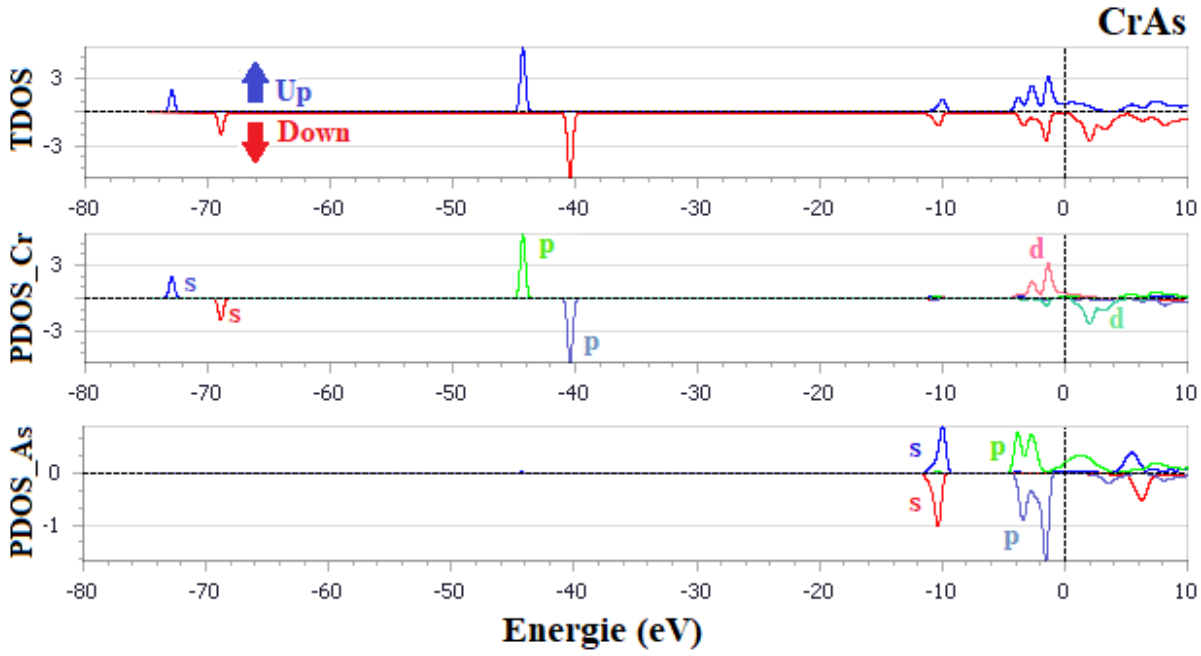


Fig. III. 8: Les densités d'états totale TDOS et partielles PDOS du composé CrAs.

b) <u>Dans le cas de MnAs</u>

Pour ce matériau les TDOS et PDOS sont affichées pour l'intervalle [-14 à 6] eV dans la Fig. III. 9. Dans le composé MnAs, la densité d'états totale est constituée de trois régions ; deux région de la bande de valence et une région de la bande de conduction.

La première partie de la bande de valence est dominée par une forte contribution de l'état 4*s* d'As avec une très faible contribution de l'état 4*s* de Mn dans l'intervalle [-11.9 à -9.7] eV. La deuxième partie est pratiquement localisée entre -5 eV et le niveau de Fermi E_F (0 eV), elle provient des états 3*d* de Mn et 4*p* d'As. La partie de la bande de conduction résulte d'un mélange entre les états 3*d* de Mn et 4(*s*, *p*) d'As.

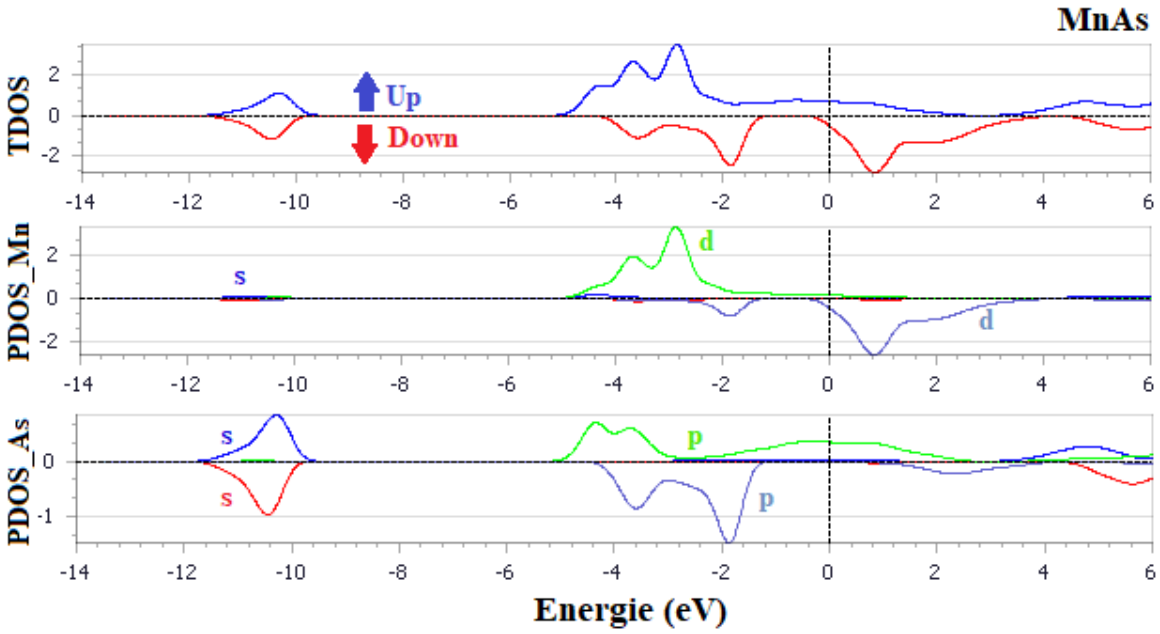


Fig. III. 9: Les densités d'états totale TDOS et partielles PDOS du composé MnAs.

Notez que, le gap énergétique crée dans les états de spin minoritaire (spin down) de ces matériaux XAs est provenu essentiellement de l'hybridation entre les états *p* d'atomes d'arsenic et les états *d* des éléments Chrome et Manganèse. Ceci donne le caractère demi métallique aux composés CrAs et MnAs.

III.5 Propriétés magnétiques

III.5.1 Rappel sur l'ordre magnétisme

Le magnétisme est le domaine de la physique où on étudie les propriétés magnétiques, dues aux moments magnétiques des particules qui constituent la matière. Dans le magnétisme des solides, les matériaux magnétiques se classent généralement en trois catégories [10] et sont illustrés sur la Fig. III. 10 :

- **Matériaux diamagnétiques**

Le comportement des moments magnétiques dans cette classe sous l'effet d'un champ magnétique appliqué est traduit par un mouvement supplémentaire des électrons. Ce dernier crée un moment magnétique induit, qui s'oppose au champ appliqué. Cependant, le moment magnétique induit est très faible, et n'est mesuré que pour certaines substances comme les gaz rares monoatomiques.

- **Matériaux paramagnétiques**

Les atomes possèdent des moments magnétiques permanents, orientés aléatoirement et donnant une aimantation nulle, qui est le moment magnétique par unité de volume. Dans ce

cas, lorsqu'on applique un champ magnétique, les moments s'orienteront suivant ce champ et il en résultera une aimantation non nulle.

❖ **Matériaux ferromagnétiques**

Dans ce type de corps ferromagnétique les moments magnétiques sont orientés parallèlement. Il existe alors une aimantation spontanée même en l'absence d'un champ magnétique appliqué. La plupart des corps ferromagnétiques sont des métaux tels que les métaux de transition (Co, Fe, Ni) et leurs alliages.

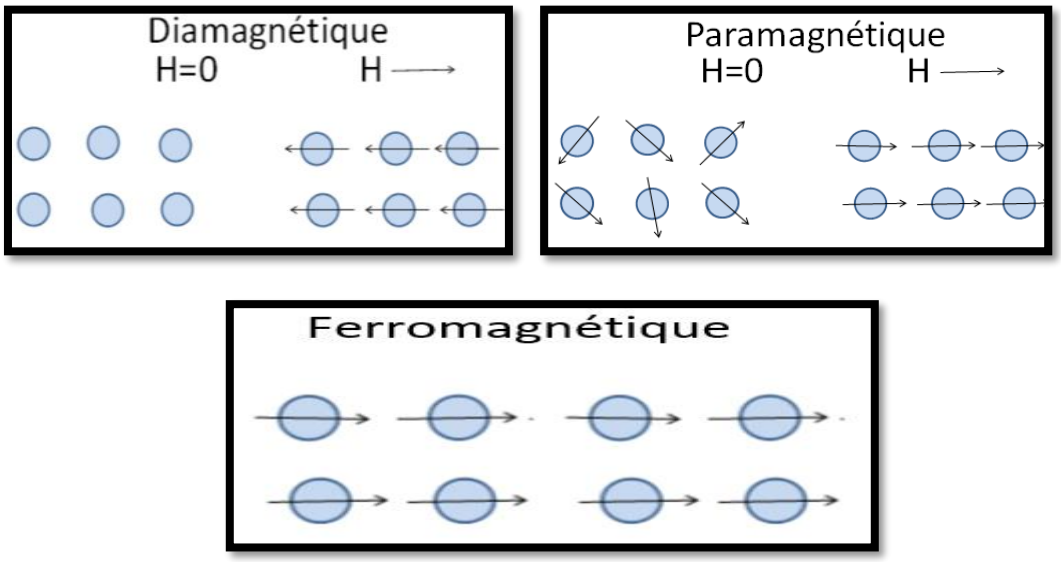


Fig. III. 10: Schéma montrant les différents arrangements magnétiques.

III.5.2 Moment magnétique

Le moment magnétique est une propriété importante à déterminer afin d'étudier des matériaux magnétiques. On peut définir le moment magnétique de spin en cas de matériaux demi-métalliques par la relation suivante :

$$m_{tot} = \left(N_{tot}\uparrow - N_{tot}\downarrow\right) \qquad \text{III.6}$$

Avec $N_{tot}\uparrow et\ N_{tot}\downarrow$ représentent respectivement le nombre d'occupation total des orbitales des spins majoritaires et de spins minoritaires.

Le nombre d'électrons de valence par maille est déterminé par :

$Z_{tot} = \left(N_{tot}\uparrow + N_{tot}\downarrow\right)$

D'où : $N_{tot}\uparrow = \left(Z_{tot} - N_{tot}\downarrow\right)$

Le moment magnétique total multiplié par le magnéton de Bohr μ_B devient:

$$m_{tot} = \left(Z_{tot} - 2N_{tot} \downarrow\right)\mu_B \qquad \text{III.7}$$

La relation entre le moment magnétique total m_{tot} et le nombre d'électrons de valence Z_{tot} pour les composés XAs (X= Cr, Mn) est donnée par la règle de Slater et Pauling suivant cette expression :

$$m_{tot} = (Z_{tot} - 8)\mu_B \qquad \text{III.8}$$

Avec Z_{tot} = 11 et 12 électrons/maille primitive pour CrAs et MnAs respectivement.

Nous avons fait les calculs des moments magnétiques, total $m_{tot}(\mu_B)$ et partiels (m_{Cr}, m_{Mn} et m_{As}) (μ_B) des composés XAs (X=Cr, Mn) à partir de l'analyse des populations électroniques de Mulliken.

Les résultats de ces calculs sont représentés dans le Tab. III. 4. Les signes + et - des moments magnétiques indiquent respectivement les orientations des spins up et down. Les résultats montrent que les deux composés CrAs, MnAs possèdent un moment magnétique total entier égal à $3\mu_B$ et $4\mu_B$ successivement, donc le moment magnétique pour ces matériaux satisfait de façon claire la règle de Slater-Pauling et confirme le caractère demi-métallique ferromagnétique (HMF) [5, 11]. Les résultats obtenus sont en accord avec les résultats des références [12, 13, 14].

On peut dire que la forte contribution au m_{tot} vient principalement de l'orbitale d incomplet des atomes Cr et Mn par contre l'atome As a un moment négligeable. Les valeurs presque entières du moment magnétique $3\mu_B$ et $4\mu_B$ confirment les résultats obtenus des structures de bandes et de la densité d'états électroniques.

Concernant l'effet de la pression sur les moments magnétiques de CrAs et MnAs, voir Fig. III. 11, nous avons remarqué que son effet est négligeable dans les gammes de pression [-8.5 à 10] GPa pour le CrAs et [-8.5 à 0] GPa pour le MnAs. Ceci est notamment dû à la conservation du comportement demi métallique dans ces composés. Mais, après ces valeurs de pression, le moment magnétique devient un nombre non entier. Ceci est expliqué par la disparition de comportement demi métallique qui est remplacé par le caractère métallique.

(a)

P (GPa)	m_{Cr} (μ_B)	m_{As} (μ_B)	m_{tot} (CrAs) (μ_B)
-8,50	-4,14	1,14	-3,00
-7,50	-4,09	1,09	-3,00
-5,00	-4,02	1,02	-3,00
-2,50	-3,96	0,96	-3,00
0,00	3,92	-0,92	3,00
5,00	3,86	-0,86	3,00
10,00	3,82	-0,82	3,00
15,00	3,71	-0,78	2,93
20,00	3,35	-0,71	2,64
25,00	3,11	-0,65	2,46
30,00	-2,94	0,61	-2,33

(b)

P (GPa)	m_{Mn} (μ_B)	m_{As} (μ_B)	m_{tot} (MnAs) (μ_B)
-8,50	4,76	-0,76	4,00
-7,50	4,70	-0,70	4,00
-5,00	-4,62	0,62	-4,00
-2,50	-4,57	0,57	-4,00
0,00	-4,47	0,54	-3,93
5,00	3,90	-0,54	3,36
10,00	3,58	-0,50	3,08
15,00	3,18	-0,47	2,71
20,00	2,70	-0,43	2,27
25,00	2,42	-0,39	2,03
30,00	1,61	-0,29	1,32

Tab. III. 4: Valeurs calculées des moments magnétiques totales et partiels à différentes pressions des composés : (a) CrAs et (b) MnAs.

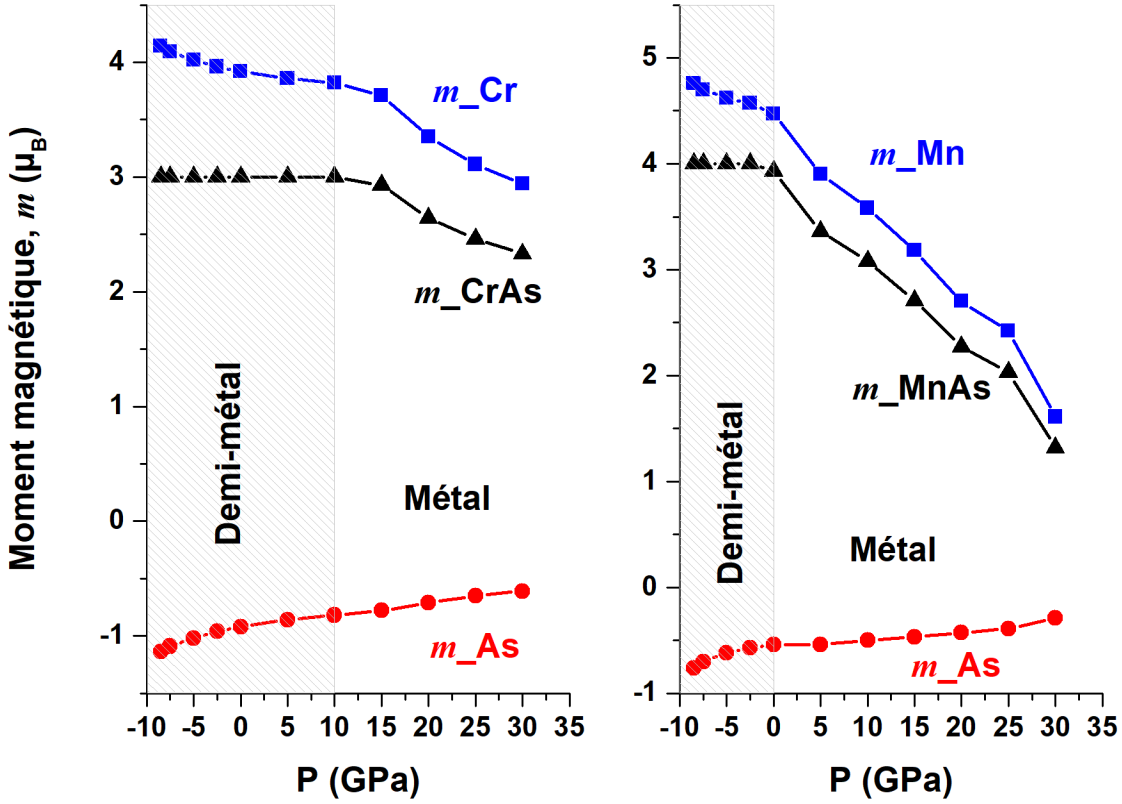


Fig. III. 11: Effet de la pression sur les moments magnétiques.

III.5.3 Polarisation en spin

La polarisation en spin P(%) est la mesure de l'asymétrie entre les deux états de spin majoritaires $N\uparrow(E_F)$ et minoritaires $N\downarrow(E_F)$ au niveau de Fermi (E_F). Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque l'un de deux orientations de spin ne contribue pas à la conduction [15]. Elle est donnée par la relation suivante :

$$P = \frac{N\uparrow(E_F) - N\downarrow(E_F)}{N\uparrow(E_F) + N\downarrow(E_F)} \times 100 \qquad \text{III.8}$$

La Fig. III. 12 représente l'effet de la pression hydrostatique sur la polarisation en spin, pour les deux matériaux CrAs et MnAs.

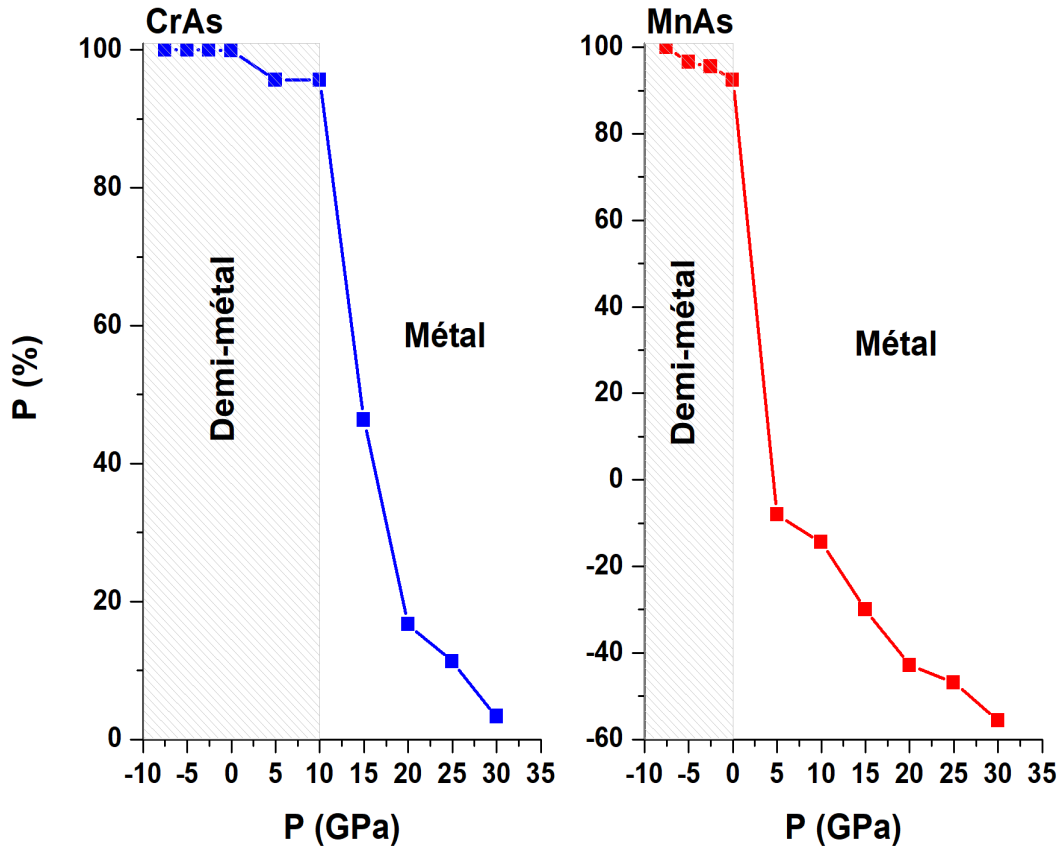


Fig. III. 12: Effet de la pression sur la polarisation en spin.

A partir des valeurs de la polarisation P (%), illustrées dans Tab. III. 2 et Tab. III. 3 et présentées dans la Fig. III. 12 pour les déférentes valeurs de pression.

On peut constater que la polarisation P (%) est autour de 100% dans la gamme des pressions [-8.5 à 10] GPa et [-8.5 ; 0] GPa respectivement pour les composés CrAs et MnAs, ce qui montre le comportement demi métallique. Mais à partir des valeurs de pression 10 GPa (0 GPa) pour CrAs (MnAs) jusqu'à 30GPa, la polarisation diminue brusquement. Ceci indique absolument que ces composés transforment aux métaux.

Bibliographie

[1] R. A. de Groot and F. M. Mueller, *New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets*, Phys. Rev. Lett., vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. 1983.

[2] G. Jaignash, G. Kalpana, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Departement of physics, anna University, Chennai 600 025, Tamil Nadu, India

[3] D. Vanderbilt, Phys. Rev**.** B 41, 7892 (1990).

[4] V. M. Kaganer, B. Jenichen, F. Schippan, W. Braun, L. Da¨weritz, and K. H. Ploog, Phys. Rev. Lett. **85**, 341 (2000).

[5] I. Galanakis and P. Mavropoulos, Physical. Review B 67, 104417 (2003).

[6] F. D. Murnaghan, *The Compressibility of Media under Extreme Pressures*, Proc N.A.S. 30, 244 (1944).

[7] F. Birch, *Finite Elastic Strain of Cubic Crystals*, Phys. Rev. 71, 809 (1947).

[8] H. Nowotny, and O. Arstad, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 38, 461 (1937).

[9] W. GHAZAL, *Propriétés structurales, électroniques, magnéto-optiques et stabilité structurale des semi-métaux magnétiques,* Thèse de doctorat, 2011.

[10] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod, Paris (1983).

[11] H. Akinaga, T. Manago, M. Shirai, *Material design of half metallic zinc-blende CrAs and the synthesis by molecular-beam epitaxy*, Japanese Journal of Applied Physics, 39 (11B) 1118, 2000.

[12] J. E. Pask, L. H. Yang, C. Y. Fong, W. E. Pickett, and S. Dag, *Six low-strain zinc-blende half metals: An ab initio investigation, Phys. Rev. B*, 67 :224420, Jun 2003.

[13] Y. J. Zhao, W. T. Geng, A. J. Freeman, and B. Delley, *Phys. Rev. B*, 65 :113202, 2002.

[14] S. Sanvito and N. A. Hill. *Ground state of half-metallic zinc-blende MnAs*. *Phys. Rev. B*, 62 :15553–15560, Dec 2000.

[15] H. C. Kandpal, and G. H. Fecher, and C. Felser, *Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds*, Journal of Physics D : Applied Physics, 40, 6, 1507, 2007, IOP Publishing.

Conclusion générale

B. Conclusion générale

Dans ce mémoire de master en physique des matériaux, nous avons réalisés une étude de premier principe des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés *X*As (*X* = Ca, Sr) dans la phase zinc blende sous l'effet de la pression hydrostatique, variant de -8.5 à 30 GPa, grâce au code CASTEP. L'effet d'échange-corrélation a été traité au moyen de l'approximation GGA-PBE en tenant compte les deux états de spin (up et down). Nos résultats essentiels de ce travail sont résumés comme suit :

Pour les propriétés structurales : les valeurs du paramètre de maille a et de volume *V* à l'état d'équilibre sont en très bon accord avec la littérature. D'autre part, les valeurs du module de compression *B* montrent que le composé CrAs est plus résistive au changement de volume que le composé MnAs.

En ce qui concerne les propriétés électroniques : l'analyse des structures des bandes obtenues pour les deux matériaux montrent bien le comportement demi métallique ferromagnétique pour certaines valeurs de pression. Les spins majoritaires (up) montrent un comportement métallique alors que les spins minoritaires (down) présentent un gap énergétique indirect. Les résultats de TDOS et PDOS montrent que le gap énergétique crée dans les états des spins minoritaires (spin down) provient essentiellement de l'hybridation entre l'état *p* de l'atome As et les états *d* de l'atome Cr ou Mn. La demi métallicité dans ces matériaux est disparu à partir des pressions supérieures à 10 GPa pour le composé CrAs et 0 GPa pour le composé MnAs.

Pour les propriétés magnétiques : nous avons trouvé que la forte contribution au moment magnétique total m_{tot} vient principalement de l'orbitale *d* incomplet des atomes Cr et Mn. Les moments magnétiques totales des composés CrAs et MnAs sont typiquement des entiers et égales respectivement à $3\mu_B$ et à $4\mu_B$. La polarisation en spin *P (%)* est autour de 100% dans la gamme de pression [-8.5 à 10] GPa pour le composé CrAs et dans l'intervalle [-8.5 à 0] GPa pour le composé MnAs.