

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHESCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ IBN-KHALDOUN DE TIARET

FACULTÉ DES SCIENCES DE LA MATIERES

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

Mémoire

Préparé par :

Melle. BEKKAR Hadjer

Pour obtenir le diplôme

Master

Spécialité : Nano Physique

THÈME

Etude des Propriétés Structurales, électroniques, Magnétiques, élastiques pour La Demi Métalliques et La Ferromagnétiques du $Sr_{1-x}TM_xS$ (TM= Fe, Co) pour Application a la Spintronique.

Soutenu le : 26/06/2023

Devant le Jury :

Nom et prénoms :

Grade :

Qualité

Président

RIANE R

Professeur

Encadrant

HALIS Ladjel

MCB

Examineur

ADJADJ A

MCA

Année universitaire 2022/2023

Dédicace

Je tiens à dédier mon travail à mes parents, mon père Mohamed Yacine, qui m'a transmis son amour de l'apprentissage, et qui m'a soutenu tout au long de mes études. À ma merveilleuse mère Zahera qui m'a toujours poussé pour arriver au bout, et n'a jamais hésité à me donner tous ce qui est précieux.

A tous ceux qui sont proches de mon cœur, et je veux continuer à la chérir chaque jour.

A ma tante Malika qui m'a aidé tous au long de mon parcours universitaire.

A ma tante Bakhta qui m'encourage à avancer dans ma vie.

Et bien sûr, à mes frères et mes sœurs, Nour, Abd el mouaid, Rahil ,Haroun et la petite Bouchera qui ont toujours été là pour moi, je vous aime tous.

Sans oublier mon chère oncle Mohamed, sa femme et ses enfants Alaa, Meriem, Abd Rahman, et Tayeb et mon oncle khaled et ses enfants je suis chanceuse de vous avoir dans ma vie.

A ma grand-mère Fatma, mon grand-père Mohamed, et à l'âme de ma grand-mère Nouara.

A mes plus chères amies.

Remerciements

Je souhaite exprimer ma gratitude envers Allah, tout-puissant pour m'avoir donné la force et la détermination pour réussir ce travail.

Je voudrais remercier mon directeur Dr.Halis Ladjel pour m'avoir aidé à travers le processus de rédaction de mon mémoire. Aussi pour ses précieux conseils et pour les connaissances scientifiques qu'il n'a jamais cessé de me les prodiguer.

Je tiens à saluer les membres du jury, qui ont pris le temps pour évaluer ce travail.

Enfin, Mes plus vifs remerciements vont à mes parents, ma tante Malika qui ont participé à mon succès en me donnant confiance en moi.

MERCI

Liste des figures

Figure I.1 : Principe de la spintronique.....	6
Figure I.2 : paramagnétisme, (a) Réseau de spins ; (b) Loi de Curie.....	9
Figure I.3 : diamagnétisme, (a) Variation thermique de la susceptibilité ; (b) L'aimantation en fonction du champ magnétique externe.....	10
Figure I.4: ferromagnétisme, (a) Réseau de spins ; (b) Variation thermique de l'aimantation et de l'inverse de la susceptibilité.....	11
Figure I.5 : Courbe de première aimantation (en traits pleins), Cycle d'Hystérésis (traits discontinus).....	12
Figure I.6 : antiferromagnétisme, (a)Réseau de spin.....	13
Figure I.7 : ferrimagnétisme, (a) Réseau de spins ;(b) Variation thermique de l'aimantation et de l'inverse de la susceptibilité.....	14
Figure II.1 : Couplage antiferromagnétique des deux couches (Fe et Cr d'épaisseur d).....	18
Figure II.2 : variation de la résistivité électrique en fonction d'un champ magnétique.....	18
Figure II.3.a : mécanisme de conduction dans une structure multicouches périodique, et circuit équivalent en configuration magnétique antiparallèle.....	19
Figure II.3.b : Mécanisme de conduction dans une structure multicouche périodique, et circuit équivalent en configuration magnétique parallèle.....	20
Figure II.4: Schéma d'une MRAM construite à partir des JTM connectées à un réseau de lignes conductrices appelées « bit » line et « word » line.....	22

Figure II.5 : représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi métallique(C).....	23
Figure II.6 : diagramme expliquant l'origine de la magnétorésistance dans le cas d'un matériau ferromagnétique et dans le cas d'un demi-métal et pour des électrodes demi-métallique.....	25
Figure III.1 : Le processus de la nième itération dans le cycle Auto-Cohérent.	40
Figure III.2 Les principales implémentations de la DFT.....	47
Figure III .3 Partition de l'espace selon la méthode APW en zone Muffin-Tin et en zone interstitielle.....	50
Figure III.4 Les fenêtres d'énergie multiples.....	57
Figure IV.1 : La structure cristallographique rocksalt (B1) de composé SrS....	71
Figure IV.2.1 Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $Sr_{0.75}Fe_{0.25}S$ calculée par l'approximation GGA-WC.....	74
Figure IV.2.2 Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $Sr_{0.75}Co_{0.25}S$ calculée par l'approximation GGA-WC.....	74
Figure IV.3.1 – Structures de bandes du composé $Sr_{0.75}Fe_{0.25}S$ obtenues en utilisant GGA-WC et TBmBJ-WC. Le niveau de Fermi est situé au zéro.....	77
Figure IV.3.2 : Structures de bandes du composé $Sr_{0.75}Co_{0.25}S$ obtenues en utilisant GGA-WC et TBmBJ-WC. Le niveau de Fermi est situé au zéro.....	78
Figure IV.4.1 : Densité d'états électronique totales (TDOS) en spin polarisé dans les supercellules pour : $Sr_{0.75}Fe_{0.25}S$	83
Figure IV.4.2 : Densité d'états électronique partielles (PDOS) en spin polarisé dans les supercellules pour : $Sr_{0.75}Fe_{0.25}S$	83

Figure IV.5.1 : Densité d'états électronique totales (TDOS) en spin polarisé dans les supercellules pour : $\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$	84
Figure IV.5.2 : Densité d'états électronique partielles (PDOS) en spin polarisé dans les supercellules pour : $\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$	84
Figure IV.6 Ion de métal de transition TM^{2+} dans un site octaédrique ($\text{TM}^{2+} = \text{Fe}^{2+}$ et Co^{2+}).....	87
Figure IV.7 : Ions Fe^{2+} et Co^{2+} libres et dans un champ octaédrique.....	89
Figure.III.8 : (à droite) Coordonnées sphériques et vecteurs normaux dans l'espace Euclidien \mathbb{E}^3 et (à gauche) sphère résultante (globulaire avec isotropie).....	96
Figure. IV.9: Représentation 3D de la surface de dépendance directionnelle de module de compression (B.a, B.b) respectivement pour les DMS $\text{Sr}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ ($\text{TM} = \text{Fe}, \text{Co}$).....	97
Figure. IV.10 : Représentation 3D de la surface de dépendance directionnelle de module de Young (E-a, E-b) respectivement pour les DMS ($\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$).....	98
Figure. IV.11 : Représentation 3D de la surface de dépendance directionnelle du module de cisaillement (G) respectivement pour les DMS ($\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$).....	99
Figure. IV.12: La variation directionnelle du coefficient de Poisson pour les DMS ($\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$).....	100

Liste des tableaux

Tableau IV.1.1 : Paramètre de réseau a_0 (Å), module de compressibilité B (GPa) et sa première dérivée B' du SrS à l'équilibre.....	72
Tableau IV.1.2 : Paramètre de réseau a_0 (Å), module de compressibilité B(GPa) et sa première dérivée B' à l'équilibre des composés $Sr_{1-x}TM_xS$ avec la concentration $x = 0.25$ de Fe et Co.....	74
Tableau IV.2 : Les gaps demi-métallique ferromagnétiques E_{HMF} (eV) et les gaps demi-métallique G_{HM} (eV) pour les composés $Sr_{1-x}TM_xS$ (TM=Fe et Co) aux concentrations $x = 0.25$	80
Tableau IV.3 : Moment magnétique total et local (en magnéton de Bohr μ_B) à l'intérieur des sphères de muffin tin et dans les sites interstitiels des composés $Sr_{1-x}TM_xS$ (TM=Fe et Co) pour la concentration $x = 0.25$	87
Tableau. IV.4: Constantes élastiques et divers propriétés mécaniques calculées pour Les DMS $Sr_{1-x}TM_xS$ (TM= Fe, Co).....	92

LISTE DES ABREVIATIONS

- DFT** : Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory).
- GGA** : Approximation du gradient généralisée (Generalized gradient approximation).
- FP-LAPW** : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane waves).
- E_f** : Niveau de Fermi (Fermi level).
- HMF**: Demi métallique Ferromagnétique (Ferromagnetic Half métalic).
- SCF** : Auto-Cohérente (Self-Consistent Field).
- LDA**: Approximation de la Densité Locale (Local Density Approximation).
- GGA-PBE**: Approximation du Gradient Généralisé de Perdew , Burk et Ernzerhof.
- TB-mBJ** : Potentiel de Tran et Blaha et Becke Johnson modifié (Tran-Blaha modified Becke Johnson Potentiel).
- APW** : Ondes Planes Augmentées (Augmented Plane Wave).
- EXC** : Energie d'échange-corrélation (Exchange-Correlation energy).
- LAPW** : Ondes Planes Augmentées Linéarisées (Linearized Augmented Plane wave).
- LAPW+LO** : Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales Locales (Linearized Augmented Plane Wave +Local Orbitals).
- SB** : Structures des Bandes (Band Structures).
- DOS** : Densités des Etats (Density Of States DOS).
- TDOS/PDOS**: Densité d'états totale / partielle (Total / Partial density of states).
- DMS**: semi conducteur magnétique dilué

Table des matières

Liste des figures.....	I
Liste des tableaux.....	IV
Liste des abréviations.....	V
Table des matières.....	VI
Introduction générale.....	1
Référence bibliographique.....	3

Chapitre 1

Généralité sur le magnétisme et la spintronique

I. Généralité sur le magnétisme

I.1 Introduction sur le magnétisme.....	4
I.2 Moment magnétique.....	4
I.3 Généralités sur les métaux de transition et classification des Matériaux magnétique.....	6
I.3.a Les matériaux paramagnétiques.....	8
I.3.b Les matériaux diamagnétiques.....	9
I.3.c Les matériaux ferromagnétiques.....	10
I.3.c.1 définition	10
I.3.c.2 Cycle d'hystérésis et les propriétés magnétiques.....	11
I.3.d Les matériaux antiferromagnétiques.....	13
I.3.e Les matériaux ferrimagnétiques.....	13

II .Généralité sur la spintronique

II.1 L'électronique de spin (spintronique).....	14
II.1.1 Introduction.....	14
II.1.2 Définition de spin.....	15
II.1.3 Principe de la spintronique.....	16
II.1.4 La magnétorésistance géante (GMR).....	17
II.1.5 La magnétorésistance tunnel (TMR).....	21
II.2.1 Les matériaux demi-métallique ferromagnétiques dans la spintronique...	22
II.2.2 L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin.....	24
Références bibliographiques.....	26

Chapitre 2

La Théorie de la Fonctionnelle de la

Densité

III.1 Introduction.....	28
III.2 L'équation de Schrödinger pour les systèmes à plusieurs corps.....	28
III.3 L'approximation de Born-Oppenheimer.....	31
III.4 Les approximations de Hartree et de Hartree-Fock.....	32

III.5 La théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	34
III.5.1 Introduction.....	34
III.5.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	35
III.5.2.a 1 ^{ère} théorème de Hohenberg et Kohn.....	35
III.5.2.b 2 ^{ème} théorème de Hohenberg et Kohn.....	35
III.5.3 La méthode de Kohn et Sham.....	38
III.5.4 Le traitement du terme d'échange et de corrélation.....	41
III .5.4.1 L'approximation de la densité locale (LDA).....	41
III.5.4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	43
III.5.5 La résolution des équations de Kohn et Sham	44
III.6 L'implémentation de la DFT.....	46
III.7 Les méthodes de calcul.....	48
III.7.1 Introduction.....	48
III.7.2 La methode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)....	49
III.7.2.1 Méthode APW (Augmented plane wave).....	50
III.7.2.2 La méthode LAPW (Linearzed augmented plane wave).....	53
III.7.2.3 L'amélioration de la méthode LAPW.....	56
III.7.2.3.a Les fenêtres d'énergie multiple.....	56
III.7.2.3.b Développement des orbitales locales.....	57
III.7.2.3.b.1 Méthode LAPW plus les orbitales locale (LAPW=LO).....	57

III.7.2.3.b.2 La méthode APW+ LO.....	58
III.8 Code de calcul WIEN2K.....	59
III.8.1 Initialisation.....	60
III.8.2 calcul Auto-Cohérent.....	61
III.8.3 Détermination des propriétés.....	62
Références bibliographiques.....	63

Chapitre 3

Résultats et discussions

IV.1. Introduction.....	68
IV.2 Étude des semi-conducteurs magnétiques dilués $Sr_{1-x}Fe_xS$ et $Sr_{1-x}Co_xS$	69
IV.2.1 Détails de calcul.....	69
IV.2.2 Propriétés structurales.....	71
IV.2.3 Propriétés électroniques.....	75
IV.2.3.1 Structure de bandes d'énergie.....	75
IV.2.3.2 Densités d'états électroniques (DOS).....	81
IV.2.4 Propriétés magnétiques.....	86
IV.2.4.1 Moments magnétiques.....	86
IV.2.5 Propriétés élastiques et stabilité mécanique.....	89
IV.2.6 Anisotropie élastique	93
Références bibliographiques.....	101
Conclusion générale.....	105

Résumé.....	108
Abstract.....	109
ملخص.....	110

Introduction générale

Introduction générale

Le magnétisme s'implante aujourd'hui dans tous les domaines Technologiques et s'invite dans la vie de tous les jours ou les phénomènes magnétiques sont trouvées à toutes les échelles de dimension, depuis les particules élémentaires jusqu'aux amas des galaxies.

Du fait de leur nombreuses applications technologiques, les matériaux magnétiques ont une importance économique exceptionnelle au niveau mondiale , les recherches des entreprises effectuées ces dernières années et activement poursuivies aujourd'hui dans les laboratoires des pays industrialisés ont permis de réaliser la synthèse de nouveaux matériaux magnétiques aux performances toujours plus élevées .

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques ou chimiques spécifiques et un enjeu majeur de l'industrie actuelle, qui est basé sur une nouvelle branche de recherche en nanotechnologie qui est le spin de l'électron ou la spintronique qui est une caractéristique microscopique purement quantique, qui n'a pas d'équivalent à notre échelle. Mais on peut se représenter, de manière schématique, qui est définit comme une sorte de minuscule aimant qui peut s'orienter soit vers le haut (spin up↑), soit vers le bas (spin down↓).

L'électronique de spin ou la Spintronique est devenue incontournable dans le domaine du stockage de l'information, elle est née en 1988, année de la découverte de la magnétorésistance géante par les équipes d'Albert Fert en France et de Peter Grunberg en Allemagne, et pour laquelle le prix Nobel de physique 2007 a été attribué. [1,2]

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

L'une des applications électroniques de spin est l'utilisation des demi-métaux. Une des principales propriétés de ces matériaux est la « demi-métallicité », c'est-à-dire, les électrons de conduction qui sont 100% polarisés en spin en raison d'un écart au niveau de Fermi.

□ Le premier chapitre de ce mémoire traite des généralités sur le magnétisme et la spintronique. Il étudie les métaux de transition et la classification des matériaux magnétiques, comme il explique le principe de la spintronique puis il se concentre sur les DMF dans la spintronique et explique leur intérêt.

□ Le deuxième chapitre se concentre sur les méthodes de calcul utilisées dans cette étude. Nous abordons les fondements théoriques de l'équation de Schrödinger et les approximations nécessaires pour résoudre numériquement cette équation dans le contexte des systèmes complexes tels que les composés dilués $Sr_{1-x}TM_xS$. Nous introduisons également la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et son utilisation dans les simulations ab initio pour obtenir des informations précises sur les propriétés électroniques et structurales des matériaux.

□ Le troisième chapitre de notre mémoire présente les résultats de nos simulations et leurs discussions. Nous détaillons les différentes propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques du composé dilué $Sr_{1-x}TM_xS$ obtenues à partir de nos calculs. Finalement, notre mémoire sera achevée par une conclusion générale.

Référence bibliographique

- [1] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett 61, 2472 (1988).
- [2] G. Binash, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, Phys. Rev. B 39, 4828 (1989).

Chapitre 1

Généralité sur le magnétisme et la spintronique

I. Généralité sur le magnétisme

I.1 Introduction sur le magnétisme

Le magnétisme est un phénomène connu depuis l'antiquité, c'est un phénomène d'interaction à distance. Quand les Grecs, les Romains et les Chinois avaient remarqué que l'oxyde de fer (Fe) avait la faculté d'attirer les objets contenant du fer, Ils avaient constaté qu'un morceau de Fe mis en contact avec la magnétite acquérait la même propriété.

Au cours du XI^{ème} siècle, les Arabes utilisaient le magnétisme pour la navigation en mer avec la boussole.

En générale Le magnétisme est l'étude des aimants, objets capables de produire un champ magnétique et, par conséquent, des forces magnétiques. Cette partie est consacrée aux rappels de quelques propriétés de base de magnétisme.

I.2 Moment magnétique

Le moment magnétique atomique résulte des états quantiques de spin des électrons ainsi que leur mouvement orbital au tour du noyau. De ce fait, chaque électron possède deux moments différents : le moment magnétique orbitale et de spin :

*Le moment magnétique orbitale : $\vec{\mu}_L = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L}$

μ_B est le magnéton de Bohr, qu'il est obtenue lorsque l'électron possédant un spin 1/2, c'est-à-dire $S = \hbar/2$ et un facteur de Landé g , $\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24}$ A.m² et \hbar la constante de Planck réduite.

*Le vecteur de moment magnétique de spin : $\vec{\mu}_s = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S}$

En physique, le moment magnétique de spin représente le moment magnétique associé au spin d'une particule.

Au cours des années 1970 Albert Fert avait étudié le déplacement d'un courant d'électrons a deux directions de spin dans une conducteur (le cuivre par exemple), ou il a placé sur le trajet des électrons une très fine couche de matériau aimant (du fer par exemple) pour arrêter (ou ralentir) les électrons d'une certaine orientation du spin (**Figure I .1**) .Il avait montré que la résistance que rencontre un électron qui traverse une couche aimantée dépend de l'orientation de spin par rapport à celle de l'aimantation de la couche .On peut ranger en deux moitiés les électrons d'un courant électronique traversant une couche aimantée :ceux dont le spin et dans le même sens que l'aimantation de la couche ou spin antiparallèle. On observe ainsi deux courants électrique indépendants qui traversent la couche magnétique. Dans la pratique, quelle que soit l'orientation de la couche, statistiquement, 50%des spins électroniques sont bien orientés et ces électrons passent, 50% sont mal orientés et sont bloqués .Ainsi, la couche magnétique joue le rôle d'un filtre de spin, elle laisse passer principalement un seul type de porteur, par exemple ceux dont le spin et parallèle à son aimantation, et bloque majoritairement les autres. Autrement dit, on peut polariser en spin un courant en interposant sur son passage une fine couche magnétique.[1]

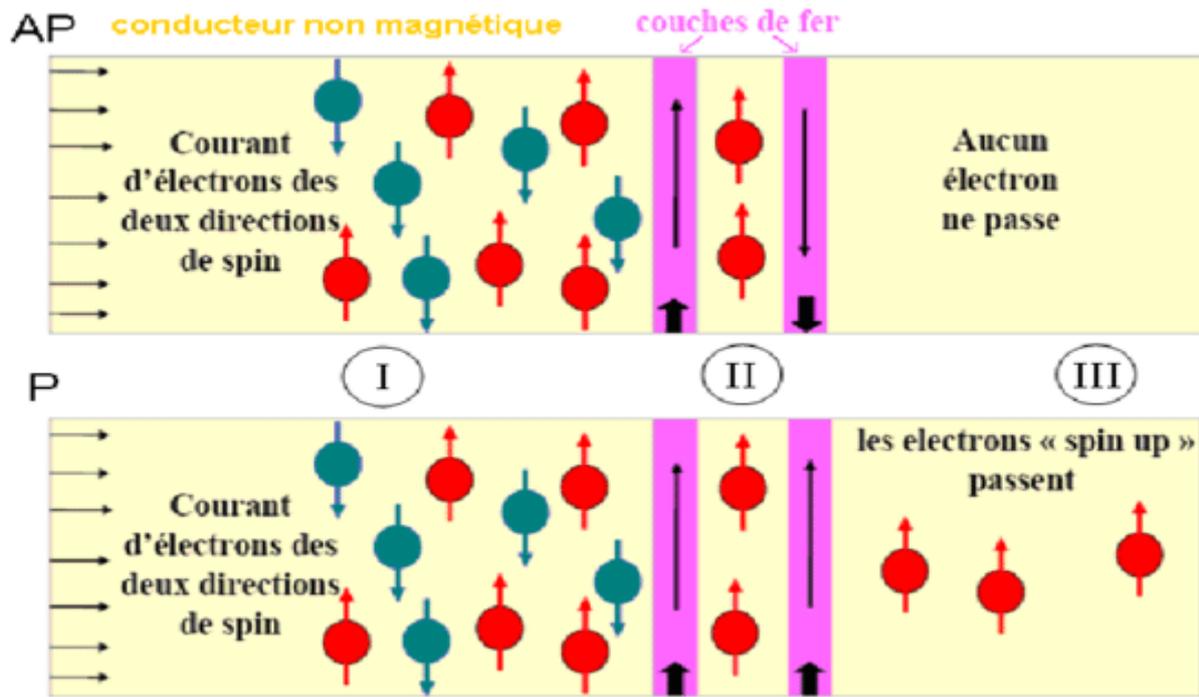


Figure I.1 : Principe de la spintronique

I.3 Généralités sur les métaux de transition et classification des Matériaux magnétique

Le Fer et le Cobalt sont tous les deux des métaux de transition de la première série du tableau périodique et de la famille IX de ce dernier, Ils sont connus par la présence de moment magnétique non nul qu'ils soient purs ou en alliage. Ils possèdent une aimantation spontanée en absence de champ magnétique. Le magnétisme de ces métaux est d'un intérêt fondamental et technologique car ils entrent dans la composition de la grande majorité des matériaux magnétiques utilisés dans la vie quotidienne.

Les propriétés magnétiques des matériaux résultent de leurs moments magnétiques atomiques provenant du spin et du moment cinétique de leurs électrons. Les matériaux magnétiques sont classés selon leur comportement magnétique en deux catégories : matériaux magnétiques non-coopératifs ou non-

ordonnés tel les diamagnétiques et les paramagnétiques [2,3] et les matériaux magnétiques coopératifs (magnétisme ordonné) comme les ferromagnétiques, les antiferromagnétiques et les ferrimagnétiques [2, 3].

Dans le magnétisme non coopératif, les interactions entre les atomes sont soit intrinsèquement faibles, soit faibles devant l'agitation thermique. Les matériaux qui relèvent de ces modèles n'ont pas d'aimantation spontanée et ne présentent donc pas d'ordre magnétique à longue distance (cas des matériaux paramagnétiques et diamagnétiques).

Autrement dit Lorsque les atomes s'assemblent leurs moments magnétiques interagissent plus ou moins entre eux à cause de la différence dans leurs structures électroniques et en plus de ça lorsque on applique un champ extérieur sur ces ensembles d'atomes ne répondent pas de même manière, la chose qui conduit en magnétisme à classer les matériaux magnétiques dans plusieurs types:

- Les matériaux paramagnétiques
- Les matériaux diamagnétiques
- Les matériaux ferromagnétiques
- Les matériaux antiferromagnétiques
- Les matériaux ferrimagnétiques

Pour un matériau soumis à un champ magnétique extérieur H , il apparait une induction magnétique B à l'intérieur du matériau, lié au champ magnétique H et à l'aimantation M de la façon suivant:

$$B = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}).$$

Où $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{Vs}{Am}$ est la perméabilité absolue du vide.

I.3.a Les matériaux paramagnétiques

Le paramagnétisme est présent lorsque les moments magnétiques permanents portés par des atomes existent et sont librement orientés c'est-à-dire sans interaction.

Les matériaux paramagnétiques sont ceux qui ont des dipôles atomiques permanents, sur lesquels on agit individuellement et alignés dans la direction d'un champ externe. Les matériaux diamagnétiques et paramagnétiques sont considérées comme non magnétiques car les magnétisations sont relativement faibles et ne persistent que lorsqu'un champ appliqué est présent. Si χ (susceptibilité magnétique) est positif, un matériau peut être paramagnétique (**Figure I.2**). Dans ce cas, le champ magnétique dans le matériau est renforcé par l'aimantation induite. Les matériaux paramagnétiques comprennent la plupart des éléments chimiques et certains composés. Ils ont une perméabilité magnétique relative légèrement supérieure à 1 (c'est-à-dire une petite susceptibilité magnétique positive) et sont donc attirés par les champs magnétiques. Généralement, les matériaux non magnétiques sont dits para- ou diamagnétiques car ils ne possèdent pas d'aimantation permanente sans champ magnétique externe.[4]

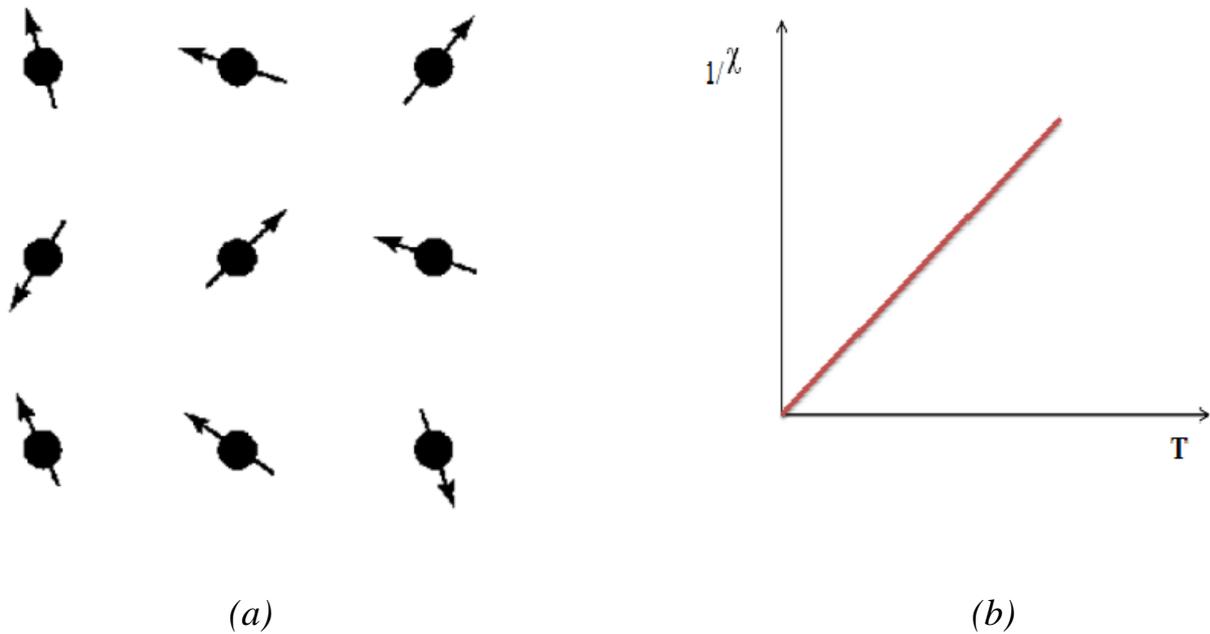


Figure I.2 : paramagnétisme, (a) Réseau de spins ; (b) Loi de Curie.

I.3.b Les matériaux diamagnétiques

Le diamagnétisme caractérise les substances qui ne comportent que des atomes non magnétiques ; leur aimantation induite par le champ, et faible et opposée au champ extérieur [5]. Lorsque le champ n'est plus appliqué, l'aimantation disparaît, le diamagnétisme est un phénomène qui apparaît dans toute la matière atomique, mais il est masqué par les effets du paramagnétisme ou du ferromagnétisme, quand ils coexistent avec lui dans le matériau.

La susceptibilité magnétique des matériaux diamagnétiques est négative et varie entre -10^{-6} et -10^{-5} tels que le cuivre, le carbone [5,6]. Enfin la susceptibilité d'un matériau diamagnétique reste constante quand la température varie (Figure I.3)

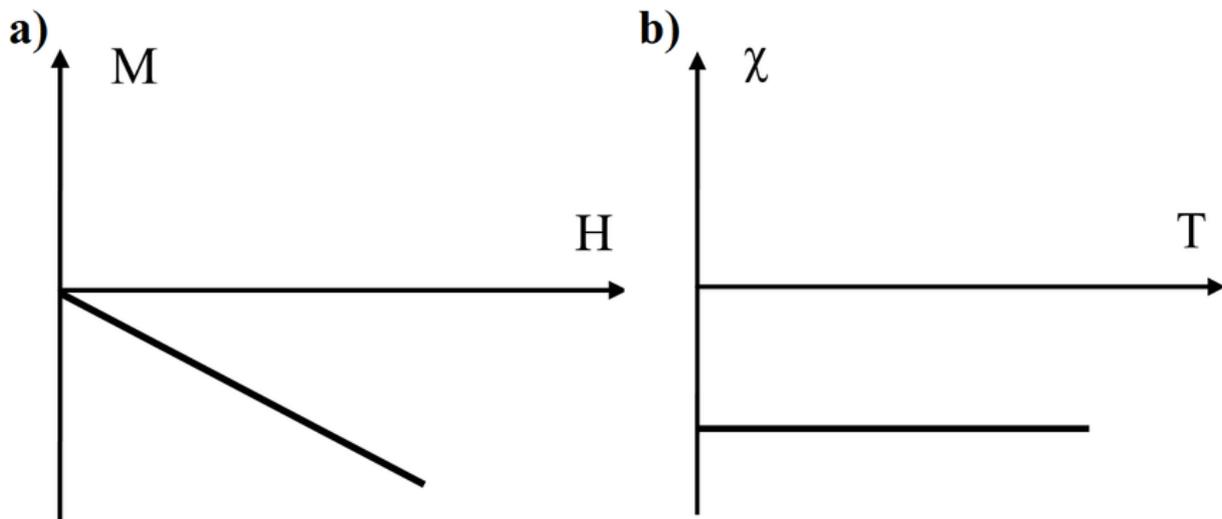


Figure I.3 : diamagnétisme, (a) Variation thermique de la susceptibilité ; (b) L'aimantation en fonction du champ magnétique externe

I.3.c Les matériaux ferromagnétiques

I.3.c.1 définition

Les matériaux ferromagnétiques possèdent un moment magnétique non nul (aimantation spontanée) sous l'effet du champ magnétique extérieur, ils sont caractérisés par une susceptibilité magnétique relative extrêmement grande et varie avec H ($\chi > 0$, qui est très élevée de l'ordre 10^5) donné par la relation :

$$\chi = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\delta M}{\delta H}$$

La susceptibilité devient infini à une température caractéristique, appelée température de Curie T_C , en dessous de cette température, les interactions dominent l'agitation thermique et une aimantation spontanée M_S apparaît en l'absence d'un champ appliqué (**Figure I.4.b**). Contrairement aux matériaux paramagnétiques, les moments atomiques dans ces matériaux présentent une très

forte interaction. Ces interactions d'échange quantique donnent naissance à un alignement parallèle ou antiparallèle des moments magnétiques atomiques. Les matériaux ferromagnétiques présentent un alignement parallèle des moments (**Figure I.4.a**), conduisant à une forte aimantation même en absence d'un champ magnétique (aimantation spontanée).

Le ferromagnétisme est une propriété importante d'un nombre limité de Solides ; en particulier des trois métaux Fe, Co, Ni et de leurs alliages.

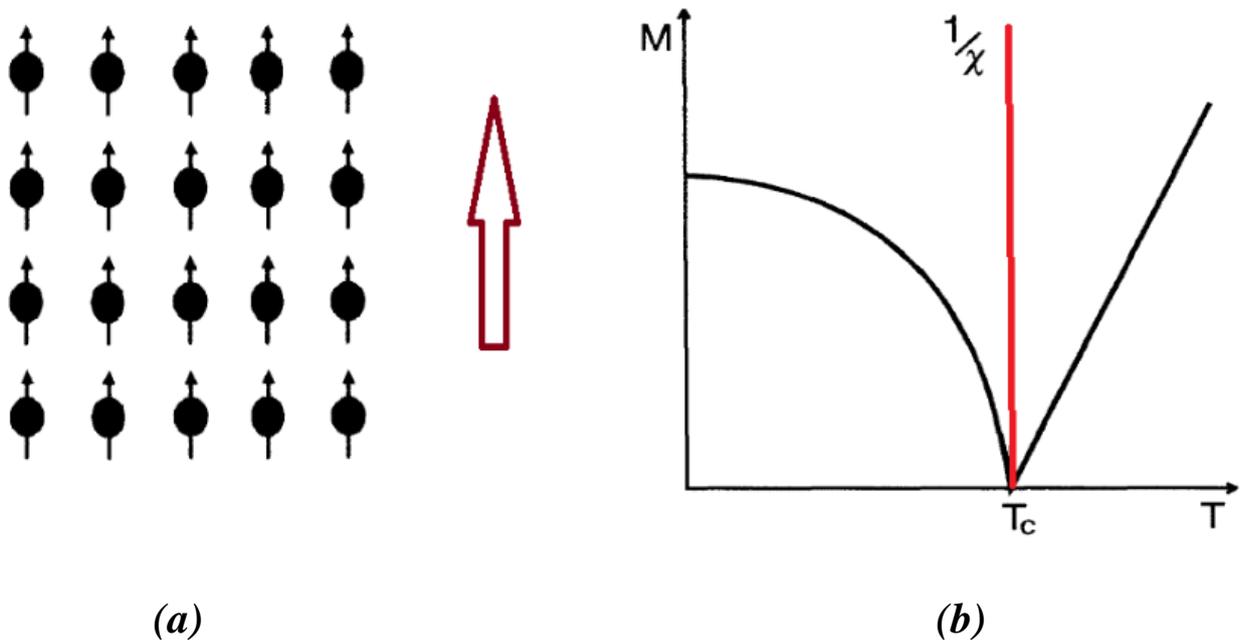


Figure I.4: ferromagnétisme, (a) Réseau de spins ; (b) Variation thermique de l'aimantation et de l'inverse de la susceptibilité

I.3.c.2 Cycle d'hystérésis et les propriétés magnétiques:

L'hystérésis magnétique c'est le phénomène d'hystérésis observé lors de l'aimantation d'un matériau.

Le cycle d'hystérésis illustre la relation qui existe entre l'aimantation du matériau et du champ magnétique appliqué. , il présente une saturation de l'aimantation lorsque le champ magnétique appliqué sur le matériau est très important, il régit l'aimantation et la désaimantation d'un matériau (le matériaux est désaimanté lorsque son moment magnétique est nul en dessous de

T_C) ,Ceci est dû aux domaine de Weiss ; chaque domaine qui comporte un grand nombre d'atome est spontanément aimanté ,D'un domaine a l'autre , la direction de l'aimantation spontanée local, varie de sorte que le moment magnétique total de l'échantillon est nul .Lorsque un champ magnétique externe est appliqué la répartition des domaines est modifié donc il résulte la variation de l'aimantation représentée (dite première courbe d'aimantation) .

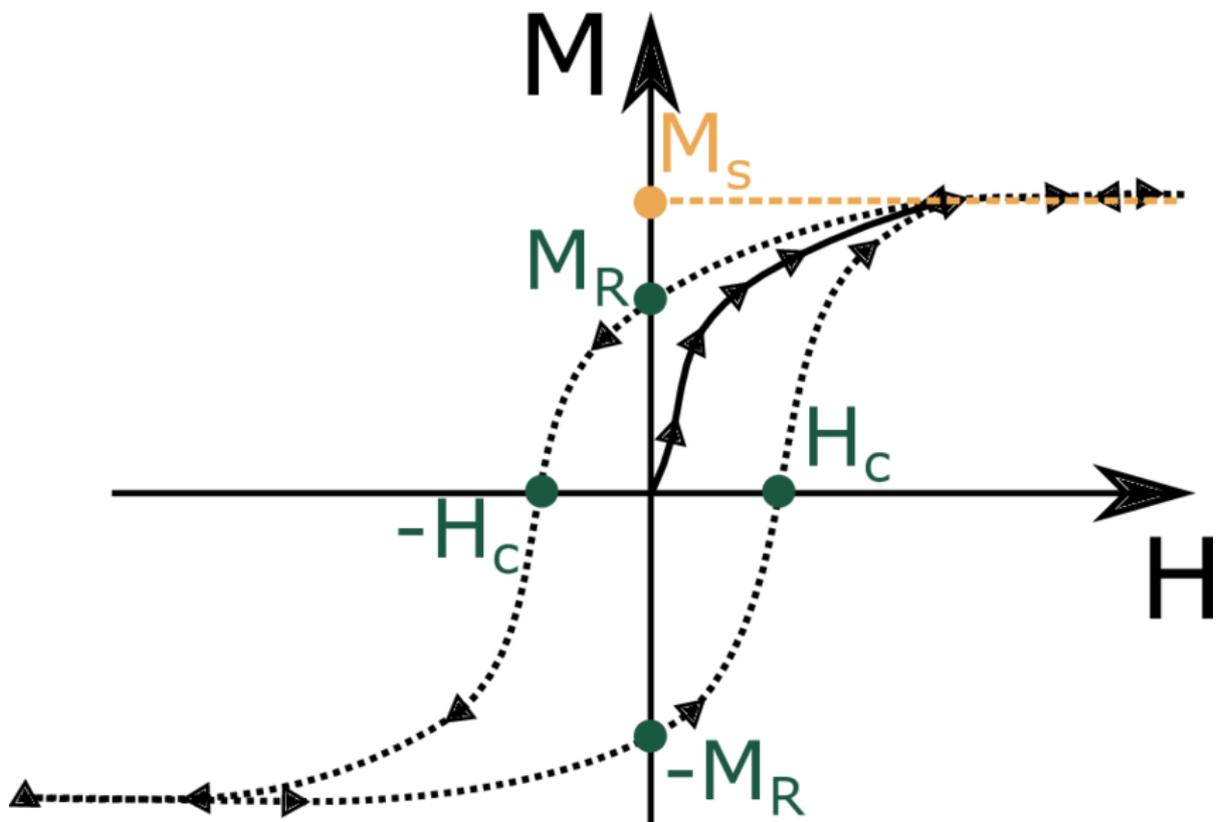


Figure I.5 : Courbe de première aimantation (en traits pleins), Cycle d'Hystérésis (traits discontinus)

Différentes grandeurs caractérisent un système magnétique :

M_S : l'aimantation à saturation

H_C : champ coercitif

M_R : l'aimantation rémanente

I.3.d Les matériaux antiferromagnétiques

L'antiferromagnétisme est un magnétisme faible similaire au paramagnétisme dans le sens où la susceptibilité est faible et positive. Cependant la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité, présente un minimum à la température dite température de Néel T_N [7]. Contrairement aux matériaux ferromagnétiques, l'interaction d'échange entre les atomes voisins conduit à un alignement antiparallèle des moments magnétiques atomiques. L'aimantation totale est alors nulle. L'arrangement antiparallèle des moments individuels est la conséquence d'interactions entre les atomes voisins (c'est les interactions d'échange négatives).

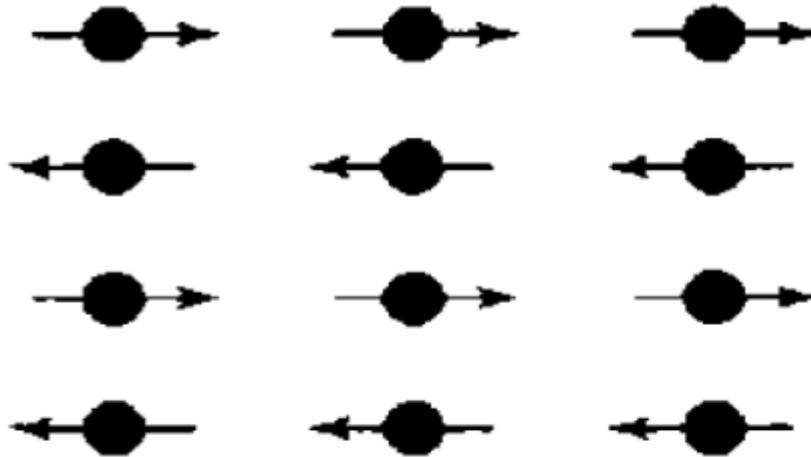


Figure I.6 : antiferromagnétisme, (a) Réseau de spin

I.3.e Les matériaux ferrimagnétiques

Dans un corps ferrimagnétique, le couplage d'échange entre deux particules plus proches voisins peut favoriser un alignement antiparallèle, mais puisque les

moments magnétiques voisins ne sont pas identiques, leurs moments globaux ne sont pas nul. Comme pour les antis ferromagnétiques ils ont des deux sous-réseaux de moments magnétiques opposés, mais cette fois d'amplitudes différentes : il n'y a alors plus compensation exacte de l'aimantation des deux sous-réseaux. Il en résulte au-dessous de la température T_C , une aimantation spontanée [8] (Figure I.7.b).

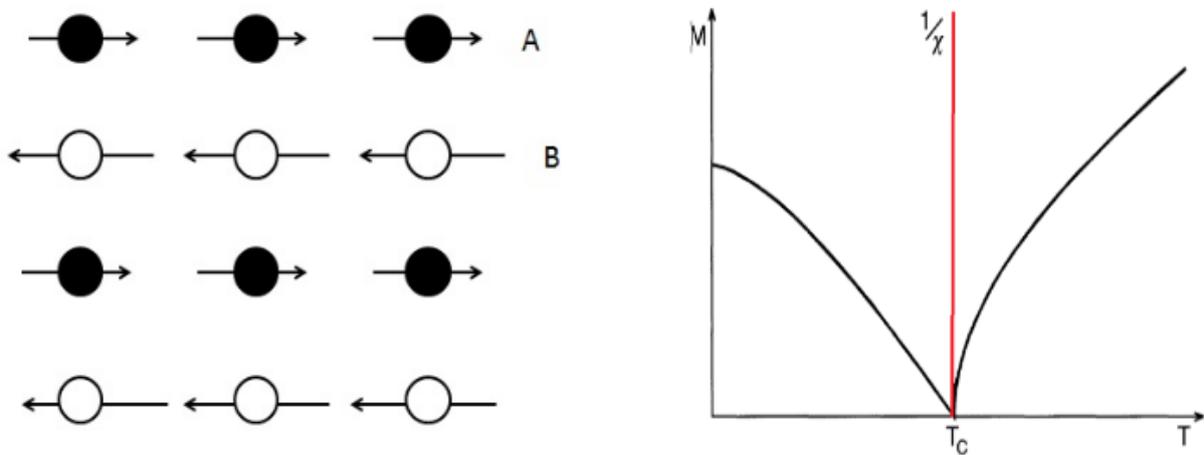


Figure I.7 : ferrimagnétisme,(a) Réseau de spins ;(b) Variation thermique de l'aimantation et de l'inverse de la susceptibilité.

II .Généralité sur la spintronique :

II.1 L'électronique de spin (spintronique) :

II.1.1 Introduction :

La spintronique (ou l'électronique de spin) est une nouvelle thématique de recherche qui manipule des courants de spin en exploitant l'influence du spin sur le transport électronique dans des nanostructures magnétique associant matériaux magnétique et non magnétiques , la première manifestation d'effet de

spintronique a été la magnéto-résistance géante (GMR) , découverte en 1988 par Albert Fert et Peter Grunberg qui ont reçu le prix Nobel de physique en 2007 .

Un effet de magnéto-résistance semblable à la GMR appelé magnéto-résistance tunnel (TMR) est observé dans des jonctions tunnel, la TMR dépend non seulement de la polarisation en spin du ferromagnétique mais aussi de la structure électronique de l'isolant et surtout de caractère des liaisons électronique a l'interface métal, isolant.

Les avantages de spintronique sont considérables, rapidité d'accès à l'information, taille des composants et consommation d'énergie.

II.1.2 Définition de spin :

Le spin est en physique quantique, une des propriétés internes des particules, au même titre que la masse ou la charge électrique. Comme d'autres observables quantiques, sa mesure donne des valeurs discrètes et est soumise au principe d'incertitude. C'est la seule observable quantique qui ne présente pas d'équivalent classique [9], contrairement, par exemple, à la position, l'impulsion ou l'énergie d'une particule. Le spin ne peut prendre que des valeurs entières ou demi-entières. Une particule de spin demi-entier est un fermion, une particule de spin entier est un boson.

Tous simplement Le spin est une caractéristique quantique des particules intimement liée à leurs propriétés de rotation. Il joue un rôle essentiel dans les propriétés de la matière.

II.1.3 Principe de la spintronique :

Le moment magnétique des matériaux ferromagnétiques interagit avec le spin des électrons. Celui-ci s'aligne parallèlement (spins majoritaires) ou antiparallèlement (spins minoritaires) à ce moment magnétique. Cette interaction induit un décalage en énergie qui se traduit par une diminution de l'énergie des électrons de spin majoritaire et une augmentation de l'énergie des électrons de spin minoritaire. L'asymétrie des densités d'état au niveau de Fermi entre les électrons de spin majoritaire et minoritaire provoque des phénomènes de conduction dépendante du spin à l'origine des deux effets majeurs de l'électronique de spin : la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR). [10]

La spintronique possède des applications importantes, les plus répandues étant la lecture des disques durs par la GMR, la magnétorésistance tunnel (TMR: Tunnel Magneto Resistance) et l'écriture des mémoires magnétiques. De manière générale, les phénomènes de l'électronique de spin n'apparaissent que pour des longueurs d'échelle caractéristique ; par exemple, l'épaisseur des couches doit être inférieure au libre parcours moyen des électrons, d'où des épaisseurs souvent inférieures à 10 nm. L'essor de la magnétorésistance géante a été suivi par celui de la magnétorésistance tunnel observé dans des jonctions tunnel magnétiques, qui sont très prometteuses au niveau des applications. On peut ainsi citer le nouveau type de mémoire MRAM (Magnetic Random Access Memory). Celles-ci ont pour avantage d'être non volatiles et donc économes en énergie, d'être insensibles aux radiations ionisantes, et d'offrir des temps d'accès comparables aux mémoires volatiles actuelles (SRAM, DRAM). La non-volatilité permet également de supprimer les délais, souvent longs, nécessaires à la mise en route des ordinateurs (MRAM : Magneto resistive Random Access Memories) dans nos ordinateurs. [10]

II.1.4 La magnétorésistance géante (GMR) :

La magnétorésistance géante est un premier exemple de l'effet spintronique. En effet, La découverte en 1988 de la magnétorésistance géante (GMR : Giant Magnetic Resistance) par les équipes d'Albert Fert en France [11] et de Peter Grunberg en Allemagne [12] ,cette découverte a entraîné un bouleversement technologique majeur dans le secteur de la microélectronique ,c'est la première application de la spintronique qui a le principe suivant ; En superposant des couches ultra-minces de matériaux ferromagnétiques (comme le Fer ou le Cobalt) dont les aimantations individuelles peuvent être modifiées par un champ magnétique externe, on crée un composant dont la résistance varie avec l'intensité du champ magnétique ambiant (via l'orientation relative de l'aimantation des couches) ;

L'effet GMR se manifeste par une variation de la résistivité électrique du système en fonction de l'orientation des différentes aimantations de chaque couche. Les premières études montrèrent que la différence de résistivité $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ entre la configuration où les aimantations de toutes les couches sont alignées parallèlement et celle où elles sont antiparallèlement pouvait atteindre jusqu'à 200%. Suivant l'épaisseur de la couche séparatrice de Cr, il peut y avoir couplage indirect, ferromagnétique ou antiferromagnétique, entre les couches de Fe. Lorsqu'un couplage antiferromagnétique est obtenu entre les couches magnétiques, l'application d'un champ magnétique provoque une diminution de la Résistance électrique (**Figure II.1**)

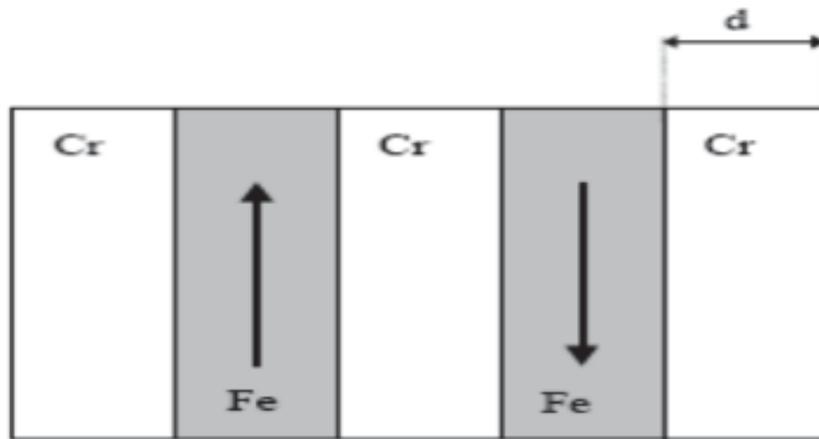


Figure II.1 :Couplage antiferromagnétique des deux couches (Fe et Cr d'épaisseur d)

cette diminution est suivie d'une saturation pour le champ H_S qui correspond au champ de saturation de l'aimantation globale de l'échantillon (champ nécessaire pour vaincre le couplage et aligner l'aimantation de chaque couche). Lorsque l'épaisseur des couches de Cr atteint 0,9 nm, une chute de la résistance de 50% est observée lors de l'application du champ magnétique. L'amplitude de cette variation (magnétorésistance) est bien supérieure à celles mesurées (Figure II.2)

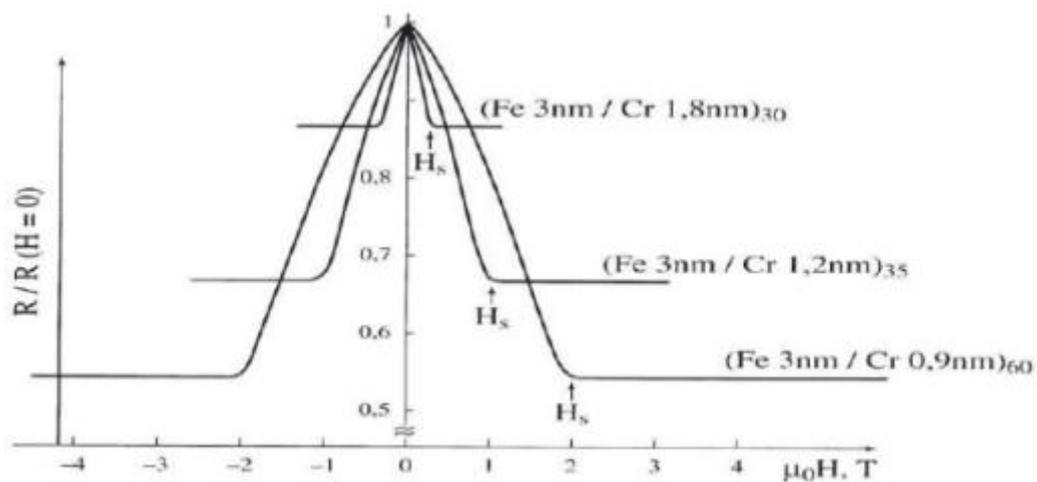


Figure II.2 : variation de la résistivité électrique en fonction d'un champ magnétique.

En effet, du fait du couplage antiferromagnétique, les moments magnétiques des couches de Fe passent d'une configuration antiparallèle en champ nul à une configuration parallèle en champ fort. Dans les couches magnétiques provoque le changement de l'état résistif de la structure. L'origine de la magnétorésistance géante se trouve donc dans le mécanisme de conduction des électrons des électrons dépend du spin considérons une couche Cr /Fe, on applique le modèle à deux courants N de conduction, c'est-à-dire que le courant est transporté par 2 canaux indépendants d'électrons: le canal d'électrons de spin up et le canal de spin down. Le mécanisme de conduction dans la structure multicouche du type Cr/Fe/Cr/Fe, est schématisé sur (Figure II.3.a) pour une configuration antiparallèle et (Figure II.3.b) pour configuration parallèle.

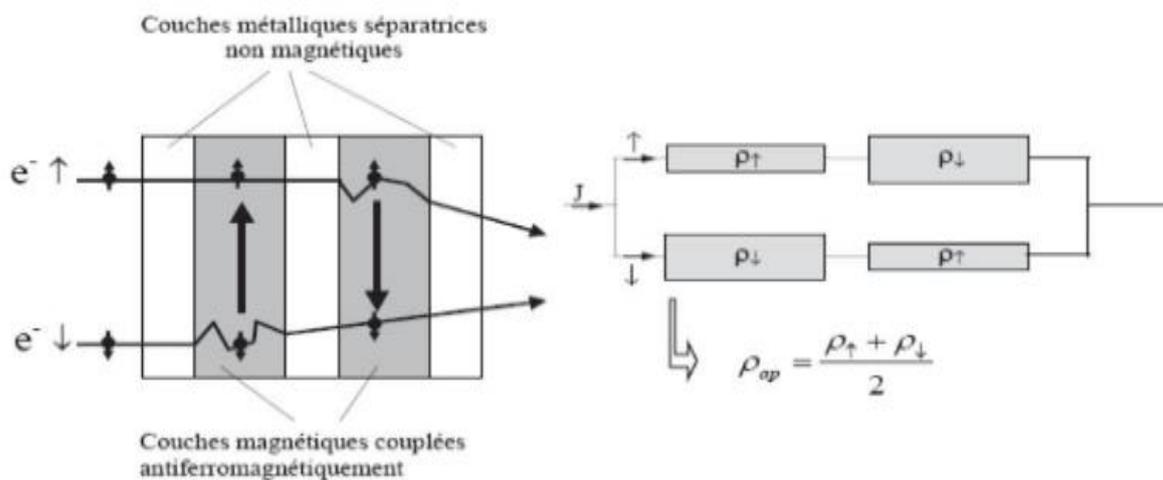


Figure II.3.a: mécanisme de conduction dans une structure multicouche périodique, et circuit équivalent en configuration magnétique antiparallèle.

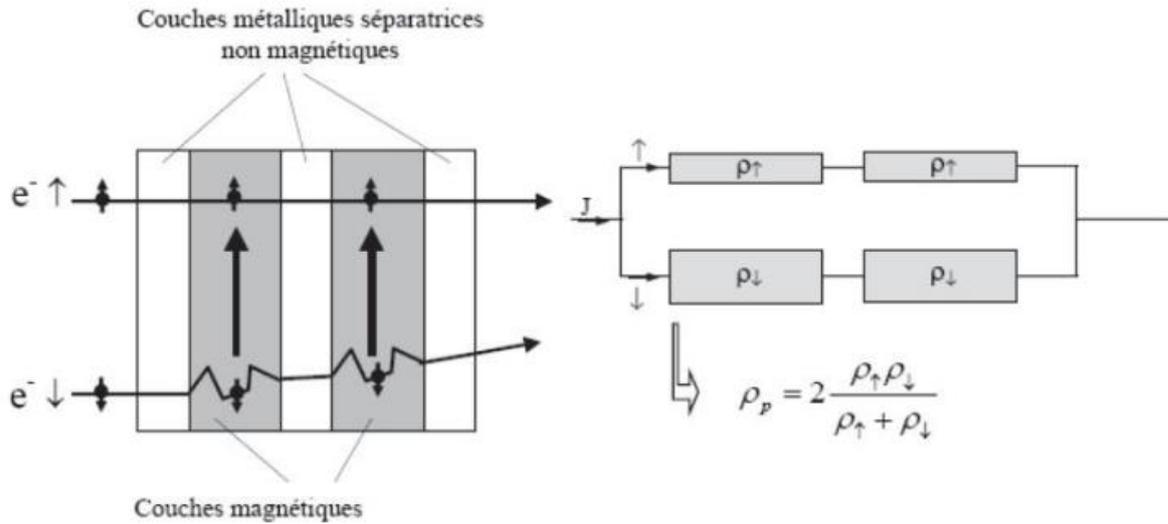


Figure II.3.b: Mécanisme de conduction dans une structure multicouche périodique, et circuit équivalent en configuration magnétique parallèle.

En configuration antiparallèle, les deux canaux d'électrons ont globalement les mêmes résistivités et la résistivité ρ_{ap} de la structure dans cette configuration magnétique peut se réduire à l'aide d'un circuit équivalent. On a alors :

$$\rho_{ap} = \frac{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}}{2}$$

En configuration parallèle, un des deux canaux d'électrons subit un nombre d'événement de diffusion beaucoup plus élevée. Les résistivités globales des deux canaux ne sont donc plus égales. la résistivité globale de la structure est alors :

$$\rho_p = 2 \frac{\rho_{\uparrow} \rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}}$$

Et la variation normalisée de résistance, c'est-à-dire la magnétorésistance, s'écrit alors :

$$GMR = \frac{R_{ap} - R_p}{R_{ap}}$$

Dès la découverte de la magnétorésistance géante, les industriels de l'enregistrement magnétique ont lancé des programmes de recherche très actifs pour voir s'il était possible d'utiliser ce nouveau phénomène dans les têtes de lecture des disques durs d'ordinateur. C'est ainsi que les premières applications de la magnétorésistance ont vu le jour en introduisant des vanes de spin par IBM en 1998 [15]. Les vanes de spin sont des multicouches GMR, présentant une variation de résistance relativement forte (typiquement une dizaine de %) dans des champs faibles (quelques mT) et sont composées de deux couches ferromagnétiques ayant de champs coercitifs différents, séparées par une couche non magnétique suffisamment épaisse pour éviter tout couplage antiferromagnétique entre les deux couches magnétiques.[9]

II.1.5 La magnétorésistance tunnel (TMR)

une jonction tunnel magnétique [7-9] est une structure électronique composée de deux couches magnétiques séparées par une couche isolante très mince., lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre les couches ferromagnétiques d'une jonction tunnel magnétique, les électrons peuvent traverser la couche isolante en utilisant un phénomène appelé effet tunnel quantique, La probabilité de transmission des électrons dépend de l'orientation relative des couches magnétiques, ce qui peut entraîner une variation de la résistance électrique de la jonction. cette variation de résistance est appelée magnétorésistance tunnel (TMR), la TMR est calculée en divisant la différence entre l'état parallèle et l'état antiparallèle par la résistance de l'état antiparallèle :

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P}$$

Cet effet de magnétorésistance tunnel observé dans des MTJ ou JTM (Magnetic Tunnel Junction) est une conséquence de la polarisation du spin du transport des électrons par effet tunnel dans la barrière [10].

La mémoire vive magnétique à accès aléatoire (ou MRAM : Magnetic Random Access Memories) [14] est une mémoire non volatile construite à partir de jonction tunnel magnétique (JTM) connectées à un réseau de ligne conductrices appelé « bit line » et « word line » (Figure II.4), la MRAM utilise la magnétorésistance tunnel (TMR) pour stocker des bits d'information, qui peuvent être lus et écrits avec une grande vitesse et faible consommation d'énergie.

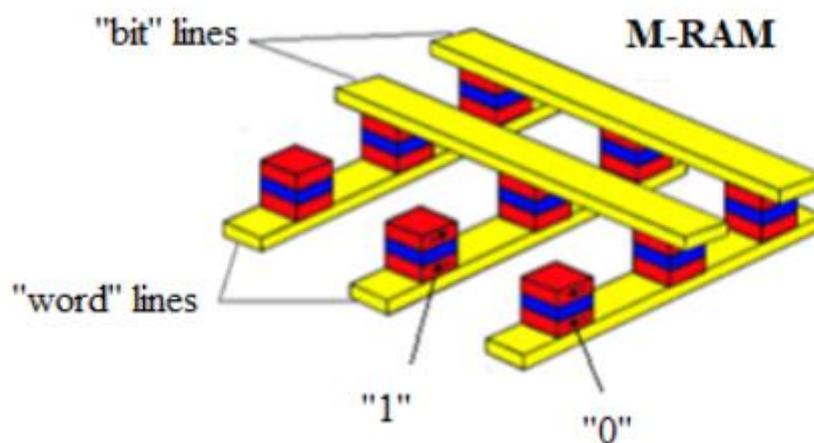


Figure II.4 : Schéma d'une MRAM construite à partir des JTM connectées à un réseau de lignes conductrices appelées « bit » line et « word » line.

II.2.1 Les matériaux demi-métallique ferromagnétiques dans la spintronique :

La première apparition du terme demi-métallique ferromagnétique a été proposé en 1983 par de Groot et al. [14]. En réalité, seuls les électrons d'une

orientation de spin donné qui peut être up ou bien down dans ce matériau demi-métallique ferromagnétique sont métallique, Pendant que ceux de l'orientation inverse présentent un comportement semi-conducteur ou isolant permettant ainsi une polarisation de spin de 100 % puisque ne contribuent à la conduction que les électrons soit de spin up ou down mais pas les deux à la fois (voir figure II.5)

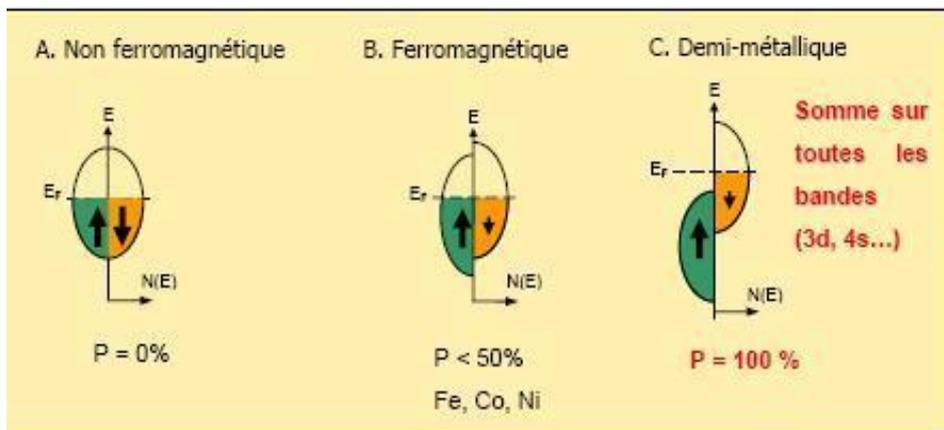


Figure II.5 : représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi métallique(C).

Les demi-métaux ne doivent pas être confondus avec les ferromagnétiques forts comme le Co ou le Fe. Car, les bandes 3d du Co ou Fe sont bien polarisées en spin à 100 % mais les bandes 4s, qui se trouvent au niveau de Fermi, ne sont pas polarisées. Des électrons (up ou down) sont donc présents au niveau de Fermi. Pour obtenir un demi-métal, il faut alors une hybridation des bandes 3d et 4s pour que le niveau de Fermi ne se trouve plus dans la bande 4s. C'est pour cela qu'aucun matériau constitué d'un seul atome n'est pas demi-métallique.

II.2.2 L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin :

Pour l'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin. Intéressons-nous au cas des jonctions tunnel magnétiques, dans le cas où les deux électrodes sont des électrodes ferromagnétiques classiques (non demi-métalliques) et dans le cas où ces deux électrodes ferromagnétiques sont demi-métallique.

Considérons que le spin de l'électron est conservé lors du processus tunnel, les électrons de spin « up » et de spin « down » peuvent traverser la barrière tunnel de manière indépendante. On peut donc modéliser la conduction dans la jonction tunnel par un réseau de deux résistances électriques en parallèle, où chaque résistance correspond à un canal de spin [15]

La résistance totale va différer selon que les aimantations des deux électrodes sont en configuration parallèle ou antiparallèle. On suppose également que la conductivité est proportionnelle au produit des densités d'états de chaque côté de la barrière sans tenir compte de la probabilité de transmission par effet tunnel pour les électrons de chaque direction de spin. Intéressons-nous à **la Figure II.6**: dans le cas d'un matériau ferromagnétique classique, pour lequel les deux électrodes ont leur aimantation dans une configuration parallèle (**Figure II.6.A**), les densités d'états de spin « up » sont majoritaires dans les deux électrodes. Le courant de spin est donc important et la résistance de ce canal est faible. Les densités d'états de spin « down » sont minoritaires dans les deux électrodes, ainsi le courant de spin est faible et donc la résistance est élevée pour ce canal de spin.

La résistance totale de la jonction, qui provient des résistances des deux canaux de spin mises en parallèle, est donc faible. Dans la configuration antiparallèle (**Figure II.6.B**), les électrons de spin « up » ou « down » sont

majoritaires pour une électrode, mais minoritaires pour l'autre, et vice-versa. Les résistances correspondant à chaque canal de spin sont élevées, ainsi que la résistance totale de la jonction. C'est l'existence de ces deux états de résistance, faible ou élevée, qui permet l'utilisation des jonctions tunnel magnétiques dans des mémoires ou des capteurs.

Dans le cas où les deux électrodes sont demi-métallique, et en configuration parallèle (**Figure II.6.C**), il existe un canal de spin permettant le passage des électrons. La résistance est donc faible. Par contre, dans le cas d'une configuration antiparallèle (**Figure II.6.D**), il n'y a aucun courant de spin car il n'y a pas d'état disponible soit au départ, soit à l'arrivée. La résistance est alors infinie en théorie. Ainsi, dans le cas d'un demi-métal, on s'attend en théorie à une magnétorésistance tunnel infinie.[10]

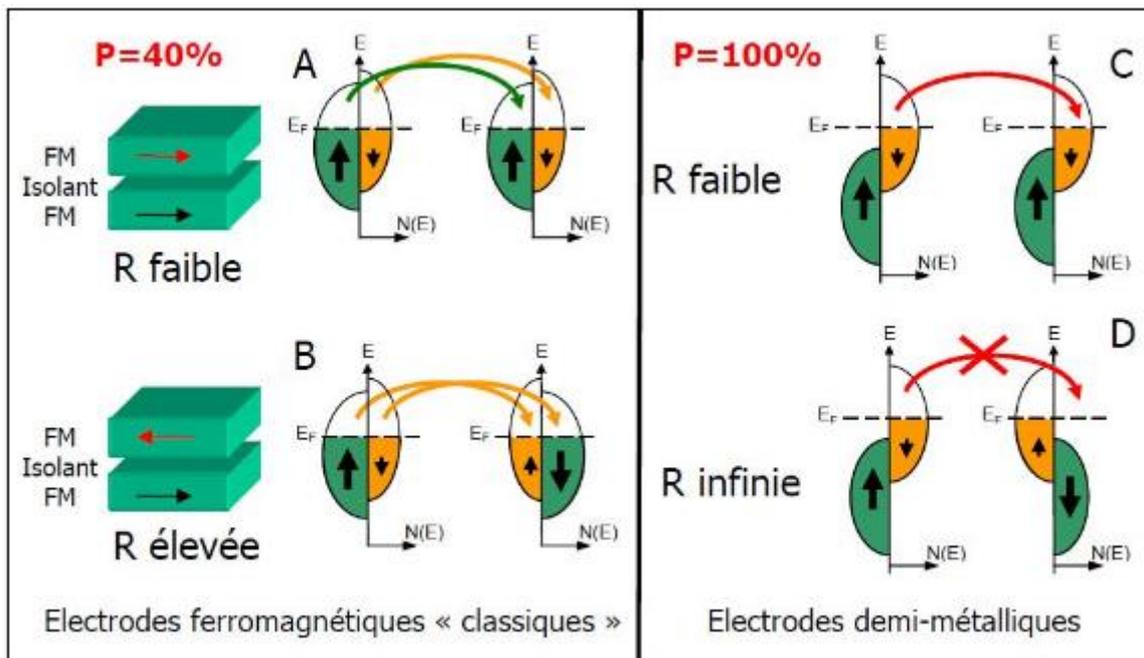


Figure II.6 : diagramme expliquant l'origine de la magnétorésistance dans le cas d'un matériau ferromagnétique et dans le cas d'un demi-métal et pour des électrodes demi-métallique

Référence bibliographique

- [1] https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwiE57quze__AhXzVKQEHTvKDtgQFnoECBAQAQ&url=http%3A%2F%2Fwww.univusto.dz%2Ftheses_en_ligne%2Findex.php%3Fvl%3Dcateg_see%26id%3D437&usg=AOvVaw3DDpb8kLcvINA7dXc4VXSP&opi=89978449
- [2] Corey, J. M. : Magnetism and magnetic materials. Cambridge universitypress (2010).
- [3] Nolting, W., and Ramakanth, A. : Quantum theory of magnetism. Springer Science & Business Media (2009).
- [4] <https://material-properties.org/fr/proprietes-magnetiques-des-materiaux-definition/>
- [5] Y. Galperin, « statistical physics ». [WWW.uio.no/ yurig](http://WWW.uio.no/yurig).
- [6] J. Crangle, « Solid State Magnetism ». Springer Science & Business Media, (2012).
- [7] C.Kittel .Physique de l'état solide .Dunod,5 e édition ,(1983)
- [8] <https://theses-algerie.com/2179358545595487/memoire-de-master/universite-abou-bekr-belkaid-tlemcen/etude-de-linfluence-dun-champ-magnetique-uniforme-dans-le-modele-de-heisenberg-a-sites-desordonnees>
- [9] Gérard Dupuis, « Résonance magnétique nucléaire - Lycée Faidherbe de LILLE - » [archive], sur www.faidherbe.org (consulté le 5 décembre 2016).

- [10] A Amina, Etude ab initio des propriétés électroniques et demi métalliques ferromagnétiques du Cas, dopé aux 3d-(V, Cr, Co) pour applications à l'électronique de spin, Thèse de doctorat, Université de sidi bel Abbes(2020)
- [11]G .A. Prinz, Science 282,1660(1998)
- [12]R.A. de Groot, F.M. Mueller .P.G. van Engen andk. H.Buschow,
Phys.Rev.Lett.50, 2024(1983)
- [13] V. Srivastava, M. Rajagopalan and S. P. Sanyal, Eur.Phys. J. B 61, 131 (2008).
- [14] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow
Phys. Rev.Lett. 50,2024 (1983).
- [15] Z. Addadi, B. Doumi, A. Mokaddem, M. Elkeurti,A. Sayede, A. Tadjer and F. Dahmane, J. Supercond. Novel Magn. 30, 917 (2017).

Chapitre 2
La Théorie de la Fonctionnelle
de la Densité

III.1 Introduction

La DFT est une méthode de calcul quantique qui a été appliquée avec succès au début des années 80 à des petits systèmes, elle est utilisée par les chercheurs dans le cadre de la simulation numérique (dite *ab initio*) en physique et en chimie. Qui est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Pour comprendre les différentes propriétés physiques d'un système de particules en interactions (ou problème à N corps).

En effet le problème à N corps n'admettant pas de solution analytique, par conséquent plusieurs méthodes ont été proposées afin de résoudre l'équation de Schrödinger. Dans ce chapitre, nous allons développer les outils théoriques qui nous ont permis de mener l'étude structurale, électronique, demi métallique élastique et ferromagnétique. Nous commençons par décrire brièvement l'approximation de Born- Oppenheimer, la théorie de Hartree et de Hartree-Fock, par la suite nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité.

III.2 L'équation de Schrödinger pour les systèmes à plusieurs corps :

L'équation de Schrödinger est l'équation centrale de la mécanique quantique. Elle décrit au cours du temps t l'évolution du système de N corps. Le traitement de ce problème consiste à résoudre cette équation. Elle s'écrit sous sa forme générale [1]

$$\hat{H}_T \psi(\vec{R}_L, \vec{r}_i, t) = i \hbar \frac{\partial \psi(\vec{R}_L, \vec{r}_i, t)}{\partial t} \quad (\text{III.1})$$

Où \hat{H}_T : représente l'opérateur hamiltonien total du système à N corps

Et $\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)$: représente la fonction d'onde qui dépend respectivement de toutes les coordonnées nucléaires, électronique et du temps.

Dans le cas stationnaire, l'équation de Schrödinger est indépendante du temps et devient :

$$\hat{H}_T \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = E \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad (\text{III.2})$$

Où E : représente l'énergie du système décrit par la fonction d'onde $\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i)$.

L'opérateur hamiltonien total du système composé de plusieurs particules en interaction (M noyaux et N électrons) est la somme de l'opérateur énergie cinétique totale \hat{T}_T et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes \hat{V}_T et s'écrit :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_T + \hat{V}_T \quad (\text{III.3})$$

L'opérateur hamiltonien non-relativiste total peut s'exprimer plus précisément par :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_{noy} + \hat{T}_{el} + \hat{V}_{el-noy} + \hat{V}_{el-el} + \hat{V}_{noy-noy} \quad (\text{III.4})$$

Avec :

$$\hat{T}_{noy} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} \quad (\text{III.5})$$

est l'énergie cinétique des M noyaux de masse M_n .

$$\hat{T}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} \quad (\text{III.6})$$

est l'énergie cinétique des N électrons de masse m_e .

$$\hat{V}_{\text{noy-el}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{III.7})$$

est l'interaction coulombienne attractive noyau-électron.

$$\hat{V}_{\text{el-el}} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{III.8})$$

est l'interaction coulombienne répulsive électron-électron.

$$\hat{V}_{\text{noy-noy}} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{III.9})$$

est l'interaction coulombienne répulsive noyau-noyau.

L'expression de l'hamiltonien exact du système est donc :

$$\begin{aligned} \hat{H}_T = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ & + \left(\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right) \end{aligned} \quad (\text{III.10})$$

Le traitement du problème à N corps en mécanique quantique, consiste en la résolution de l'équation de Schrödinger exacte où la fonction d'onde globale dépend de 3N coordonnées de toutes les particules et du temps, chose extrêmement difficile, voire impossible, car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes quand les particules sont en grand nombre dans le système.

De ce fait,

cette équation sera simplifiée par diverses approximations, qu'on verra par la suite, de manière à ce qu'elle puisse être résolue.

III.3 L'approximation de Born-Oppenheimer :

Afin de réduire la complexité de la résolution de l'équation de Schrödinger, l'approximation de Born-Oppenheimer [2] a été introduite en se basant sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons. La différence importante de masse implique que les noyaux sont caractérisés par des mouvements beaucoup plus lents que ceux des électrons du système, ce qui offre la possibilité de découpler les mouvements des différentes particules (électrons et noyaux) de sorte que l'on peut envisager la séparation des variables électroniques et nucléaires. Dans ce contexte, et en considérant que les noyaux sont figés, leur mouvement est négligé devant celui des électrons et leur énergie cinétique devient nulle ; l'énergie d'interaction coulombienne répulsive devient constante et est prise comme nouvelle origine des énergies. On écrit :

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

Par conséquent, l'hamiltonien du système se réduit aux termes de l'énergie cinétique des électrons, de l'énergie potentielle due aux interactions électron-électron et à celui de l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel désormais externe des noyaux, et on écrit :

$$\hat{H}_T = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{\text{ext}} \quad (\text{III.12})$$

Où \hat{V}_{ext} représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et à celles des autres électrons-noyaux dans le système et \hat{V} le potentiel de Hartree. Cependant, l'approximation de Born-Oppenheimer ne permet toujours pas de résoudre l'équation de Schrödinger en raison de la corrélation des interactions

de la distribution des électrons. On a ainsi recours à des approximations supplémentaires, dont celle de Hartree [3]

III.4 Les approximations de Hartree et de Hartree-Fock :

La méthode de Hartree [3] permet de réduire le système à N corps en un système à une particule en considérant les électrons comme indépendants, et chacun d'eux se mouvant dans le champ moyen créé par les autres particules et de faire correspondre une orbitale à chaque électron.

La fonction d'onde du système électronique est considérée comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{III.13})$$

En 1930 Fock [4] a montré que les solutions de l'hamiltonien (III.12) violent le principe d'exclusion de Pauli car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques.

L'antisymétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{III.14})$$

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

concept en montrant que le Principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un « déterminant de Slater » :

$$\Psi(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_N \vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N \vec{\sigma}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N \vec{\sigma}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \psi_N(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N \vec{\sigma}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{III.15})$$

Où $\vec{\sigma}$ représente le spin.

La fonction ψ donnée par ce déterminant conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule :

$$\left[\hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) + \sum_{j=1}^N \int_{(j \neq 1)} \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' \right] \psi_i(\vec{r}) - \sum_{j=1}^N \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int_{(j \neq 1)} \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' \psi_j(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{III.16})$$

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons. Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'approximation de Hartree-Fock, qui sont appelés termes d'énergie de corrélation selon Wigner [5].

Toute une catégorie de méthodes, dites d'interaction de configurations s'est construite sur cette base. Leur objectif est d'aboutir à une solution exacte de l'équation de Schrödinger.

Cependant, la portée des calculs à de tous petits systèmes est limitée par le nombre de configurations qui croit rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu. Pour y remédier, du moins en partie, la théorie de la fonctionnelle de la densité a été élaborée pour la résolution de l'équation de Schrödinger à partir de

la densité électronique qui est prise pour variable fondamentale décrivant l'état d'un système, et non des fonctions d'ondes, donnant ainsi une simplification conceptuelle considérable de ce problème étant donné qu'elle réduit le nombre de degrés de liberté de $3N$, aux degrés de liberté d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions, ramenant ainsi un système à N corps à un système à une particule.

III.5 La théorie de la Fonctionnelle de la Densité

III.5.1 Introduction

Le concept fondamental de la DFT (Density Functional Theory) est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas (1927) [6] et Fermi [7]. Mais la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock dans la mesure où les orbitales n'étaient pas représentées. Dirac [8] a apporté une amélioration de cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Cependant, le terme de corrélation électronique demeurait toujours absent dans cette approche. Ce n'est que vers le milieu des années 1960 que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), élaborée par Hohenberg et Kohn (1964) [9] et Kohn et Sham (1965) [10], a fourni le fondement d'une approche théorique précise du calcul de la structure électronique.

III.5.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

La formulation de l'équation de Schrödinger dans le cadre de cette théorie est basée sur la densité électronique, régie par les théorèmes de Hohenberg et Kohn [9] qui constituent les fondements de la DFT, et dont nous donnons les énoncés ci-après [11] :

III.5.2.a Le premier théorème de Hohenberg et Kohn

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\vec{r})$, le potentiel $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ est déterminé uniquement, à une constante près, par la densité électronique $\rho_0(\vec{r})$ de la particule dans son état fondamental.

III.5.2.b Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Une fonctionnelle universelle de l'énergie $E(\rho)$ exprimant l'énergie en terme de la densité $\rho(\vec{r})$ peut être définie, valide pour tout potentiel externe $V_{\text{ext}}(\vec{r})$. Pour chaque potentiel $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ particulier, l'énergie exacte de l'état fondamental du système est la valeur minimale de cette fonctionnelle, et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité $\rho_0(\vec{r})$ exacte de l'état fondamental.

En d'autres termes, Le premier théorème de Hohenberg et Kohn stipule que toute observable d'un état fondamental stationnaire non-dégénéré peut être obtenue par le biais de la densité électronique de cet état fondamental.

L'énergie totale est donc fonctionnelle de la densité électronique :

$$E = E(\rho) \quad (2.17)$$

Ce premier théorème peut être étendu aux systèmes à spin polarisé où l'énergie totale du système ainsi que toutes les autres propriétés de l'état fondamental sont des fonctionnelles à la fois de la densité de spin up (\uparrow) et de la densité de spin down (\downarrow) :

$$E = E(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \quad (2.18)$$

Le second théorème de Hohenberg et Kohn énonce que l'énergie totale de l'état fondamental est minimale pour la densité de l'état fondamental ρ_0 par rapport à toutes les densités conduisant au nombre correct d'électrons :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (2.19)$$

Où ρ_0 est la densité de l'état fondamental.

Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité $E(\rho)$ et non d'une fonction d'onde E_ψ [12,13]. Dans les conditions de validité de ce théorème, la fonctionnelle énergie s'exprime :

Dans les conditions de validité de ce théorème, la fonctionnelle énergie s'exprime :

$$E(\rho) = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (2.20)$$

Où V_{ext} est le potentiel extérieur, \hat{T} l'énergie cinétique et \hat{V} l'énergie d'interaction entre particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur. La fonctionnelle énergie s'écrit alors :

$$E(\rho) = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle + \langle \psi | V_{ext} | \psi \rangle \quad (2.21)$$

L'hamiltonien d'un système ne dépend que du nombre d'électrons considéré et du potentiel extérieur qui représente l'interaction entre les électrons et les noyaux. Il est possible de démontrer qu'à une densité $\rho(r)$ donnée correspond un unique potentiel extérieur (à une constante près).

La connaissance de la densité entraîne ainsi celle du potentiel, lequel entraîne celle de l'hamiltonien et donc celle des valeurs moyennes associées. Ce théorème est valide pour les cas où la densité est N-représentable (c'est-à-dire quand l'intégration de la densité sur la coordonnée spatiale restante permet de retrouver le nombre d'électrons N et quand la densité est non-négative), et où le

potentiel extérieur est représentable (il existe un potentiel extérieur à partir duquel la densité peut être dérivée).

En vertu du théorème de Hohenberg et Kohn, on peut écrire l'équation (II.20) sous la forme :

$$E(\rho) = T(\rho) + V(\rho) + V_{ext}(\rho) \quad (2.22)$$

Où $T(\rho)$ représente la fonctionnelle de l'énergie cinétique, $V(\rho)$ le potentiel d'interaction électron-électron et $V_{ext}(\rho)$ le potentiel externe.

L'équation (II.21) permet de rassembler les deux premiers termes en une fonctionnelle appelée la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn (FHK):

$$E(\rho) = F_{HK}(\rho) + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.23)$$

$$F_{HK}(\rho) = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.24)$$

La fonctionnelle $F_{HK}(\rho)$, ne comportant aucune information ni sur les noyaux ni sur leurs positions, est commune à l'ensemble des systèmes poly-électroniques ; c'est une grandeur universelle entièrement indépendante du potentiel des noyaux. En principe, la minimisation de cette fonctionnelle avec la condition que le nombre total de particules N soit préservé comme ci-après :

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (2.25)$$

Donne l'énergie totale du système et la densité de charge de l'état fondamental, lesquelles sont suffisantes pour la détermination des différentes propriétés physiques des systèmes traités. Cependant, la fonctionnelle $F_{HK}(\rho)$ n'est pas connue en pratique, ce qui a conduit Kohn et Sham à introduire un développement supplémentaire pour lui donner une utilité pratique.

III.5.3 La méthode de Kohn et Sham

L'idée de Kohn et Sham [10] est basée sur deux approximations : le passage du système réel à un système fictif de particules sans interactions et de même densité $\rho(\vec{r})$ et l'introduction des orbitales mono-particules pour un traitement plus précis du terme de l'énergie cinétique. Ils ont proposé une autre expression de la fonctionnelle universelle $F_{HK}(\rho)$ de Hohenberg et Kohn :

$$F_{HK}(\rho) = T_0(\rho) + V_H(\rho) + V_{xc}(\rho) \quad (2.26)$$

où $T_0(\rho)$ représente la fonctionnelle de l'énergie cinétique du gaz d'électrons sans interaction, $V_H(\rho)$ la fonctionnelle correspondant à la composante de Hartree de l'énergie de répulsion électron-électron et $V_{xc}(\rho)$ la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation qui rend compte des effets à plusieurs corps qui ne sont pas décrits dans les autres termes.

Ce qui conduit à l'expression de la fonctionnelle de l'énergie d'un gaz d'électrons non-interagissant soumis à deux potentiels externes dont l'un est dû aux noyaux et l'autre aux effets d'échange et de corrélation :

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H(\rho) + V_{xc}(\rho) + V_{ext}(\rho) \quad (2.27)$$

$$\text{Avec : } V_{ext}(\rho) = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.28)$$

L'hamiltonien correspondant est désigné par hamiltonien de Kohn et Sham et s'écrit :

$$H_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (2.29)$$

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \quad (2.30)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} est la dérivée de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation :

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}(\rho)}{\delta \rho} \quad (2.31)$$

La densité exacte de l'état fondamental d'un système à N électrons est :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(\vec{r})^* \varphi_i(\vec{r}) \quad (2.32)$$

où $\varphi_i(\vec{r})$ est la fonction d'onde d'une seule particule qui décrit mathématiquement des quasi-particules et non les fonctions d'ondes des électrons, et qui est la solution de l'équation de Kohn et Sham à une particule :

$$\hat{H}_{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.33)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} dr' + V_{xc} + V_{ext} \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.34)$$

Cette approche donne une description basée sur N fonctions d'ondes à un électron (φ_i) au lieu de la fonction d'onde de N électrons (ψ) [143]. Ceci implique la résolution de N équations de Schrödinger "mono-électroniques", ce qui nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations connues par équations de Kohn et Sham. L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de cette approche est ainsi de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.35)$$

Où V_{eff} représente le potentiel effectif dans lequel baignent les électrons et a pour expression :

$$V_{eff}(\vec{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} dr' + V_{xc} + V_{ext} \quad (2.36)$$

et où la densité des N fonctions d'onde mono-électroniques est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi(\vec{r})|^2 \quad (2.37)$$

Ces trois équations, du fait de leur interdépendance, doivent être résolues de manière auto cohérente, c'est-à-dire à l'aide d'un processus itératif à partir d'une densité initiale tel que montré sur le schéma ci-après :

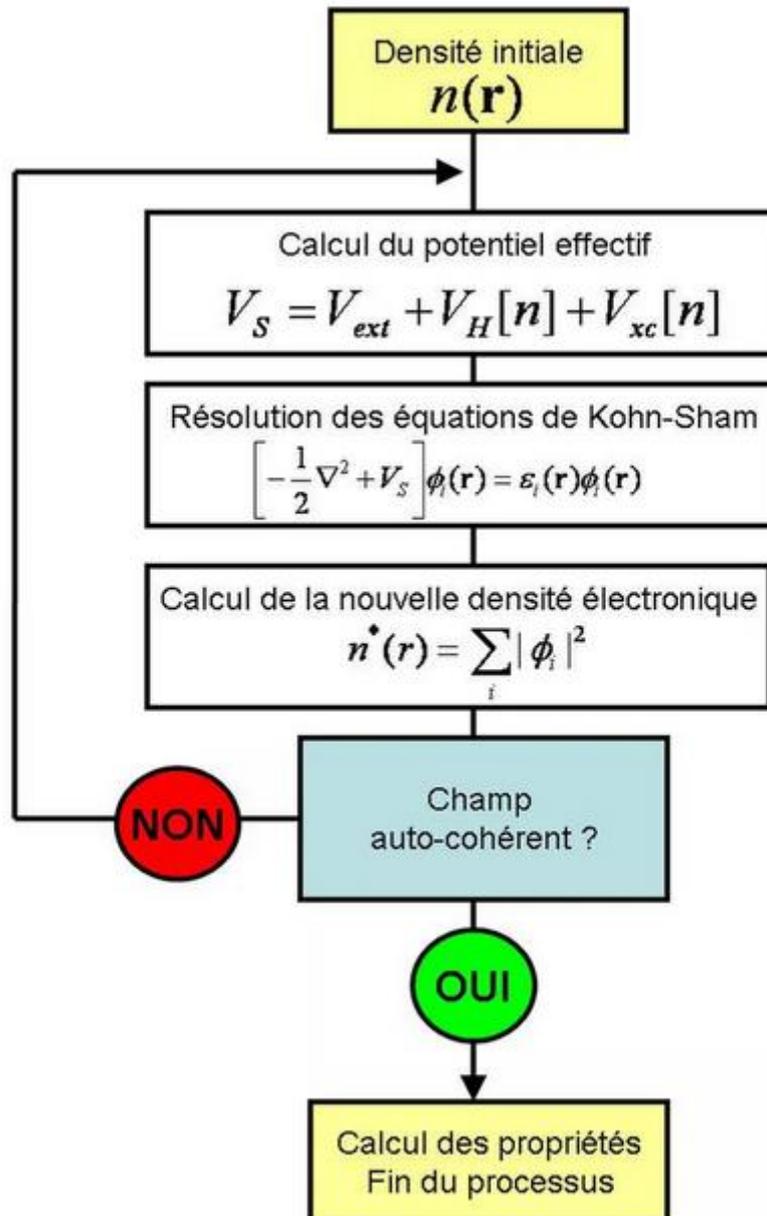


Figure III.1 Le processus de la n-ième itération dans le cycle auto-cohérent des équations de Kohn et Sham.

III.5.4 Le traitement du terme d'échange et de corrélation :

La méthode de Kohn et Sham demeure exacte dans sa formulation, car tous les termes de l'énergie, et leur potentiel associé, peuvent être évalués, sauf celui d'échange-corrélation, qui n'est pas connu exactement même s'il apparaît comme un terme correctif. Plus la connaissance de ce dernier sera précise, plus la densité sera connue avec précision, et donc plus proche sera l'énergie déterminée par rapport à l'énergie exacte. De ce fait, la fonctionnelle d'échange et de corrélation doit être approchée de manière à fournir une description aussi précise que possible du système. Dans tous les cas, il est nécessaire de recourir à diverses approximations dont nous allons présenter les plus utilisées.

III.5.4.1 L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA pour Local Density Approximation) [15,16] propose une approche de l'énergie d'échange et de corrélation ; on présume qu'elle ne dépend que de la densité locale et de l'énergie d'échange et de corrélation relative à chaque particule, cette dernière étant plongée dans un gaz électronique.

En d'autres termes, cela veut dire qu'au point r , l'énergie d'échange et de corrélation (par atome) d'un gaz d'électrons homogène, notée $\epsilon_{XC}(\vec{r})$, est égale à l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons non homogène mais ayant la même densité $\rho(\vec{r})$. Alors, l'énergie d'échange et de corrélation totale $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ est donnée pour tout le volume comme étant :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \epsilon_{XC}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.38)$$

$$\text{Avec : } \epsilon_{xc}(\vec{r}) = \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] \quad (2.39)$$

Où $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ est la densité homogène d'un gaz d'électrons qui peut être constante, mais dans la plupart des cas, elle est déterminée par des procédures de paramétrisation comme celle de Wigner (1938) [5], de Hedin et al. (1971) [17], de Vosko-Wilk-Nussair (1980) [18], de Perdew et Zunger (1981) [19] ou même de Ceperley et Alder [20].

La densité $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (2.40)$$

$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ étant la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [8] :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = -C_x \rho(\vec{r})^{1/3} \quad \text{avec : } C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \quad (2.41)$$

$$V_x = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (2.42)$$

$\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ étant la fonctionnelle d'énergie de corrélation paramétrisée.

Les approximations de ce potentiel d'échange et corrélation sont cependant nettement meilleures si on fait usage des densités de spin, ce qui est la manière la plus aisée de tenir compte des règles de Hund. On obtient alors l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA, Local Spin Density Approximation) qui est une généralisation directe de la LDA incluant le spin électronique ; dans ce cas, la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{LSDA}(\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.43)$$

$$\text{Avec : } \rho(\vec{r}) = \rho \uparrow(\vec{r}) + \rho \downarrow(\vec{r}) \quad (2.44)$$

Où $\rho \uparrow(\vec{r})$ et $\rho \downarrow(\vec{r})$ désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin up (\uparrow) et spin down (\downarrow).

La plupart des paramétrisations de ces fonctionnelles LSDA ont été obtenues en calculant exactement l'énergie d'un gaz d'électrons infini pour différentes densités électroniques données [21,22]. De plus, les formes analytiques de $\varepsilon_{xc}^{LSDA}(\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r}))$ ne font pas appel à des paramètres externes empiriques dans la procédure de paramétrisation.

L'idée de base de la LDA est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant, sur des portions infinitésimales, les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système inhomogène. Cette approximation est raisonnable pour un système où la densité varie lentement, mais cette condition n'est pas satisfaite en pratique. Cependant, la LDA se révèle efficace et son application aux atomes et aux molécules se justifie par le succès de ses applications numériques.

III.5.4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

La LDA donne un bon résultat pour un système avec une densité lentement variable. Mais comme toute modélisation, cette approximation atteint ses limites lorsqu'il s'agit de traiter des systèmes dont la densité $\rho(\vec{r})$ varie localement à travers son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$. On a alors recours à l'introduction du gradient de la densité dans la description des effets d'échange et de corrélation.

L'approximation du Gradient Généralisé (GGA pour Generalized Gradient Approximation) dans laquelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ se comporte, d'une manière générale, comme une fonction de la densité d'électrons et dépend de sa variation locale car le gradient permet de prendre en compte la variation de la densité au voisinage de chaque point.

La fonctionnelle de l'échange et corrélation est donnée par :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2.45)$$

Où f_{xc}^{GGA} dépend en particulier de la fonctionnelle utilisée.

Plusieurs travaux de paramétrisation ont été réalisés, notamment ceux de Perdew et Wang 86 (PW86) [23], Becke (1988) [24], Perdew et Wang 91 (PW91) [25], Handy et Cohen [26], Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE, 1996) [27], Wu et Cohen (WC, 2006) [28] et Perdew et al. (PBEsol, 2008) [29].

En pratique, les fonctionnelles GGA traitent séparément la partie échange et la partie corrélation. Certaines approximations, telle que celle de Perdew et Wang (PW91) corrigent à la fois l'échange et la corrélation, tandis que d'autres, comme celle de Becke (1988) [24], notée BLYP, qui est une combinaison de la fonctionnelle de Becke qui traite l'échange et de celle de Lee, Yang et Parr [30] qui, pour sa part, traite la corrélation.

L'avènement de ces fonctionnelles de type GGA est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT en chimie et en physique de la matière condensée dans les années 1990 en raison de leurs capacités à :

- améliorer d'une façon significative la précision des calculs par rapport à la LDA, en particulier ceux relatifs à l'énergie de liaison, aux énergies totales [31,32], aux barrières énergétiques ainsi qu'aux différences d'énergie entre deux structures distinctes [33-36].

- allonger et assouplir les liaisons [37].

- apporter une meilleure description des volumes à l'équilibre, des modules d'élasticité et des propriétés magnétiques des composés.

III.5.5 La résolution des équations de Kohn et Sham :

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle \quad (2.46)$$

L'idée est de ne pas résoudre de façon directe cette équation mais d'écrire préalablement les $\varphi_m(\vec{r})$ dans une base finie de fonctions $\varphi_p^b(\vec{r})$ selon :

$$\varphi_m(\vec{r}) = \sum_{p=1}^p c_p^m \varphi_p^b(\vec{r}) \quad (2.47)$$

où $m = n$, \vec{k} ; \vec{k} désigne le vecteur d'onde appartenant à la première zone de Brillouin dans le cas d'un réseau cristallin, $\varphi_p^b(\vec{r})$ les fonctions de base et c_p^m les coefficients de développement en série de $\varphi_m(\vec{r})$ correspondants aux orbitales qui minimisent l'énergie totale. Ces coefficients permettent d'exprimer $\varphi_m(\vec{r})$ dans une base donnée $\varphi_p^b(\vec{r})$ et, par conséquent, de résoudre l'équation de Kohn et Sham.

Pour une valeur finie de p , le choix de la base s'effectuera et l'équation de Schrödinger précédente devient un problème aux valeurs propres :

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \varphi_i^b | \hat{H} | \varphi_j^b \rangle - \varepsilon_m \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle & \vdots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1^m \\ \vdots \\ C_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.48)$$

Qui peut s'écrire sous la forme séculaire suivante :

$$(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij}) C_p^m = 0 \quad (2.49)$$

Où $H_{ij} = \langle \varphi_i^b | \hat{H} | \varphi_j^b \rangle$ et représente les matrices hamiltoniennes et $S_{ij} = \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle$ les matrices de recouvrement et qu'on résout en chaque point irréductible de la zone de Brillouin dans les deux cas.

Par rapport à l'énergie, le système d'équations séculaires présente une linéarité. Ainsi l'hamiltonien du problème a été transformé en un problème aux valeurs

proposes ε_m et fonctions propres $\varphi_i^k(\vec{r})$ bien connu dans le cadre de théorie Hartree-Fock et qui est couramment résolu de méthodes numériques standards.

III.6 L'implémentation de la DFT :

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, plusieurs paramètres sont prépondérants dans la résolution de l'équation de Schrödinger, notamment l'énergie cinétique, l'énergie d'échange et de corrélation ainsi que la nature de la base et du potentiel :

- Le traitement de l'énergie cinétique peut être effectué d'une façon non-relativiste dans le cas des éléments légers, cependant, pour les systèmes comportant des éléments lourds, un traitement relativiste est mieux adapté pour plus de précision dans les calculs.
- Le terme d'échange et de corrélation est traité en utilisant l'une des approximations mentionnées auparavant (LDA, GGA, méta-GGA. . .etc.) indépendamment des conditions aux limites, de la forme du potentiel et de la base choisie.
- Les bases de type orbitale atomique ou orbitale localisée peuvent être utilisées à la fois pour les systèmes non périodiques (molécules) et pour les systèmes périodiques. Cependant, pour les systèmes cristallins (périodiques), les bases d'ondes planes sont mieux adaptées.
- Le traitement du potentiel est lié au choix de la base ; à titre d'exemple, une base d'ondes planes pure est utilisée conjointement avec un pseudo potentiel. De même, une base Augmented Plane Wave est typiquement utilisée dans un traitement all électrons en appliquant les conditions aux limites périodiques.

Plusieurs méthodes ont été mises en œuvre pour la description des systèmes atomiques ou moléculaires dont la méthode du pseudo potentiel [38], les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (Linear

Combinaison of Atomic Orbitals ou LCAO) [39-43], la méthode linéaire des orbitales Muffin-Tin(LMTO) [44] et la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) [44].

Ci-après, nous donnons une description schématique (Figure III.2) des principaux choix d'implémentation disponibles dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour le calcul des systèmes moléculaires, en surfaces ou solides à partir de l'équation de Schrödinger.

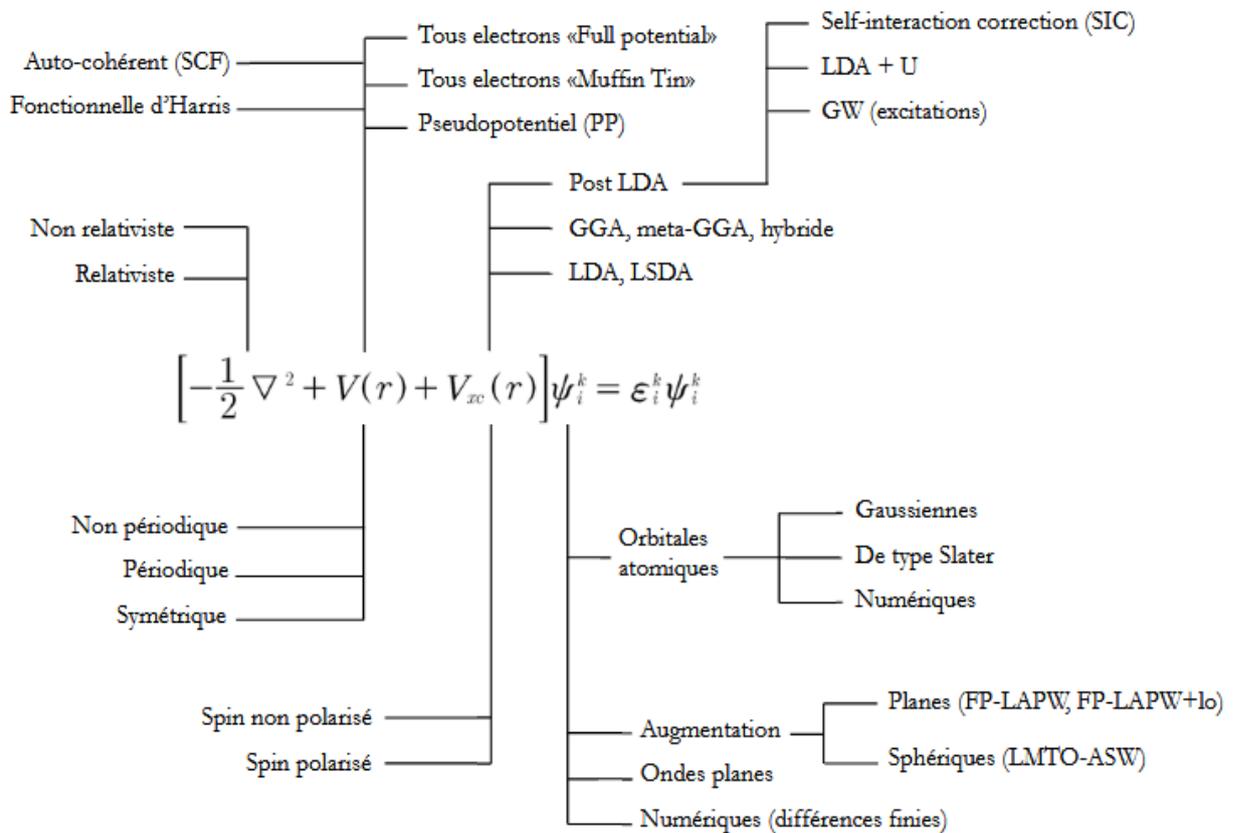


Figure III.2 Les principales implémentations de la DFT.

Dans notre travail de recherche, nous avons fait appel à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) qui est une méthode à potentiel total du fait qu'elle tient compte du potentiel de tous les électrons du

ystème considéré, ce qui fait d'elle l'une des méthodes les mieux adaptées pour le calcul des structures électroniques des solides périodiques. Cette méthode est lourde en termes de coût ou de temps de calcul, mais elle demeure la plus précise. Les détails de la méthode FP-LAPW seront développés dans ce qui suit ce chapitre.

III.7 Les méthodes de calcul :

III.7.1 Introduction :

Les recherches théoriques et expérimentales dans le domaine des sciences des matériaux ont connu un grand progrès, grâce à l'apport précieux de la physique numériques, qui a permis la découverte des techniques basées sur des méthodes de calculs de structures électroniques qui permettent la résolution de l'équation de Kohn-Sham.

Ces méthodes peuvent être subdivisées en trois catégories :

- Les méthodes empiriques utilisant les données expérimentales.
- Les méthodes semi-empiriques qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement.
- Les méthodes ab-initio (de premier principe), utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Ces méthodes nous permettent de faire un calcul de structure de bandes d'énergie, d'où la détermination des propriétés électroniques des solides.

Une des procédures les plus performantes pour effectuer de tels calculs correspond à la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) qui sera présentée ci-après. Cette méthode repose sur le développement des fonctions d'ondes sur une base d'ondes planes. La manière standard de

choisir la base d'ondes planes est de considérer toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine limite qui est l'énergie de coupure.

Où cette méthode est l'une des méthodes les plus exactes en ce qui concerne le calcul de la structure électronique des solides et ceci en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la DFT.

III.7.2 La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW):

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen (1975) [45], à partir de la méthode des ondes planes augmentées (APW) elle-même élaborée par Slater [46,47] et constitue une amélioration de cette dernière. Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère Muffin Tin ou MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{III .50})$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW (Full-Potential LAPW). Aussi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

III.7.2.1 Méthode APW (Augmented plane wave) :

Slater a exposé la méthode APW dans son article [46]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonction d'ondes sont de la forme Muffin-Tin présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'ondes peuvent être considérés comme étant lisses.

En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère (MT) et ondes planes dans la région interstitielle (Figure III.3).

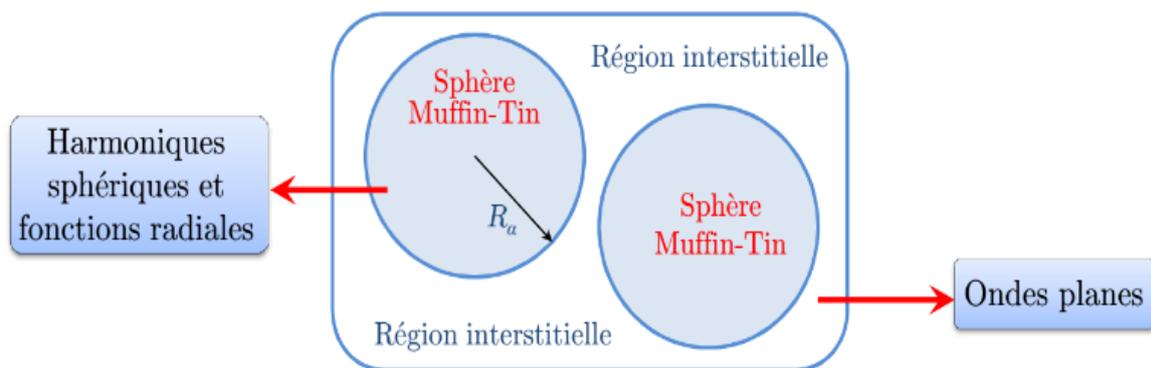


Figure III.3 Partition de l'espace selon la méthode APW en zone Muffin-Tin et en zone interstitielle.

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

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K).r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_L(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{(III.51) Où } R_\alpha$$

représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques $Y_{l,m}$.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{III. 52})$$

Les fonctions radiales définies par l'équation (III. 52) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de la sphère [45] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r \cdot U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r \cdot U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{III. 53})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 et où le recouvrement est construit en utilisant l'équation (III.53) et en l'intégrant par parties. Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en remarquant que :

- les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.
- les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique lorsque E_l est une valeur propre. De manière à assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients $A_{l,m}$ doivent être développés en fonction des coefficients C_G à partir du développement en harmoniques sphériques des ondes planes existantes dans les régions interstitielles, ce qui conduit à la condition :

$$A_{l,m} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\infty)} \sum_G C_G j_l(|K + G|R_\infty) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{III.54})$$

L'origine est prise au centre de la sphère ; les coefficients A_{lm} sont déterminés par les coefficients C_G ; les paramètres E_l constituent les coefficients variationnels dans cette méthode.

Les fonctions individuelles, d'indice G , deviennent ainsi des ondes planes ajustées à des fonctions radiales dans les sphères MT et correspondent, de ce fait, à des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves).

Ce formalisme fournit une description relativement satisfaisante pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie et de la coordination de la structure du matériau. En outre, les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger mais uniquement pour l'énergie E_l . Il leur manque une certaine flexibilité pour rendre compte des modifications de la fonction d'onde lorsque la bande d'énergie dévie de cette valeur de référence. En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'énergie d'indice G . Ce qui signifie que les bandes d'énergie, pour un point k donné, ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

En raison de certaines limitations de la méthode APW, d'autres méthodes de calcul de structure électronique (dérivées de la méthode APW) ont été développées, notamment les méthodes LAPW, LAPW+lo et APW+lo [48, 49,51].

III.7.2.2 La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) :

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère muffin-tin, et la deuxième est l'espace restant qui représente la région interstitielle.

La fonction de base de la méthode LAPW possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales dans les sphères.

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r) Y_{lm}(r)$ par rapport à leur énergie.

Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $\dot{U}_l(r) Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{III. 55})$$

La fonction d'onde devient :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_L(r) + B_{lm} \dot{U}_L(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.56})$$

Où A_{lm} et B_{lm} sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans les méthodes APW.

Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \cdot \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{III.57})$$

Ou $O(E - E_l)^2$ représente l'erreur quadratique énergétique.

Deux paramètres régissent la précision de la méthode LAPW : le produit $R_\alpha^{min} K_{max}$ et I_{max} .

R_α^{min} : Représente le plus petit rayon des sphères muffin-tin.

K_{max} : La coupure des ondes planes dans la région interstitielle.

I_{max} : La coupure du moment angulaire dans les sphères muffin-tin.

Un choix judicieux de ces paramètres de coupure consiste à prendre $R_\alpha^{min} \times K_{max} = I_{max}$ mais en pratique I_{max} est fixé à 10 et $R_\alpha^{min} K_{max}$ est compris entre 6 et 9.

La méthode LAPW dérive de la méthode APW, elle se réduit à la méthode APW lorsque E_l est égale à la valeur de l'énergie E . De plus, les erreurs commises sur la fonction d'onde sont de l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et de $O(E - E_l)^4$ sur les bandes d'énergies, ce qui indique que le meilleur choix du paramètre E_l doit être au centre de la bande pour assurer de bons résultats. Par ailleurs, on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et on sélectionne par la suite le paramètre qui donne l'énergie la plus basse.

Les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à chaque état du cœur strictement limité à la sphère MT. Cette condition n'est jamais satisfaite en totalité excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même nombre azimutal l ; par conséquent, les états semi-cœur risquent d'être confondus avec les états de valence.

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode LAPW sont sensibles au choix du paramètre E_l . Le cas le plus critique se situe là où il y a un chevauchement entre les bases LAPW et les états du cœur [46], ce qui induit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie ; ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes (the ghost band). Cependant, ces bandes fantômes sont facilement identifiables car elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans les sphères.

La solution idéale pour éliminer ces bandes fantômes du spectre, c'est de rendre le paramètre d'énergie E_l égal à l'énergie de l'état du cœur.

Dans la méthode (FP-LAPW) les fonctions de base $U_l(r)$ sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition qu'elles soient, ainsi que leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$, continuées à la limite de cette sphère et à celle des ondes planes dans la région interstitielle. Ainsi, la construction des fonctions de base consiste à déterminer :

- les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ pour le cas non-relativiste ou relativiste, selon le nombre atomique de l'élément étudié.
- les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisferont aux conditions aux limites. La condition aux limites permet de déterminer les moments angulaires de coupure l_{max} de la représentation des sphères dans les termes du coefficient des ondes planes G_{max} (pour les détails concernant la détermination des fonctions radiales relativistes et non-relativistes et des coefficients A_{lm} et B_{lm} , se référer à [48,52]).

III.7.2.3 L'amélioration de la méthode LAPW :

La méthode LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie E_l au centre des bandes. Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états semi-cœur, états intermédiaires entre un état de valence et un état de cœur, le choix d'une seule valeur d'énergie E_l peut se révéler insuffisant.

En effet, les états de valence sont situés à l'extérieur de la sphère muffin-tin et participent à la liaison chimique. Par contre, les états de cœur sont complètement enfermés à l'intérieur de la sphère muffin-tin. Ils sont caractérisés par le fait qu'ils ne participent pas directement dans la liaison chimique. Mais à cause des hybridations électroniques, certains états semi-cœur participent à la liaison mais avec une faible contribution.

Pour traiter cette situation, deux moyens peuvent être utilisés : l'usage des fenêtres d'énergie multiple et l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

III.7.2.3.a Les fenêtres d'énergie multiple :

C'est la technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur. Elle consiste en la discrétisation du spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [53] tel que montré dans (figure III.5) Les états de valence et du semi-cœur sont séparés au moyen de fenêtres dont un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a présence de bandes fantômes entre l'état de semi-cœur et ceux de valence.

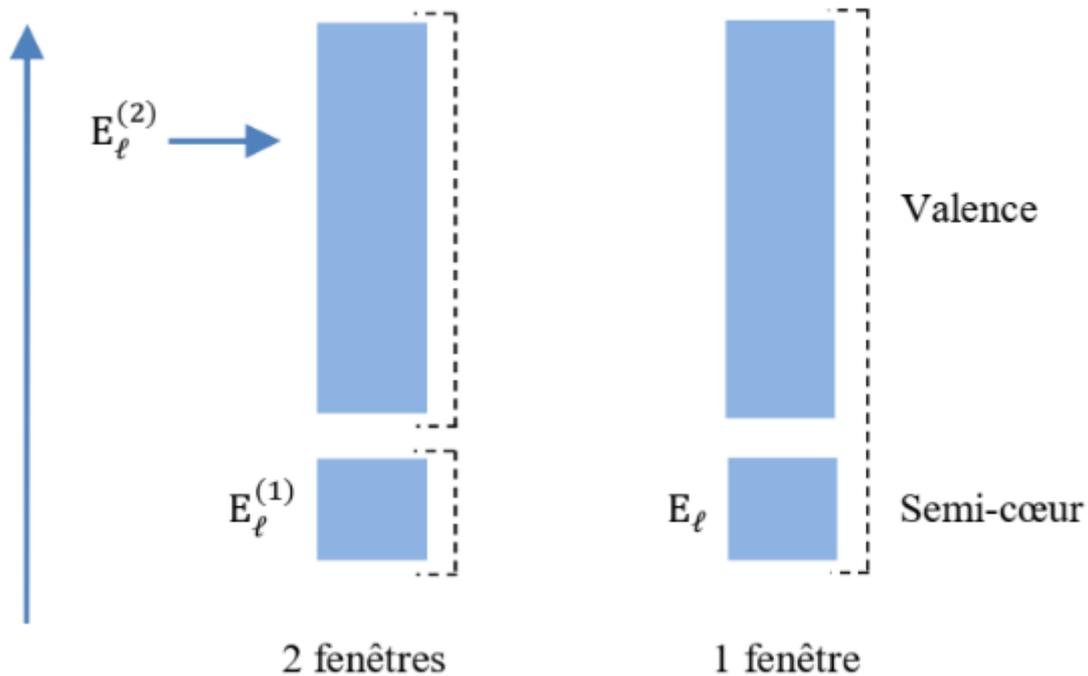


Figure III.4 Les fenêtres d'énergies multiples.

III.7.2.3 b Développement en orbitales locales:

III.7.2.3.b.1 Méthode LAPW plus les orbitales locales (LAPW+LO):

En 1991, Singh [54] a introduit l'idée des orbitales locales (LO) qui, en plus de l'amélioration de la flexibilité variationnelle, permettent le traitement efficace des états de semi-cœur, et sont complètement confinées dans les sphères MT.

Les orbitales locales sont construites par les fonctions radiales de LAPW et à l'énergie E_1 dans la région de valence et la troisième fonction radiale à E_2 autour de l'énergie des états semi-cœur. En d'autres termes, elles se composent d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces deux fonctions.

Une orbitale locale (LO) est définie par :

$$\varphi^{LO}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm}^{LO} U_{1l}(r, E_{1l}) + B_{lm}^{LO} \dot{U}_{1l}(r, E_{1l}) + C_{lm}^{LO} U_{2l}(r, E_{2l})] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.58})$$

Cette méthodologie permet de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une fenêtre d'énergie unique. Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné. Elle est nulle dans la région interstitielle et dans les sphères Muffin-Tin des autres atomes. Les coefficients A_{lm}^{LO} , B_{lm}^{LO} et C_{lm}^{LO} sont déterminés de telle sorte que l'orbitale locale est normalisée et que sa valeur et sa tangente soient nulles aux limites des sphères Muffin-Tin.

III.7.2.3.b.2 La méthode APW+lo:

Dans la méthode APW, les fonctions de base dépendent de l'énergie, et ceci constitue un problème. La méthode LAPW+LO permet l'élimination de cette dépendance mais au détriment de la taille de la base car ceci requiert une base plus grande et par conséquent, impose des limitations aux méthodes APW et LAPW+LO.

En l'an 2000, Sjöstedt & al. [55] ont proposé la méthode «APW+lo», qui inclut une base indépendante de l'énergie et de même taille que celle utilisée

dans la méthode APW. L'une des forces de cette méthode est qu'elle combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

La base APW+lo contient deux types de fonctions d'ondes, le premier étant les ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergie E_l fixées :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G \cdot e^{i(G+K) \cdot r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.59})$$

Mais ceci n'est pas suffisant pour décrire les fonctions propres. De ce fait, on ajoute un deuxième type de fonctions, appelé «orbitales locales et noté lo», qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle des fonctions de base radiales.

Dans le deuxième type de fonctions, les orbitales locales «lo» sont différentes de celles de la méthode LAPW+LO, et elles sont définies par :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm}^{lo} U_l(r, E_{ll}) + B_{lm}^{lo} \dot{U}_l(r, E_{ll})] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.60})$$

La détermination des coefficients A_{lm}^{lo} et B_{lm}^{lo} se fait par normalisation et en considérant que l'orbitale locale s'annule à la limite de la sphère muffin-tin (mais sa dérivée est non nulle). Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que ceux de la méthode LAPW+LO, sans avoir recours à une valeur importante du produit $R_\alpha^{min} K_{max}$.

III.8 Code de calcul WIEN2k:

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, ce code est un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [56], qui a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes

températures [57], les minéraux [58], les surfaces des métaux de transition [59], les oxydes non ferromagnétiques [60], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [61]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [62] qui a été par la suite amélioré pour la version WIEN2k [63]. Notant que les différents programmes indépendants qui comprennent le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT, où ils peuvent être exécutés, en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul se résume en trois étapes :

III.8.1 Initialisation:

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), tel que les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires exécutés tel que:

NN: un sous-programme permettant de vérifier les distance entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi de déterminer le rayon atomique des sphères.

LSTART: il permet de générer les densités atomiques, aussi il définit comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY: il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEN: il génère le nombre de k-points dans la première zone de Brillouin.

DSART: il génère une densité électronique de départ (initiale) pour démarrer le cycle auto-cohérent (le cycle SCF), où cette densité est produite par la superposition des densités atomiques qui sont déjà générées dans LSTART.

III.8.2 Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent):

Dans cette étape, les énergies et les densités électroniques de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont:

LAPW0: il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité électronique.

LAPW1: il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2: il calcule les densités électroniques de valence et l'énergie du niveau de Fermi.

LCORE: il calcule les états et les densités électroniques de cœur.

MIXER: il réunit les densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et du cœur).

Wien2k va donc exécuter une série de programmes pour converger (fonction auto-cohérente). Tout d'abord les différents potentiels vont être générés à partir de la densité électronique (programme lapw0), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (lapw1). Enfin, le code

détermine la densité de charge des électrons de valence et une énergie du niveau de Fermi (lapw2), ainsi que la densité de charge des états de cœur (lcore). La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme mixer qui va réunir les densités de charge pour les électrons de cœur, du semi-cœur et de valence pour chaque type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé en spin, lapw1, lapw2 et lcore sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin).

III.8.3 Détermination des propriétés:

Les vecteur \vec{K} qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont choisis dans la sphère de Muffin-Tin de rayon K_{\max} . Le paramètre $K_{\min} \cdot K_{\max}$ permet donc de définir la taille de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de Brillouin avec un nombre de vecteurs de Bloch assez important. Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce à Wien2k d'avoir accès à diverses propriétés physiques (forces, moments magnétiques, énergie totale...) ainsi qu'à des tracés de différents spectres (les densités d'états DOS, la structure de bandes.....).

Références bibliographiques

- [1] Schrödinger, E. Quantisierung, Ann. d. Physik. 79, 361-376, (1926).
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys., 87, 457 (1927).
- [3] D. R. Hartree, Proc. Cambridge. Philos. Soc., 24, 328 (1928).
- [4] V. A. Fock, Z. Phys., 15, 126 (1930).
- [5] E. P. Wigner, Trans. Faraday Soc., 34, 678 (1938).
- [6] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., vol. 23,1 1927, p. 542-548
- [7] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei, vol. 6,1 1927, p. 602-607.
- [8] P. A. M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc., 26, 376 (1930).
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [11] Richard M. Martin, Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods, Cambridge University Press, 2004, p-122.
- [12] M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci. 76, 6062 (1979).
- [13] M. Levy, Phys. Rev. A 26, 1200 (1982).
- [14] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods : a step-by-step introduction (Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium), 2002, ISBN 90-807215-1-4 (to be found at [http : //www.wien2k.at/reguser/textbooks](http://www.wien2k.at/reguser/textbooks)).
- [15] M. Schlüter and L. J. Sham, Physics Today 35, 30 (1982).

- [16] In Theory of the Inhomogeneous Electron Gas, edited by S. Lundqvist and N. H. March (Plenum, New York, (1983).
- [17] L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [18] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).
- [19] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [20] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [21] U. Von Barth and L. Hedin, J. Phys. C 5, 1629 (1972)
- [22] O. Gunnarson and B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B 13, 4274 (1976).
- [23] J. P. Perdew et Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- [24] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).
- [25] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [26] N. C. Handy et A. J. Cohen, Mol. Phys., 99, 403 (2001).
- [27] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [28] Z. Wu, R. E. Cohen, Phys. Rev., B 73 (2006) 235116.
- [29] 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, 136406 (2008).
- [30] C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, Phys. Rev. B 37, 785 (1988).
- [31] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev., B 46, 6671 (1992).
- [32] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev., B 48, 4978 (1993).

- [33] B. Hammer, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, Phys. Rev. Lett.,70, 3971 (1993).
- [34] B. Hammer, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett.,74, 3487 (1995).
- [35] D. R. Hamann, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett.,76, 660 (1996).
- [36] C. G. Morgan, P. Kratzer, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett.,82, 4886 (1999).
- [37] V. Ozolins, M. Körling, Phys. Rev.,B 48, 18304 (1993).
- [38] J. C. Phillips, Physical Review, vol. 112, p. 685, (1958).
- [39] F. Bloch, Z. Phys, vol. 52, pp. 555-600, (1928).
- [40] J. C. Slater, Quantum theory of molecules and solids : symmetry and energy bands incrystals vol. 2 : McGraw-Hill, (1965).
- [41] J. Slater, The Journal of Chemical Physics, vol. 43, pp. S228-S228, (1965).
- [42] J. Slater, Reviews of Modern Physics, vol. 37, p. 68, (1965).
- [43] J. M. Wills and B. R. Cooper, Physical Review B, vol. 36, p. 3809, (1987).
- [44] O. K. Andersen, Physical Review B, vol. 12, pp. 3060-3083, (1975).
- [45] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [46] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [47] J. C.Slater,Advences in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [48] D. J. Singh and L. Nordström, Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method,Second Edition, Springer (2006).
- [49] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods : a step-by-step introduction (Instituutvoor Kern- en Stralingsfysica,

K.U.Leuven, Belgium), 2002,ISBN 90-807215-1-4 (to be found at http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks).

[50] Richard M. Martin, *Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, 2004.

[51] <http://www.wien2k.at/lapw/>

[52] Fouad El Haj Hassan, «Contribution à l'étude des propriétés électroniques et structurales des composés à base de bore et de cuivre», Thèse de doctorat,

[53] D. Singh, *Phy. Rev. B* 43, 6388 (1991).Université de Metz,France (2000).

[54] D. Singh, *Phy. Rev. B* 43, 6388 (1991).

[55] E. Sjöstedt, L. Nordström, D. J. Singh, *Solid State Commun*, 114, 15 (2000).

[56] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, *Computer Code WIEN93*, Technical University,Vienna (1993).

[57] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, *Phys. Rev, B* 42, 2051 (1990).

[58] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, *American Mineralogist*, 81, 545 (1996).

[59] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett*, 74, 1387 (1995).

[60] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schögl and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett*, 81,1038 (1998).

[61] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett*, 75, 3545 (1995).

[62] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, *WIEN97*, Technical University, Vienna, (1997).

[63] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, Technical University, Vienna, (2008).

Chapitre 3
Résultats et
Discussions

IV.1. Introduction :

Par les temps qui courent. Le progrès scientifique et technologique est largement déterminé par le niveau de développement de la physique des semi-conducteurs et des dispositifs à semi-conducteurs. Et en raison de leurs utilisations dans divers domaines, nous en tant que physiciens, devons transformer un certain nombre de matériaux semi-conducteurs en matériaux utilisables et améliorer leur qualité.

Les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et mécaniques des solides sont largement mises à profit pour la réalisation de nombreux dispositifs et de différents appareils de mesure. Les propriétés de binaire SrS sont largement connues, par contre peu de résultats sont disponibles pour les composés semi-conducteurs ternaires $\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$.

Dans ce chapitre, nous présenterons Les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et mécaniques des composés ternaires $\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ pour la concentration $x = 0.25$ constituants nos semi-conducteurs magnétiques dilués pour étudier l'effet du dopage par les éléments 3d sur les différentes propriétés physiques, à savoir les propriétés structurales, électroniques et magnétiques, calculées en utilisant l'approche des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW+lo) de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) tel qu'implémenté dans le code Wien2K.

IV.2 Étude des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ et $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$:

IV.2.1 Détails de calcul :

Dans ce travail, notre but était d'étudier Les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et mécaniques du sulfure de strontium SrS en utilisant les calculs de premier principe ou « ab initio » basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1, 2], à savoir la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total plus les orbitales locales (FP-LAPW+lo) [3] implémentée dans le code Wien2K [4]. L'approximation du gradient généralisé de Wu et Cohen (GGA-WC) [5] est utilisée pour décrire le potentiel d'échange et de corrélation. Cette approximation est jugée très efficace en particulier pour l'optimisation géométrique des structures cristallographiques et dans le calcul des propriétés structurales de nos matériaux tels que le paramètre de maille, module de compressibilité et sa première dérivée.

Les propriétés électroniques, et spécialement les structures de bandes, sont calculées tout d'abord en utilisant l'approximation GGA-WC et ensuite corrigées par l'utilisation de l'approximation ou le potentiel TB-mBJ (pour Tran Blaha modified Becke Johnson) qui s'est révélée très efficace pour décrire les propriétés électroniques des composés semi-conducteurs ou isolants.

Nous avons élargi les fonctions de base en série de fourrier dans la région interstitielle jusqu'à $R_{MT} \times K_{MAX} = 8$ où R_{MT} est le rayon moyen des sphères muffin-tin [3] Le paramètre $R_{MT} K_{MAX}$ détermine la taille de la base dans la région interstitielle où R_{MT} est le plus petit rayon muffin tin et K_{MAX} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres . La valeur maximale des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères atomiques a été développée jusqu'à $I_{MAX} = 10$. Nous avons traité les

états de Strontium (Sr_{38}) : $5s^2$ et le soufre (S_{16}) : $3s^23p^4$ comme des états de valence car leurs énergies sont relativement élevées. Les effets relativistes sont pris en compte à travers tous les calculs pour la totalité des composés étudiés.

La zone de Brillouin a été échantillonnée en utilisant une grille de Monkhorst-Pack [6, 7] de $14 \times 14 \times 14$ k-points dans le calcul de l'énergie totale pour SrS dans la structure NaCl, ce qui correspond à un nombre de 104 k-points.

Les rayons muffin-tin R sont choisis de telle manière qu'il n'y aurait aucun recouvrement ou chevauchement des sphères muffin-tin. Les valeurs choisies sont 2.40 a.u. et 2.30 a.u. pour les atomes Sr et S, respectivement, tandis que l'énergie de coupure qui définit la séparation des états de valence des états de cœur a été prise égale à -6,0 Ry.

Le composé binaire SrS appartient à la famille des chalcogénures alcalino-terreux (famille II-VI), il contient des éléments de la deuxième colonne (alcalino-terreux) et la sixième colonne (chalcogènes) de la classification périodique des éléments. C'est un composé qui cristallisent dans la structure cubique à faces centrées de type (B1) ou rocksalt du NaCl montrée sur **la figure IV.1** où l'atome Sr est situé à l'origine (0, 0, 0) et l'atome S occupe la position de coordonnées (0.5, 0.5, 0.5) avec le groupe d'espace Fm-3m (N °.225) [8]. Dans cette structure, chaque atome ou cation Sr est entouré, dans un environnement octaédrique, par six atomes ou anions S situés à la même distance, et de même chaque anion S est entouré par six cations Sr ; la coordination est dite (6 :6).

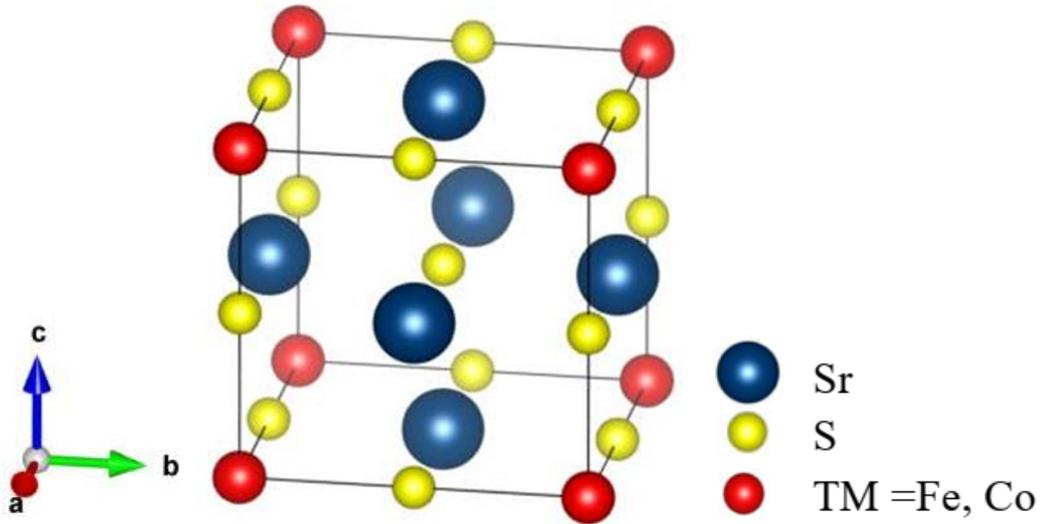


Figure IV.1 : La structure cristallographique rocksalt (B1) de composé SrS.

IV.2.2 Propriétés structurales :

Cette partie constitue l'étape la plus importante pour développer les calculs qui suivent, car les autres propriétés dépendent du paramètre cristallin optimisé. Elle consiste à déterminer le paramètre du réseau à l'équilibre (a_0), le module de compressibilité B et sa dérivée B' , voici pourquoi nous avons effectué un calcul auto cohérent (self-consistent) de l'énergie totale pour différentes volumes de la maille élémentaire de la structure rocksalt de $\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et aussi celle de $\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$. Les résultats obtenus ont été ensuite interpolés tel que montré sur **la figure IV.2**, en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [9] donnée par :

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

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right)^{-1/B'} \quad \text{IV.2}$$

* E_0 représente l'énergie correspondante au volume V_0 de l'état fondamental.

* Le paramètre du réseau d'équilibre a_0 et est donnée par le minimum de la courbe $E(V)$ et B est le module de compressibilité déterminé par la courbure de la courbe $E(V)$ et B' la dérivée du coefficient de compression tel que :

$$B = B' = \left(V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_0} \quad \text{IV.3}$$

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad \text{IV.4}$$

On a dans **le tableau (IV.1.1)** suivant Les résultats du calcul des paramètres structuraux d'équilibre pour le composé SrS dans la structure rocksalt obtenus par l'approximation GGA-WC et comparés à d'autres résultats expérimentaux [10] et théoriques [11,12,13].

SrS	a_0 (Å)	B(GPa)	B'
Nos calculs	5.9740	54.6171	3.4444
Expérimental	6.024 ^a	58 ^a	-
Autres calculs	5.972 ^b	47.94 ^b	4.34 ^b
	6.062 ^c	48.109 ^c	4.287 ^c
	6.023 ^d	51.103 ^d	-

^a: Référence [10], ^b : Référence [11], ^c : Référence [12], ^d : Référence [13].

Tableau IV.1.1 : Paramètre de réseau a_0 (Å), module de compressibilité B (GPa) et sa première dérivée B' du SrS à l'équilibre.

Le paramètre de réseau obtenu pour SrS en utilisant l'approximation GGA-WC est en bon accord avec les valeurs expérimentales [10] et avec les autres

valeurs théoriques [11, 12,13] dans le tableau IV.1.1 De même, en ce qui concerne le module de compressibilité.

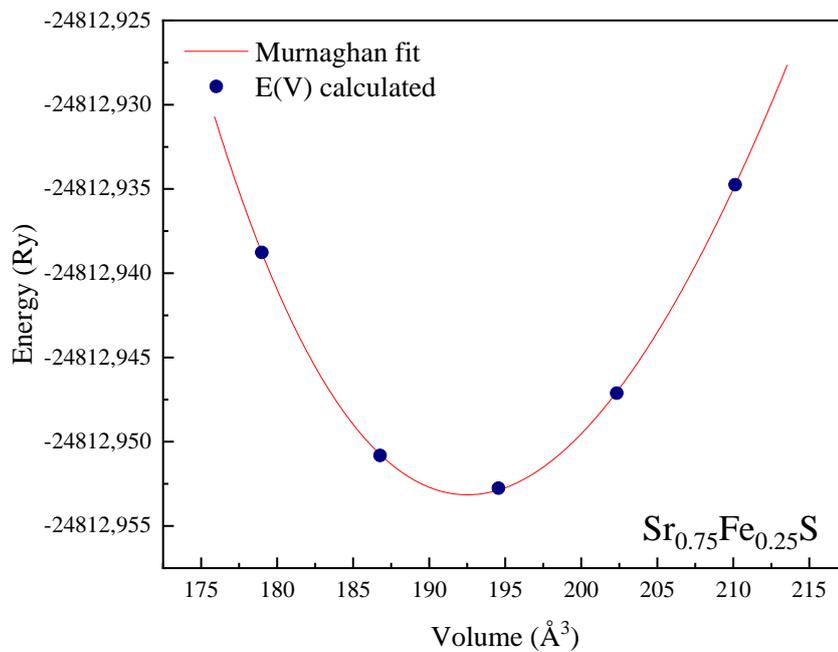


Figure IV.2.1 Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Sr_{0.75}Fe_{0.25}S calculée par l'approximation GGA-WC.

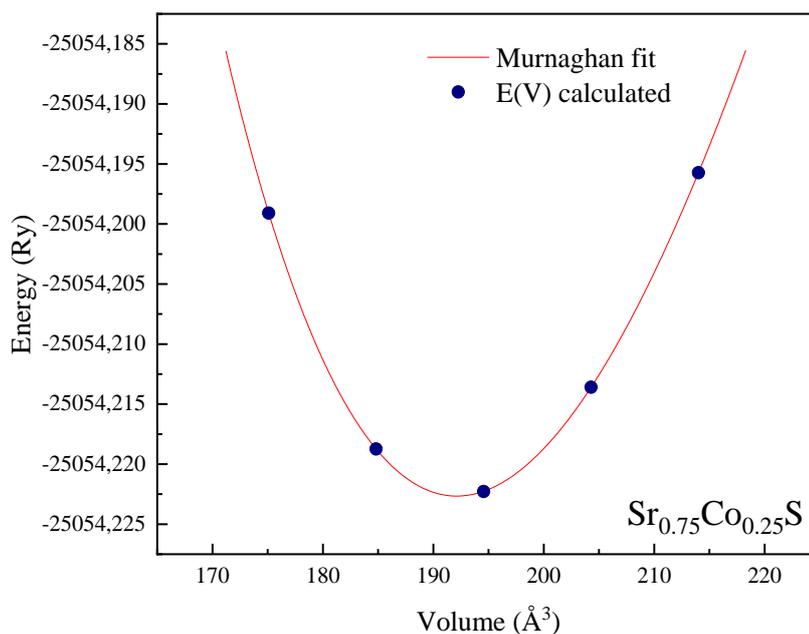


Figure IV.2.2 Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ calculée par l'approximation GGA-WC.

Compound	a(Å)	B(GPa)	B'
$\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$	5.7741	57.8742	4.2960
$\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$	5.7701	57.1680	4.5623

Tableau IV.1.2 – Paramètre de réseau a_0 (Å), module de compressibilité B(GPa) et sa première dérivée B' à l'équilibre des composés $\text{Sr}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ avec la concentration $x = 0.25$ de Fe et Co.

Les résultats des paramètres d'équilibre des composés $\text{Sr}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ avec la concentration $x = 0.25$ de Fe et Co sont représentés dans **le tableau IV.1.2**.

Pour nos composés ternaires, et au mieux de notre connaissance, il n'existe pas de travaux ou de données dans la littérature pour comparer nos résultats, et par conséquent, ils seront considérés comme étant prédictifs.

IV.2.3 Propriétés électroniques :

IV.2.3.1 Structure de bandes d'énergie :

Pour une fabrication profitable de dispositifs électroniques, la recherche de semi-conducteurs convenable en ce qui concerne les structures de bandes électroniques ainsi que les gaps énergétiques est très importante. La structure de bande représente les énergies possibles d'un électron en fonction de vecteur d'onde ou ces bandes sont représentées dans l'espace réciproque et le gap énergétique est connu pour être l'un des paramètres les plus importants dans les dispositifs parce qu'il est fortement lié à leur longueur d'onde de fonctionnement dans les applications optoélectroniques.

Dans cette partie, pour le but d'étudier la structure électronique de nos composés nous avons effectué le calcul des structures de bandes électroniques en spin polarisé suivant les directions de haute symétrie pour $\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ dans la structure rocksalt, en utilisant les paramètres du réseau optimisés au préalable et l'approximation GGA-WC et par la suite, l'approximation TBmBJ qui permet d'améliorer le calcul de la structure de bandes et par conséquent la valeur du gap.

Les structures de bandes d'énergie en spin polarisé, calculées le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin pour $\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ aux concentrations $x = 0.25$, obtenues par les approximations GGA-WC et TBmBJ, sont illustrées respectivement sur **Figure IV.3.1** et **Figure IV.3.2**.

La forme alternative de la GGA-WC [5] apportée par le potentiel modifié de Becke et Johnson (mBJ modified Becke Johnson) [14] et amélioré par Tran et Blaha (TB-mBJ) [15]. Est corrigée par l'approximation TB-mBJ pour améliorer

le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson et permet d'obtenir des gaps précis et comparables aux données expérimentales.

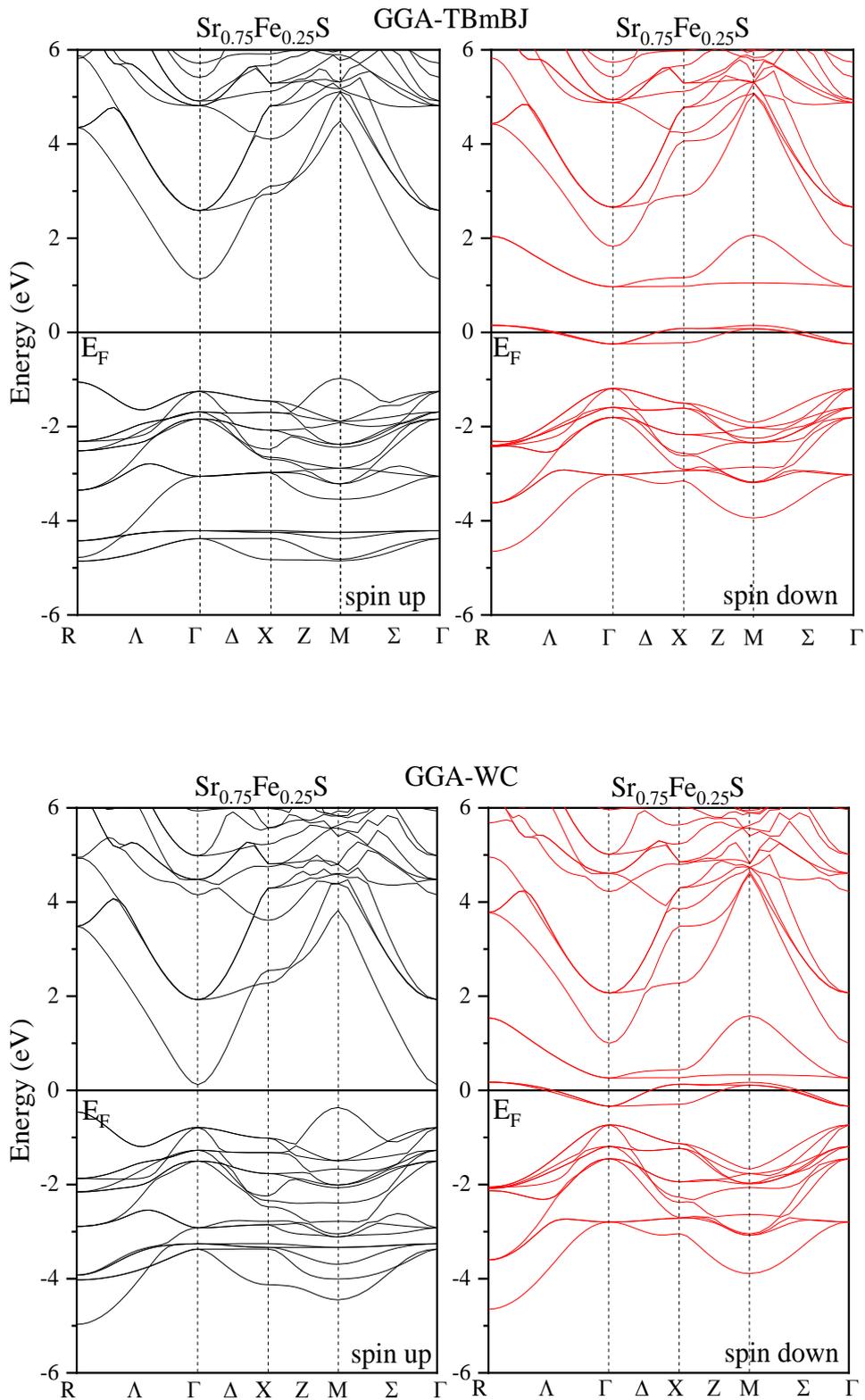


Figure IV.3.1 – Structures de bandes du composé $\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ obtenues en utilisant GGA-WC et TBmBJ-WC. Le niveau de Fermi est situé au zéro.

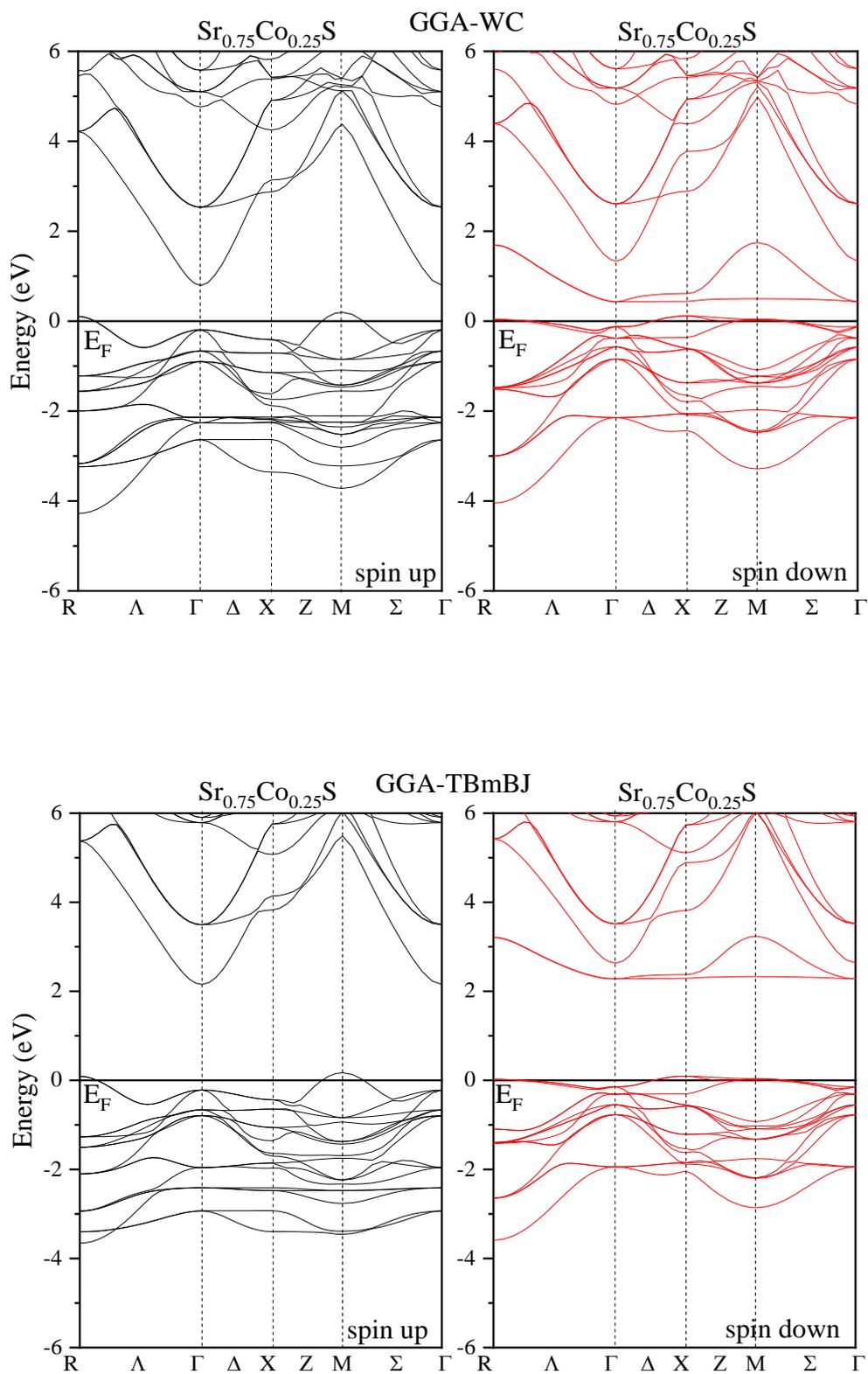


Figure IV.3.2 – Structures de bandes du composé $\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ obtenues en utilisant GGA-WC et TBmBJ-WC. Le niveau de Fermi est situé au zéro.

De prime abord, on constate que ces figures montrent clairement, que pour les deux composés étudiés, l'existence d'un grand échange de splitting entre les états des spins majoritaires (spin up) et les états des spins minoritaires (spin down) à travers le niveau de Fermi. Ceci signifie que l'introduction des atomes de métaux de transition Fe et Co, dans le semi-conducteur hôte SrS, conduit à l'apparition d'un ordre magnétique dans les deux composés.

De même, les principales caractéristiques qui présentent ces figures sont que les structures de bande en spin polarisé calculées pour le composés $\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ pour la concentration $x=0.25$ présentent un comportement clairement demi-métallique ferromagnétique (DMF) , tandis que le composé $\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ confère un comportement métallique ou le niveau de Fermi ici intercepte le haut de la bande valence ce pour les deux approximations utilisés (GGA-WC et TB-mBJ) , usuellement les structures de bandes des spins majoritaires (spins up) exhibent un comportement métallique ,tandis que celles des spins minoritaires (spins down) présentent un gap DMF noté E_{HMF} , mais ceci est inversement a notre composé $\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, la bande interdite ou le gap E_{HMF} apparait dans la structure de bande des spins majoritaires (spins up) tandis que la structure de bande des spins minoritaires (spins down) présentent un caractère métallique , ce comportement n'a été observé que pour les composés II-VI dans la structure zinc blende et où la liaison est tétraédrique tels que le CdS, BeTe, ZnS et ZnSe dopés avec Fe, Co et Ni [16-19] , et CaS qui est récemment étudiée [20] .

Les valeurs des gaps demi-métallique ferromagnétiques obtenues par la GGA-WC et par TBmBJ et reportées sur **le tableau IV.2**, représentent la différence d'énergie la plus faible entre le minimum de la bande de conduction (CBM conduction band minimum) et le maximum de la bande de valence (VBM pour valence band maximum). Pour $\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, le CBM et le VBM sont situés aux points (Γ) et (M).

Nous reportons également sur **le tableau IV.2** les valeurs calculées du gap demi-métallique noté G_{HM} (flip gap), qui est un paramètre très important, requis pour les matériaux utilisés pour des applications en spintronique et défini comme étant le minimum entre l'énergie la plus basse des bandes de conduction des spins majoritaires(minoritaires) et les valeurs absolues de l'énergie la plus élevée des bandes de valence de spins majoritaires (minoritaires) par rapport au niveau de Fermi [21,22].

En outre TBmBJ donne des valeurs plus élevées et meilleures pour les gaps E_{HMF} et G_{HM} par rapport à la GGA-WC, GGA-PBE [23, 24] ou de même PBE+U [24] en raison du potentiel d'échange et corrélation semi-local TB-mBJ qui peut fournir des bandes interdites parfaites par rapport à l'approximation LDA et aux différentes versions de l'approximation GGA pour les semi-conducteurs et les isolants [25-27].

Compound	V_{xc}	$E_g(\Gamma-X)$ (eV)	E_{HMF} (eV)	G_{HM} (eV)	Behavior
SrS	GGA-WC	2.2904	-	-	SC
	TBmBJ	3.5714	-	-	SC
Sr_{0.75}Fe_{0.25}S	GGA-WC	-	0.4869	0.1217	HMF
	TBmBJ	-	2.1084	1.1314	HMF
Sr_{0.75}Co_{0.25}S	GGA-WC	-	-	-	MF
	TBmBJ	-	-	-	MF

Tableau IV.2 : Les gaps demi-métallique ferromagnétiques E_{HMF} (eV) et les gaps demi-métallique G_{HM} (eV) pour les composés $Sr_{1-x}TM_xS$ (TM=Fe et Co) aux concentrations $x = 0.25$.

IV.2.3.2 Densités d'états électroniques (DOS) :

La densité d'états DOS électroniques (DOS pour density of states) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes qui nous permet d'obtenir le comportement et le caractère électronique d'un système, elle décrit la distribution des états électroniques du système en fonction de l'énergie comme elle est liée à la structure de bandes et nous permet de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau et par conséquent le transfert de charge entre les atomes et les orbitales.

Pour illustrer encore plus la structure électronique des composés $\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ et $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ à la concentration $x = 0.25$, nous avons déterminé les densités d'états électroniques en spin polarisé totales (TDOS pour total density of states) et les densités partielles ou locales correspondantes (PDOS pour partial density of states) représentées sur **les figures IV.4.1, IV.4.2, IV.5.1 et IV.5.2**, respectivement. Les valeurs positives représentent les états des spins majoritaires (spins up) et les valeurs négatives ceux des spins minoritaires (spins down). Le niveau de Fermi est situé sur l'axe des abscisses au zéro et est représenté par une ligne continue noire verticale.

Les densités d'état totales (TDOS) de $\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ montrent un caractère demi métallique ferromagnétique typique en raison des comportements métallique des spins minoritaires et semi-conducteur des spins majoritaires comme mentionné sur **les figures IV.4.1, IV.4.2** conduisant ainsi à une polarisation en spin complète de 100% au niveau de Fermi. Pour $\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$, les densités d'états des spins majoritaires et minoritaires présentent un comportement métallique résultant de la présence des états Co-d et S-p au niveau de Fermi E_F comme nous pouvons le constater sur **les figures IV.5.1, IV.5.2**. Ces résultats sont cohérents avec les structures de bandes calculées et présentées auparavant sur **la figure IV.3.1 et la figure IV.3.1**.

Dans le contexte de la théorie du champ cristallin [28], le champ cristallin octaédrique est créé par six ligands S qui entourent l'atome du métal de transition TM, les ligands sont placés aux sommets d'un octaèdre imaginaire. le champ cristallin octaédrique divise les orbitales en deux groupes d'énergie différente, les orbitales triplement dégénérées t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) plus basses en énergie et les orbitales doublement dégénérées e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) plus haute en énergie. Cette séparation d'énergie est appelée l'écart de champ cristallin. Les propriétés optiques, magnétiques, et catalytiques des composés avec des orbitales d dépendent de l'écart de champ cristallin.

Pour nos deux composés étudiés, on remarque que les états e_g se situent à un niveau d'énergie plus élevé que les états t_{2g} ce qui confirme que l'impureté TM est située dans un environnement octaédrique ou bien soumise à un champ octaédrique.

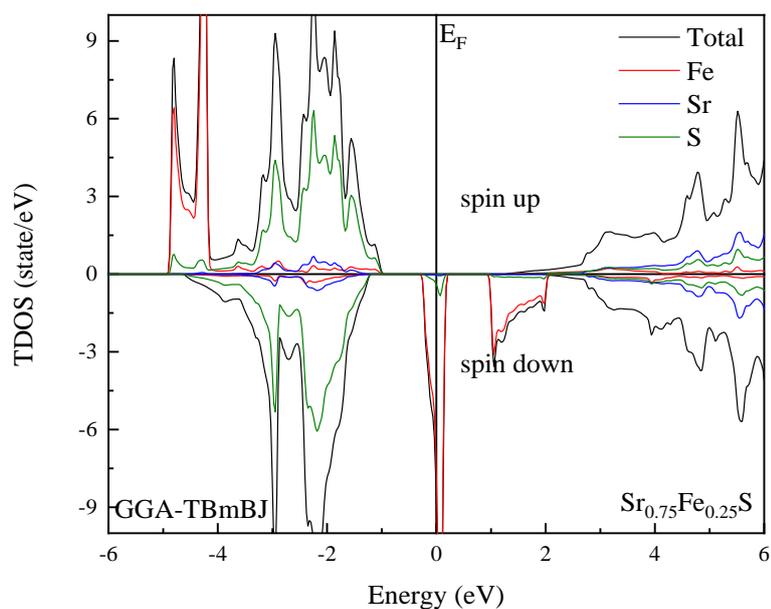


Figure IV.4.1 : Densité d'états électroniques totales (TDOS) en spin polarisé dans les supercellules pour : $\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$

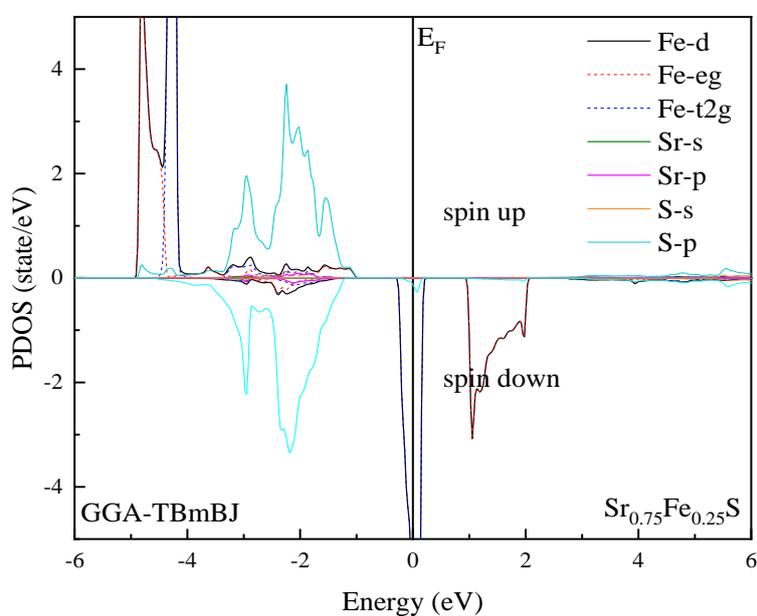


Figure IV.4.2 : Densité d'états électroniques partielles (PDOS) en spin polarisé dans les supercellules pour : $\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$

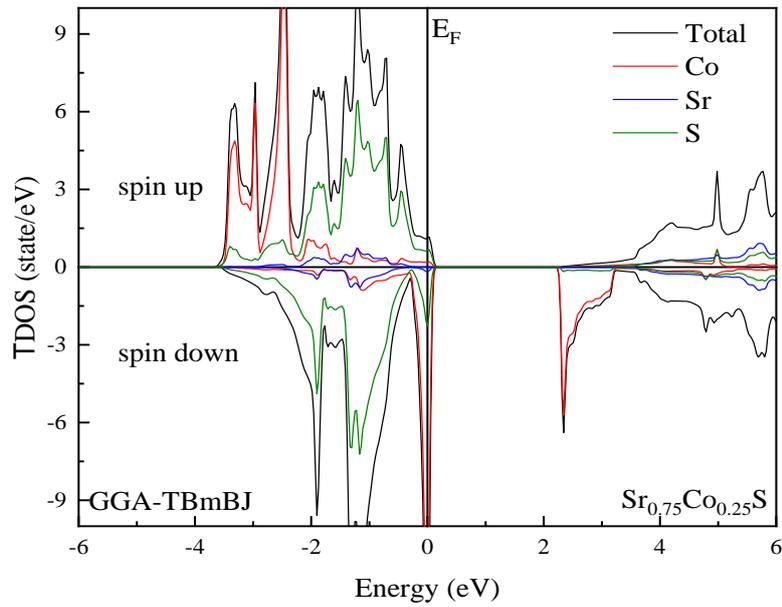


Figure IV.5.1 : Densité d'états électronique totales (TDOS) en spin polarisé dans les supercellules pour : $\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$

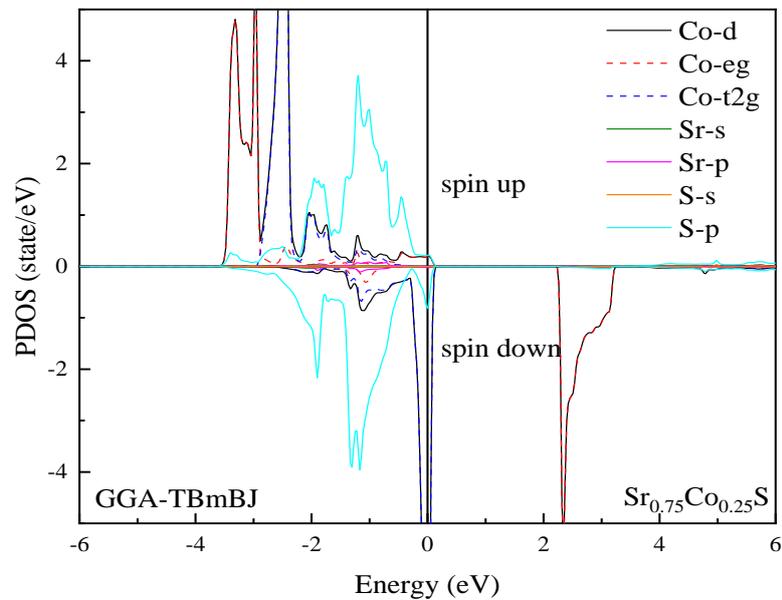


Figure IV.5.2 : Densité d'états électronique partielles (PDOS) en spin polarisé dans les supercellules pour : $\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$

La densité d'états électroniques partielle (PDOS) montre que pour les deux chaînes de spins majoritaires et minoritaires de $\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ pour la concentration $x=0.25$ la région inférieure de la bande de valence est dominée par les états p(S) avec une petite contribution des états s(Sr) tandis que la région supérieure de la bande de conduction est formée par une contribution mineure des états p(S). De plus, le haut de la bande de valence pour les spins majoritaires et le bas de la bande de conduction pour les spins minoritaires proviennent principalement des états 3d(Fe).

Comme mentionné précédemment et illustré sur la **figure IV.4.2**, les spins majoritaires de $\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ sont semi-conducteurs avec une bande interdite claire et les spins minoritaires sont métalliques et les parties supérieures de leurs bandes de valence sont dominées par une contribution significative des états 3p(S) et 3d(Fe). Une forte hybridation est également observée, entre les états 3p(S) et les états $3d-t_{2g}$ (Fe), notamment à E_F conduisant à un comportement métallique de la densité électronique des spins minoritaires. En termes de contribution des états électroniques, la même tendance est observée pour $\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$, sauf que les densités d'états des spins majoritaires et minoritaires sont métalliques, ce qui indique le caractère ferromagnétique métallique (FM) de ce composé.

La polarisation en spin (P) est un facteur clé qui caractérise les matériaux demi-métallique, elle est considérée comme une mesure de l'asymétrie entre les densités d'états électronique de spin up et spin down de niveau de Fermi (E_F), la polarisation en spin est un paramètre important pour la compréhension des propriétés électronique et magnétique de ces matériaux, nous avons pu déterminer la polarisation (P) de nos composés en utilisant l'expression suivante, grâce aux densités d'états électroniques (DOS) calculées :

$$P = \frac{|n \uparrow (E_F) - n \downarrow (E_F)|}{|n \uparrow (E_F) + n \downarrow (E_F)|} \quad (\text{IV.5})$$

Où $n \uparrow (E_F)$ et $n \downarrow (E_F)$ sont respectivement les densités d'états des spins majoritaires et des spins minoritaires au niveau de Fermi E_F .

Pour le composé $Sr_{0.75}Fe_{0.25}S$, $n \uparrow (E_F)$ est égale à zéro au niveau de Fermi, et donc une polarisation de 100%, tandis que pour le composé $Sr_{0.75}Co_{0.25}S$ la polarisation est de 88.3313%.

On peut affirmer que les matériaux demi-métalliques ferromagnétiques ont une polarisation en spin de 100% en raison de leur comportement électronique particulier. Cependant, lorsque ces matériaux perdent leur caractère demi-métallique ferromagnétique, leur polarisation en spin diminue. La diminution de la polarisation en spin est souvent associée à une diminution de la conductivité électrique et de la magnétorésistance de ces matériaux.

IV.2.4 Propriétés magnétiques :

IV.2.4.1 Moments magnétiques :

Afin d'élucider l'origine du magnétisme dans nos composés, nous avons reporté dans **le tableau IV.3**, les moments magnétiques totaux calculés pour $Sr_{1-x}TM_xS$ (TM = Fe et Co) à la concentration $x = 0.25$ et le moment magnétique locaux dans les sphères muffin tin Sr, S, Fe et Co et dans les sites interstitiels.

Il est généralement connu qu'un matériau ferromagnétique demi-métallique typique doit avoir une valeur de moment magnétique total entière.

Compound	V_{xc}	M_{tot} (μ_B)	M_{TM} (μ_B)	M_{Sr} (μ_B)	M_S (μ_B)	M_{inter} (μ_B)
Sr_{0.75}Fe_{0.25}S	GGAWC	3.9844	3.5275	-0.0012	0.0879	0.1992
	TBmBJ	4.0001	3.7049	-0.0007	0.0781	0.0677
Sr_{0.75}Co_{0.25}S	GGAWC	2.8147	2.4174	0.0022	0.0974	0.1115
	TBmBJ	2.7631	2.5646	0.0006	0.0674	0.0131

Tableau IV.3 : Moment magnétique total et local (en magnéton de Bohr μ_B) à l'intérieur des sphères de muffin tin et dans les sites interstitiels des composés $Sr_{1-x}TM_xS$ (TM=Fe et Co) pour la concentration $x = 0.25$.

Dans les composés $Sr_{1-x}TM_xS$ dans la structure rocksalt avec la concentration $x = 0.25$, chaque atome TM (TM = Fe ou Co) occupe un site octaédrique **Figure IV.6** et contribue avec deux électrons à la liaison pendante de l'anion S^{2-} . L'ion TM^{2+} se substitue au cation Sr^{2+} et se trouve dans un environnement octaédrique entouré par six anions S^{2-} .

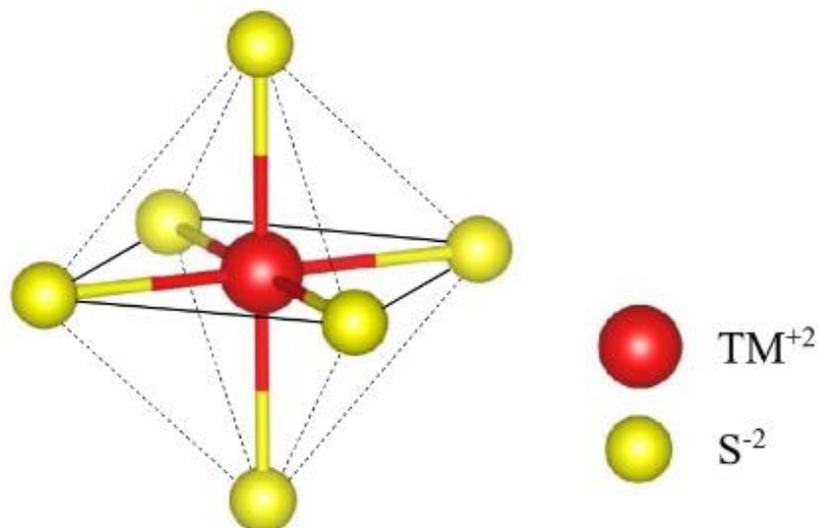


Figure IV.6 Ion de métal de transition TM^{2+} dans un site octaédrique ($TM^{2+} = Fe^{2+}$ et Co^{2+}).

La théorie du champ cristallin [28] explique bien les valeurs obtenues des moments magnétiques totaux de nos composés demi-métallique ferromagnétiques. En effet, dans le système cristallographique SrS, le cation Sr est substitué par l'atome de métal de transition qui participe à la liaison en cédant deux électrons pour compenser les deux trous engendrés par la lacune Sr. En conséquence, les états de valence des configurations électroniques de Fe et Co dans la structure hôte deviennent $\text{Fe}^{+2}(4s^03d^6)$ et $\text{Co}^{+2}(4s^03d^7)$, respectivement.

Pour $\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ à la concentration $x = 0.25$, les états $3d(\text{Fe})$ occupent le spin splitting $(t_{2g}^\uparrow)^3(t_{2g}^\downarrow)^1(e_g^\uparrow)^2$ pour fournir quatre électrons de spin up (deux sur les états liants t_{2g} triplement dégénérés et les deux autres sur les états doublement dégénérés e_g induisant une valeur de $4\mu_B$ pour le moment magnétique par atome de Fe.

Pour $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ à la concentration $x = 0.25$, les états $3d(\text{Co})$ occupent le spin splitting $(t_{2g}^\uparrow)^3(t_{2g}^\downarrow)^2(e_g^\uparrow)^2$ pour fournir trois électrons de spin up (un sur les états liants t_{2g} triplement dégénérés et les deux autres sur les états doublement dégénérés e_g ou ce composé a une valeur de $2.7631\mu_B$ pour le moment magnétique par atome de Co.

Champ octaédrique

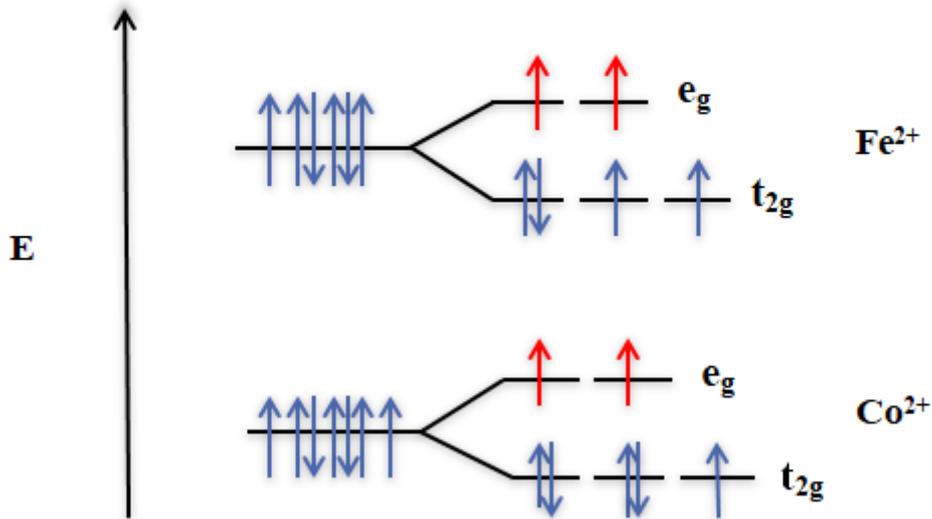


Figure IV.7 : Ions Fe^{2+} et Co^{2+} libres et dans un champ octaédrique.

IV.2.5 Propriétés élastiques et stabilité mécanique :

Les propriétés élastiques et la stabilité mécanique des matériaux font l'objet d'études théoriques et expérimentales approfondies, car les constantes élastiques sont les grandeurs essentielles pour vérifier la stabilité des matériaux étudiés dans leur structure formée [29]. Comme il a été mentionné précédemment ; les Composés dilué $\text{Sr}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM= Fe, Co) cristallisent dans la structure cubique à faces centrées de type (B1) ou rocksalt du NaCl avec le groupe d'espace Fm-3m (N °.225) [8], les composés cubiques ont trois constantes élastiques indépendantes notées C_{11} , C_{12} et C_{44} . Nous avons donc validé leur stabilité mécanique selon des critères bien définis [30, 31], qui sont donnés par les conditions suivantes [31-33] :

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2 C_{12} > 0 \text{ et } C_{11} > B > C_{12} \quad (\text{IV.6})$$

Les valeurs des constantes élastiques C_{ij} , qui sont présentées dans le **tableau. IV.4**, ils ont été obtenus en utilisant le modèle de *Mehl & al* [32], elles satisfont aux critères de stabilité mécanique d'un composé cubique. Par conséquent, nous pouvons dire que ces composés sont stables sur le plan mécanique.

Les paramètres mécaniques qui sont présentés dans le **tableau. IV.4**, ont été calculés par l'utilisation des approximations de Voigt-Reuss-Hill [34-36], et les constantes élastiques, tels que le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young E , le coefficient de Poisson ν , ainsi le rapport B/G , la dureté Vickers (H_V) et l'indice universel d'anisotropie élastique A^U . Il convient de noter que nous n'avons pas trouvé dans la littérature de résultats théoriques et expérimentaux concernant ces composés, donc nous ne pouvons pas les comparer aux résultats de cette étude. Leurs expressions sont respectivement données par les relations standards suivantes :

$$B = B_H = B_R = B_V = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{IV.7})$$

$$G = G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (\text{IV.8})$$

Où $G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (\text{IV.9})$

et $G_R = \frac{5C_{44}(C_{11}-C_{12})}{(4C_{44}+3(C_{11}-C_{12}))} \quad (\text{IV.10})$

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{IV.11})$$

$$\nu = \frac{3B-E}{6B} \quad (\text{IV.12})$$

$$H_V = 2(k^2G)^{0.585} - 3 \quad \text{avec} \quad k = \frac{G}{B} \quad (\text{IV.13})$$

La valeur obtenue du module de compressibilité calculée à partir des constantes élastiques à l'aide de l'équation III.7 (voir le **tableau. IV.4**) est presque similaire à celle obtenue dans la partie structurale par l'équation d'état de Murnaghan $E(V)$ (voir aussi le **tableau. IV.1.2**).

En ce qui concerne la résistance des matériaux, le module de cisaillement G est l'un des paramètres les plus importants qui nous aide à expliquer toutes les déformations causées par les efforts de cisaillement. Afin d'assurer une précision adéquate, nous avons pris en compte le module de cisaillement de Voigt G_V et celui de Reuss G_R qui correspondent respectivement à la limite supérieure et inférieure de G . D'après les résultats présentés dans le **tableau. IV.4**, nous déduisons une différence plus élevée entre la limite supérieure et la limite inférieure du module de cisaillement de composé $\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ que pour le composé $\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ où ces valeurs sont presque identiques.

De plus, pour le module de Young, si on compare les valeurs obtenues par l'approximation de Reuss et celles obtenues par Voigt pour les deux composés, la même remarque signalée pour le module de cisaillement est également notée pour celui de Young. Cela indique que le composé $\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ a une grande anisotropie élastique, tandis que le $\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ qui a une anisotropie élastique plus faible, ce qui nécessite d'analyser ces comportements, chacun séparément, par une étude détaillée en terme de l'anisotropie élastique.

Le rapport B/G donné par la formule empirique de Pugh [37], détermine le comportement de ductilité ou de fragilité, par une comparaison de sa valeur avec la valeur critique de 1.75 qui sépare les comportements ductile et fragile (fragile <1.75 <ductile). D'après le **tableau. IV.4**, les valeurs B/G calculées sont respectivement égales à 1.426 pour le composé $\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et de 1.291 pour le

$\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$. Ces valeurs nous permettent de classer ces deux composés magnétiques dilués comme des matériaux fragiles.

Parameter	$\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$	$\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$		Parameter	$\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$	$\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$
C_{11}	113.618	120.863		E_V	100.104	147.405
C_{12}	31.284	28.784		E_R	82.422	109.789
C_{44}	32.554	67.818		E	89.178	131.421
B	58.723	59.473		ν_V	0.324	0.238
G_V	41.164	67.810		ν_R	0.186	0.001
G_R	32.550	46.041		ν	0.246	0.131
G	41.165	46.040		H_V	8.614	10.924
G_H	36.857	56.925		A^U	1.323	2.364
B/G	1.426	1.291		A	0.790	1.472

Tableau. IV.4: Constantes élastiques et divers propriétés mécaniques calculées pour Les DMS $\text{Sr}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM= Fe, Co).

En termes de coefficient de Poisson ν , la ductilité et la fragilité du matériau spécifiées précédemment peuvent être confirmées, selon la norme suivante [38] fragilité $< 0.33 <$ ductilité.

De plus, le coefficient de Poisson ν peut nous renseigner sur le degré de compressibilité des liaisons interatomiques [39, 40]. Un composé donné est plus stable et moins compressible dans la gamme comprise entre 0.25 et 0.5 [41, 42], alors qu'en dehors de cet intervalle, il est beaucoup plus compressible. D'autre part, le coefficient de Poisson renseigne également sur le type de liaison chimique, qui est généralement supérieur ou égal à 0.25 pour les composés ioniques et environ 0.1 pour les matériaux covalents.

D'après les valeurs de coefficient de Poisson calculées dans le **tableau. IV.4** de nos composés, nous déduisons que les composés $\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ sont beaucoup plus compressibles en raison de leur valeur (0.246 et 0.131) respectivement qui n'appartiennent pas à la gamme précédente, tandis que le $\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ est de liaison chimique ionique mais le $\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ a une liaison covalente.

En 1925, Robert L Smith et George E Sandland ont proposé une méthode permettant d'évaluer la dureté Vickers (H_V) [43]. Ce paramètre nous permet de déterminer la résistance à l'abrasion, la ductilité, l'écoulement et la tension de coupe et de perforation [44].

D'après l'équation IV.13, le paramètre de Vickers est donné en termes de module de compressibilité et de cisaillement [45]. Pour classer la dureté d'un matériau, nous rappelons que selon ce contexte théorique, si la valeur du coefficient de Vickers appartient à l'intervalle 10 -40 GPa , le matériau est dur, alors qu'il est classé comme mou pour toute valeur inférieure à 10 GPa , ou comme matériau très dur pour toute valeur supérieure à 40 GPa [46-48].

A partir de ces classifications, on peut déduire que le $\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ (8.614 GPa) est mou, contrairement au $\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ (10.924 GPa), il est dur et a une excellente résistance contre les rayures ou les bosses sous l'effet des chocs.

IV.2.6 Anisotropie élastique :

L'étude de l'anisotropie élastique des matériaux permet d'acquérir une connaissance approfondie de leur microstructure. Dans le cas d'une structure cubique, l'origine de l'anisotropie élastique provient de l'arrangement et de la densité des atomes selon leurs orientations dans la maille élémentaire. Pour prédire si un composé étudié est élastiquement isotrope ou anisotrope, il faut

calculer le facteur d'anisotropie A de Zener [49] ou/et l'indice universel d'anisotropie élastique A^U [50], qui sont respectivement donnés par :

$$A_Z = A = \frac{2C_{44}}{(C_{11}-C_{12})} \quad (\text{IV.14})$$

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{IV.15})$$

Pour un cristal isotrope, la valeur de A est égale à 1 et $A^U = 0$ [50], tandis que toute autre valeur supérieure ou inférieure à ces deux conditions signifie qu'il s'agit d'un cristal élastiquement anisotrope. De plus, pour un facteur d'anisotropie A inférieur à 1, le cristal est classé comme plus rigide dans la direction $\{100\}$, tandis que pour des valeurs supérieures à 1, le cristal est classé comme plus rigide dans la direction diagonale $\{111\}$ [51].

À partir du **tableau. IV.4**, pour le composé $\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, nous avons trouvé que les valeurs du facteur d'anisotropie A de Zener (ou l'indice universel d'anisotropie élastique A^U) sont proches de 1 (ou proches de zéro pour A^U), ce qui indique qu'il est presque élastiquement isotrope. Tandis que, pour le composé $\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$, les valeurs obtenues du facteur d'anisotropie A et de l'indice universel d'anisotropie élastique A^U sont un peu plus loin de 1 et 0 respectivement, ce qui indique qu'ils sont élastiquement anisotrope et qui confirment ce que nous avons remarqué précédemment. Ainsi, nous remarquons que les valeurs du facteur de Zener pour ce dernier composé est supérieures à 1, par conséquent, ils sont classés comme plus rigides le long des directions diagonales $\{111\}$.

Afin d'expliquer les conditions de mesure du degré d'anisotropie élastique mentionnées ci-dessus avec une analyse plus précise, il est nécessaire d'étudier les surfaces de dépendance directionnelle de certains paramètres mécaniques liés aux propriétés élastiques tels que le module de compressibilité, le module de Young, le module de cisaillement et le coefficient de Poisson le long des trois

axes directionnels de l'espace (3D). Pour construire ces surfaces directionnelles, nous avons utilisé dans notre travail un algorithme basé sur un contexte théorique récent qui a été fourni par *J. Nordmann & al* [52,53], qui est basé sur les valeurs des constantes élastiques obtenues.

Selon ce modèle théorique, une grandeur mécanique varie d'une direction à l'autre, d'où, sa variation selon les trois directions de l'espace peut être représentée par une surface directionnelle, d'où, pour un matériau parfaitement isotrope, la grandeur mécanique étudiée est constante selon les trois directions de l'espace ce qui, par conséquent, aboutit à une surface d'une sphère de rayon égale au module de cette grandeur mécanique étudiée. Dans le cas d'un matériau anisotrope, sa valeur varie d'une direction à l'autre, de ce fait, une surface déformée par rapport à la forme sphérique est obtenue, et plus elle est déformée, plus l'anisotropie élastique est large. En plus elle nous a permis de définir les directions pour lesquelles cette isotropie/anisotropie est faible ou bien large.

Selon le modèle adopté, les variations du module de Young E et celle du module de compressibilité B sont respectivement donnée par les équations suivantes [53] :

$$E(d) = [d \otimes d : \mathcal{S} : d \otimes d]^{-1} \quad (\text{IV.16})$$

$$B(d) = \frac{1}{3} [1 : \mathcal{S} : d \otimes d]^{-1} \quad (\text{IV.17})$$

Ces deux équations montrent que ces deux grandeurs mécaniques sont principalement basées sur la matrice inverse des tenseurs d'élasticité \mathcal{S} et le vecteur directionnel « d » dont le module est l'unité $\|d\| = 1$, qui est basé seulement sur l'angle polaire θ et azimutale ϕ , voir **figure.III.8**.

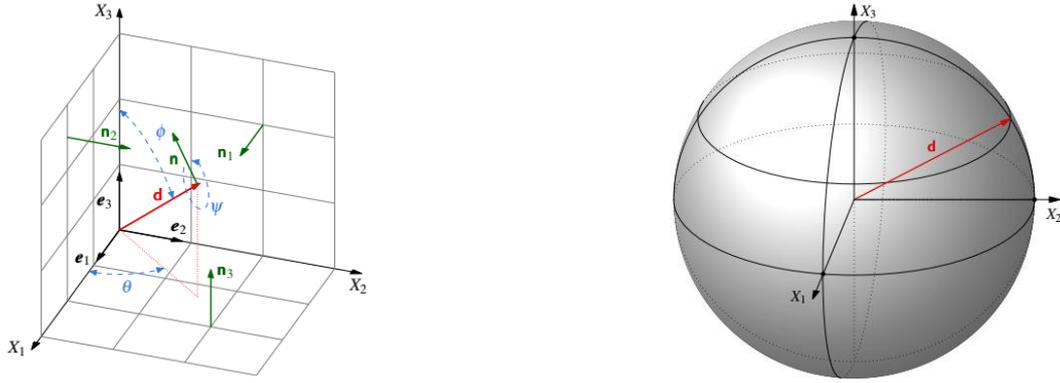


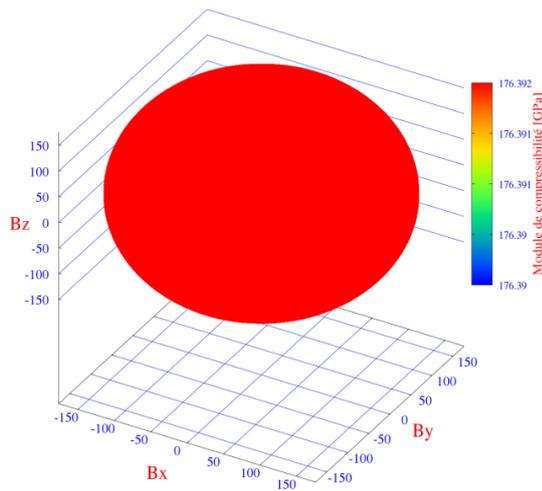
Figure.III.8 : (à droit) Coordonnées sphériques et vecteurs normaux dans l'espace Euclidien \mathbb{E}^3 et (à gauche) sphère résultante (globulaire avec isotropie) [51].

La variation du module de cisaillement et le coefficient de Poisson sont aussi basés sur ces deux principaux paramètres (\mathcal{S} et d) mais en plus des deux angles (θ et ϕ) du vecteur directionnel, ils sont aussi liés à un autre vecteur directionnel normal « n (n_1, n_2 et n_3) » à ce dernier « d » dont son module est aussi égal à l'unité mais il dépend seulement d'un angle χ . Leurs expressions sont respectivement données par [53] :

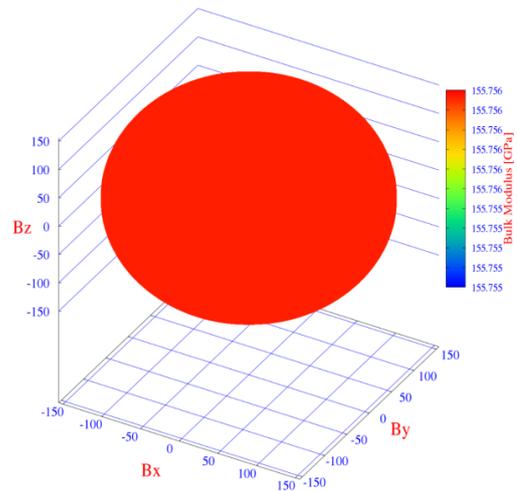
$$G(d, n) = \frac{1}{2} \left[\frac{\sqrt{2}}{2} (d \otimes n + n \otimes d) : \mathcal{S} : (d \otimes n + n \otimes d) \frac{\sqrt{2}}{2} \right]^{-1} \quad (\text{IV.18})$$

$$\nu(d, n) = -E(d) d \otimes d : \mathcal{S} : n \otimes n \quad (\text{IV.19})$$

Nous notons que pour ces deux dernières grandeurs mécaniques, la présentation des surfaces directionnelles est compliquée voire impossible, car pour chaque direction « d », on a un intervalle de variation de l'angle χ de 0 à 2π , alors qu'il nous faut une valeur seulement pour chaque direction, de ce fait, pour $G(d, n)$ et $\nu(d, n)$, on a choisis pour chaque direction, la valeur maximale, minimale et la valeur moyenne de toutes les valeurs de l'intervalle de rotation de l'angle χ $[0, 2\pi]$. Les formes 3D qui sont tracées sur les figures **B.a**, **B.b** représentent respectivement les variations directionnelles du module de compression, Young, cisaillement et le coefficient de Poisson pour les DMS $\text{Sr}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM= Fe, Co).



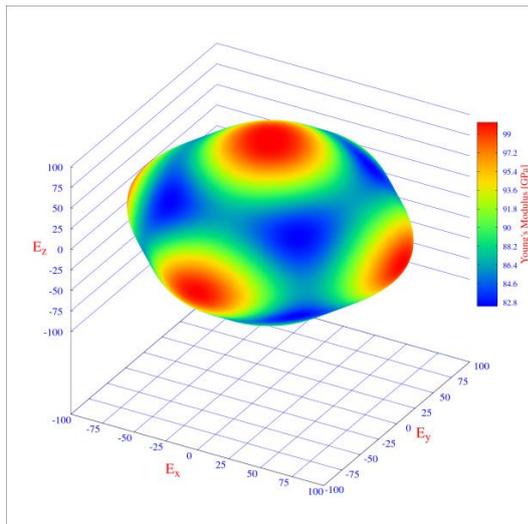
(B.a)



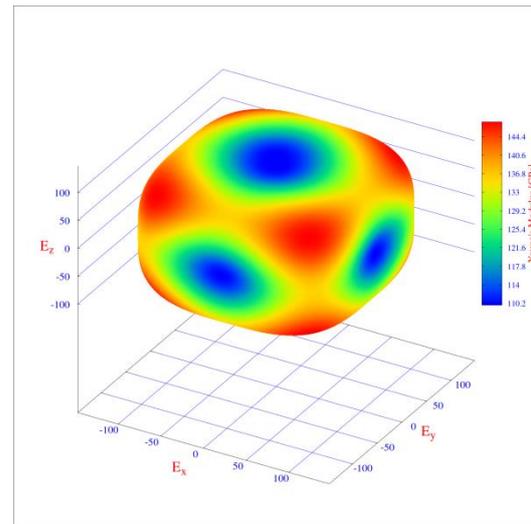
(B.b)

Figure. IV.9: Représentation 3D de la surface de dépendance directionnelle de module de compression (B.a, B.b) respectivement pour les DMS $Sr_{1-x}TM_xS$ (TM= Fe, Co B.a et B.b respectivement).

Les figures IV.9:(B.a, B.b) montrent que la surface de dépendance directionnelle du module de compression est sphérique et de rayon B ($B_{\max} = B_{\min} = B_{\text{moy}}$), ce qui est évident car pour un composé cubique, le module de compression est le même pour les approximations de Reuss, Voigt et Hill, par conséquent, nous ne pouvons pas le prendre comme critère pour juger si un matériau cubique est élastiquement isotrope ou anisotrope.



(E-a)

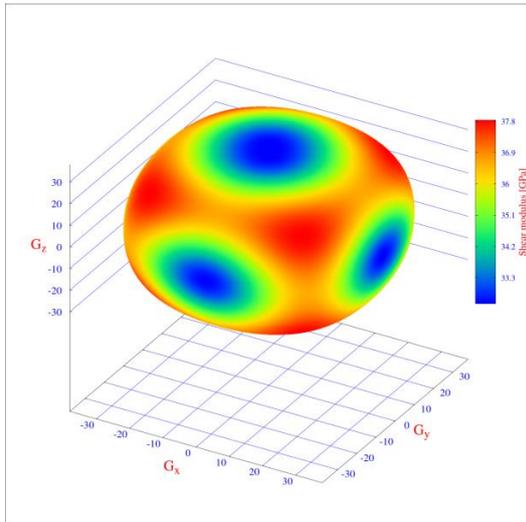


(E.b)

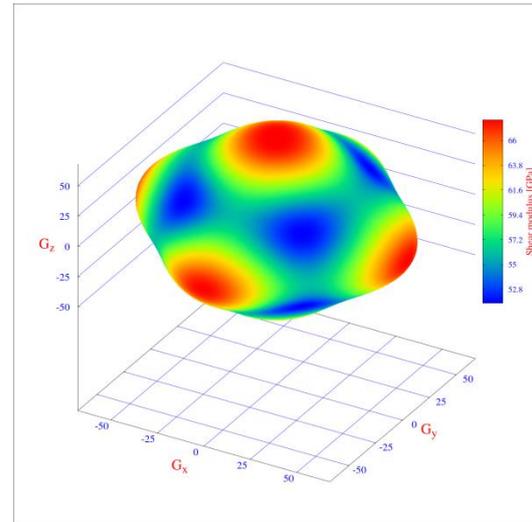
Figure. IV.10 : Représentation 3D de la surface de dépendance directionnelle de module de Young (E-a, E-b) respectivement pour les DMS ($\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ E.a et E.b respectivement).

D'après les figures IV.10:(E.a, E.b) il est clair que la surface de dépendance directionnelle du module de Young est déformée par rapport à la forme sphérique [53].

On distingue un écart un peu plus important pour le $\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ (sous forme cube) et un léger écart pour le $\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, Ceci prouve la grande anisotropie élastique pour $\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ et presque isotrope pour le $\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$.



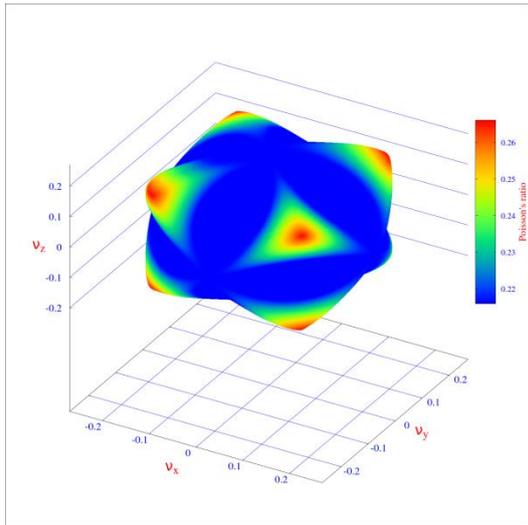
(G.a)



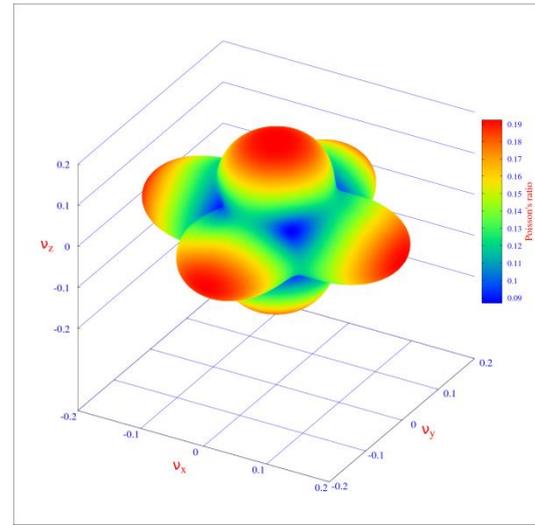
(G.b)

Figure. IV.11 : Représentation 3D de la surface de dépendance directionnelle du module de cisaillement (G) respectivement pour les DMS ($\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ G.a et G.b respectivement).

On voit clairement sur ces figures que la surfaces de dépendance directionnelle du module de cisaillement pour la limite (G) est déformée pour le $\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ tandis que pour $\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ est moins déformée (presque sphérique) par rapport à la forme sphérique. Ceci confirme la grande anisotropie élastique pour $\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ et presque isotrope pour le $\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$.



(v. a)



(v. b)

Figure. IV.12: La variation directionnelle du coefficient de Poisson pour les DMS ($\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ v. a et v. b respectivement).

Pour analyser l'anisotropie élastique sur la base de coefficient de poisson, la **figure IV.12** montre que cette grandeur mécanique est moins déformées que celle du module de Young pour le $\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ (voir **la figure IV.10**) ce qui confirme les résultats précédentes, et qui indique que le composé dilué $\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ est presque élastiquement isotropes. Tandis que pour le deuxième composé $\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$, si on compare entre la **figure IV.12** et **la figure IV.10**, nous remarquons que les surfaces directionnelles de coefficient de Poisson moyen sont plus déformées que celle du module de Young ce qui confirme la large anisotropie élastique de ce dernier composé.

Le point commun entre les surfaces directionnelles du module de Young, module de cisaillement et le coefficient de Poisson est les directions de la large/faible anisotropie, de ce fait, on constate que l'anisotropie élastique du $\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ est très large selon les directions : (110), (011) et (101) tandis qu'elle est moins large selon les directions : (100), (010) et (001) et faible selon la direction (111).

Références bibliographiques

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).
- [3] D. J. Singh. Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method, Kluwer Academic Publishers, Boston, (1994).
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001.
- [5] Wu, Z., Cohen, R. E. ; Phys.Rev.B73, 235116 (2006).
- [6] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
- [7] J.D. Pack, H.J. Monkhorst, Phys. Rev. B 16, 1748 (1977).
- [8] Yang, X., Wang, y.,yan, H. Chen, Y. :Comp Mater. Sci : 121,61-66 (2006).
- [9] F.D. Muranghan, Proc. Natl. Acad. Sci. (USA) 3030, 244 (1944).
- [10] Syassen, K., Pressure-Induced Structural Transition in SrS, Phys. Stat. Sol. A, 91, 11, (1985).
- [11] Shaukat, A., Saeed, Y., Nazir, S., Ikram, N., and Tan-Veen, M., Ab initio study of structural, electronic and optical properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}$ compounds, Physica B, 404, 3964,(2009).
- [12] Ameri, M., Boudia, K., Rabhi A., Benaissa, S., Al-Douri, Y., and Rais, A., Hachemane D., FP-LMTO Calculations of Structural and Electronic Properties of Alkaline-Earth Chalcogenides Alloys AY: A = Ca, Sr, Ba; Y = S, Mater. Sci. Appl., 3, 861, (2012). [13] Gheribi Leyla Effet du dopage par le Barium sur les propriétés structurales, électroniques et élastiques du sulfure de strontium Juillet 2019.
- [14] A. D. Becke, E.R Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221 101 (2006).
- [15] F. Tran and P. Blaha, "Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semi local Exchange-Correlation Potential," Physical Review Letters, vol. 102, p. 226401,2009.
- [16] Ch. Bourouis and A. Meddour, J. Magn. Mater. 324, 1040 (2012).

- [17] H. Yahia and A. Meddour, *J. Magn. Mater.* 401, 116 (2016).
- [18] L. Feng, X. Feng, M.G. Zhao, J. F. Hu, Y. Li, Y. X. Lu and W. X. Zhang, *Comput. Condens. Matter* 5, 14 (2015).
- [19] Q. Mahmood, M. Hassan and N. A. Noor, *J. Phys. :Condens. Matter* 28, 506001(2016).
- [20] Mme AICHE Amina. Etude ab initio des propriétés électroniques et demi-métalliques ferromagnétiques du CaS, dopé aux 3d-(V,Cr, Co) pour applications à l'électronique de spin . 15 Novembre 2020. UNIVERSITE DJILLALI LIABES.
- [21] K. L. Yao, G. Y. Gao, Z. L. Liu and L. Zhu, *Solid State Commun.* 133, 301 (2005).
- [22] G. Y. Gao, K. L. Yao, E. aolu, L. M. Sandratskii, Z. L. Liu and J. L. Jiang, *Phys.Rev. B* 75, 174442.
- [23] O. Hamidane, A. Meddour and Ch. Bourouis, *J. Electron. Mater.* 48, 3276 (2019)
- [24] M. Obeid, H. R. Jappor, S. J. Edrees, M. M. Shukur, R. Khenata and Y.
- [25] K. Berriah, B. Doumi, A. Mokaddem, M. Elkeurti, A. Sayede, A. Tadjer and J. P. Araajo, *J. Comput. Electron.* 17, 909 (2018).
- [26] D. Koller, F. Tran and P., Blaha, *Phys. Rev. B* 83, 195134 (2011).
- [27] R. Bhattacharjee and S. Chattopadhyaya, *Mater. Chem. Phys.* 199, 295 (2017).
- [28] A. Zunger, *Solid State Phys.* 39, 275 (1986).
- [29] B. Sana et al, *Optik*, 196, 168 (2018).
- [30] Wang, S. Yip, S. R. Phillpot, and D. Wolf, *Phys. Rev. Lett*, 71, 4182 (1993).
- [31] M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* 47, 2493 (1993).

- [32] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, and B. M. Klein, *Phys. Rev. B* 41, 10311 (1990).
- [33] M. J. Mehl, B. M. Klein, and D. A. Papaconstantopoulos, in *Intermetallic Compounds: Principles and Practice, Principles*, edited by J. H. Westbrook and R. L. Fleischer, (1995).
- [34] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, 2nd ed. (Berlin: LeipzigTeubner Verlag, Stuttgart, 954 (1928).
- [35] A. Reuss, *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 9, 49 (1929).
- [36] R. Hill, The elastic behavior of a crystalline aggregate. *Proc. Phys. Soc. Sec. A* 65 , 349 (1952).
- [37] S . F. Pugh, *Philos. Mag*, 45, 823 (1954).
- [38] D. G. Pettifor, *Mater. Sci . Technol*, 8 , 345 (1992).
- [39] X. H. Kang , and J. M. Zhang, *J. Phys. Chem. Solid*, 119, 71 (2018).
- [40] J. Haines, J.M. Leger , and G. Bocquillon , *Annu. Rev. Mater. Sci*, 31,1 (2001).
- [41] M. Mattesini, M . Magnuson , F. Tasnádi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, and L. Hultman. *Phy. Rev . B* 79, 125122 (2009).
- [42] H. Fu, D. Li, F. Peng, T. Gao, and X. Cheng, *Comput. Mater . Sci*, 44 ,774 (2008).
- [43] P . Zhang , S. X . Li, and Z .F. Zhang, *Mater. Sc i . Eng. A* 61 , 529 (2011).
- [44] R. C. Hibbeler, *Resistência dos Materiais*, 3 Edição, Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, Portuguese, (2000).

- [45] X . Q . Chen , H. Niu, D . Li, and Y. Li, *Intermetallics*, 19, 1275 (2011).
- [46] G. Surucu, K. Colakoglu, E. Deligoz, and N. Korozlu, *J. Elect. Mat*, 45, 4256 (2016).
- [47] G. Surucu, C. Kaderoglu, E. Deligoz, and H. Ozisik, *Mater. Chem. Phys*, 189 , 90 (2017).
- [48] B. Kocak, Y. O. Ciftci, and G. Surucu, *J. Elect. Mat* , 46, 247 (2017).
- [49] B. Boughoufala et al. / *J Supercond. Nov. Magn*, 32 , 4005 (2019).
- [50] R. E. Newnham, *Properties of Materials, Anisotropy, Symmetry, Structure*, Oxford University Press, New York, (2005).
- [51] J. Nordmann, M. Aßmus, H. Altenbach, *Continuum Mech. Thermodyn*, 30, 689 (2018).
- [52] <https://marcusassmus.github.io/visualising-elastic-anisotropy/>.
- [53] H. Bouafia et a l. / *Solid State Sciences*, 118, 106677 (2021).

Conclusion

Générale

Conclusion générale:

Le travail de thèse a été principalement axé sur l'étude ab initio (de premier principe) des propriétés structurales, électroniques et demi-métalliques ferromagnétiques du composé semi-conducteur SrS (sulfure de strontium) dans la structure rocksalt dopé aux métaux de transition Fer et cobalt $Sr_{1-x}TM_xS$ (TM = Fe et Co) à la concentration $x = 0.25$ correspondant à la supercellule de 8 atomes et en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation du gradient généralisé de Wu et Cohen (GGA-WC) ainsi que le potentiel de Becke et Johnson modifié par Tran et Blaha (TBmBJ) tel qu'implémenté dans le code Wien2k.

Tout d'abord nous avons étudié les propriétés structurales des composés SrS et $Sr_{1-x}TM_xS$ (TM = Fe Co) aux concentrations $x = 0.25$ que nous avons déterminé par le calcul de la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille. Les résultats obtenus pour les paramètres structuraux à l'équilibre tels que la constante du réseau. Les résultats obtenus pour SrS sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques antérieures disponibles dans la littérature. Concernant les composés ternaires, nous n'avons pas trouvé d'autre résultats théoriques pour $Sr_{0.75}Fe_{0.25}S$ et $Sr_{0.75}Co_{0.25}S$.

L'étude de la structure électronique à travers les structures de bandes et les densités d'états électroniques révèle que le composé $Sr_{0.75}Fe_{0.25}S$ est demi-métallique ferromagnétique avec une polarisation en spin de 100% tandis que $Sr_{0.75}Co_{0.25}S$ métallique ferromagnétique avec une polarisation de 88.3313%. De plus, les composés demi-métalliques ferromagnétiques présentent une polarisation complète de 100% au niveau de Fermi.

Pour le $\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, la bande interdite apparait dans la structure de bande des spins majoritaires (spins up) tandis que la structure de bande des spins minoritaires (spins down) présente un caractère métallique.

Les moments magnétiques totaux obtenus pour $\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ sont respectivement $4\mu_B$ et $2.7631\mu_B$, ce qui confirme que le premier composé satisfait la règle de Slater-Pauling. Aussi, la principale contribution dans le moment magnétique est apportée par l'atome du métal de transition dans chaque composé et se trouve réduite par rapport à la valeur totale en raison de la forte hybridation entre les états 3d de l'atome du métal de transition (Fe et Co) et les états p de l'atome S.

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

Le composé $\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ à la concentration $x = 0.25$ est prédit comme étant un matériau demi-métallique ferromagnétique (HMF half metallic ferromagnets) avec un gap demi-métallique et une polarisation complète en spin peut faire un candidat prometteur pour les applications dans le domaine de la spintronique.

À partir des résultats des propriétés élastique et mécanique obtenus, nous pouvons conclure que nos composés sont élastiquement stables. Nous avons constaté que les deux composés sont classés comme des matériaux fragiles, tandis que le $\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ est de liaison chimique ionique mais le $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ a une liaison covalente.

La nouvelle étude dans ce travail est celle de l'analyse de l'anisotropie élastique, En se basant sur la matrice des constantes élastiques. On a tracé la variation de plusieurs grandeurs mécaniques, tel que le module de compressibilité B, de Young E, de cisaillement G et le coefficient de Poisson ν selon les trois directions de l'espace. Ces variations sont sous forme de surface 3D dans les équations adoptées sont celles du modèle théorique de J. Nordmann

& al. les résultats trouvés ont montré que le $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ a une grande anisotropie tandis que le $\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ est presque isotrope.

Résumé

Nous avons mené des calculs de premier-principe afin d'étudier la structure électronique et les propriétés demi-métalliques ferromagnétiques des composés semi-conducteurs magnétiques dilués $Sr_{1-x}TM_xS$ (TM = Fe et Co) dans la structure rocksalt du NaCl avec une concentration x de 0.25 en utilisant l'approche des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) de la théorie fonctionnelle de la densité avec l'approximation du gradient généralisé de Wu-Cohen (WC-GGA) et le potentiel de Tran Blaha modified Becke-Johnson (TB-mBJ) pour l'estimation de l'énergie d'échange et de corrélation tel qu'implémenté dans le code Wien2k.

Dans ce travail nous avons déterminé plusieurs caractéristiques tout comme la constante de réseau, le module de compressibilité et sa première dérivée, les structures de bandes en spin polarisé, les densités d'états électroniques totales et locales ou partielles et les propriétés magnétiques. La structure électronique montre que le composés $Sr_{1-x}Fe_xS$ a la concentration $x=0.25$ est demi-métalliques ferromagnétiques avec une polarisation de spin complète de 100%. Le moment magnétique total calculé pour $Sr_{1-x}Fe_xS$ est de valeur et de $4 \mu_B$, ce qui confirme le comportement demi-métallique ferromagnétique de ce composé.

Les composés $Sr_{1-x}TM_xS$ (TM = Fe et Co) dilués s'avèrent être de nouveaux candidats prometteurs pour les applications dans les domaines de la spintronique.

Mots-clés : Premier-principe, Théorie de fonctionnelle de la densité, Semi-conducteurs magnétiques dilués, ferromagnétisme demi-métallique, spintronique.

=

Abstract

We have carried out first-principles calculations to study the electronic structure and demi-metallic ferromagnetic properties of magnetic diluted semiconductor compounds in the rockstalt structure of NaCl with a concentration x of 0.25. We used the full-potential linearized augmented plane wave (FP_LAPW) approach of density functional theory with the generalized gradient approximation of Wu-Cohn (WC_GGA) and the Tran Blaha modified Becke_Johnson (TB_mBJ) potential for the estimation of exchange and correlation energy, as implemented in the Wien2k code.

In this work, we have identified several characteristics such as lattice constant, bulk modulus and its first derivative, spin-polarized band structures, total and local or partial electronic densities of states and magnetic properties. In this work, we have identified several characteristics such as lattice constant, compressibility modulus and its first derivative, spin-polarized band structures, total and local or partial electronic densities of states, and magnetic properties. The electronic structure shows that $Sr_{1-x}Fe_xS$ compound at concentration $x=0.25$ is a ferromagnetic half-metal with a complete spin polarization of 100%, while $Sr_{1-x}Co_xS$ compound at this concentration is a ferromagnetic metal with a spin polarization of 88.3313%. The total magnetic moment calculated for $Sr_{1-x}Fe_xS$ is $4\mu_B$, confirming the half-metallic ferromagnetic behavior of this compound, and $Sr_{1-x}Co_xS$ compound shows a value of $3\mu_B$.

Diluted $Sr_{1-x}TM_xS$ (TM = Fe and Co) compounds have been identified as new promising candidates for spintronics applications.

Keywords : First principles, Density functional theory, Diluted magnetic semiconductors, halfmetallic ferromagnetism, spintronics.

ملخص

قمنا بإجراء حسابات من المبادئ الأولية من أجل دراسة البنية الإلكترونية و الخصائص النصف المعدنية ذات البنية البلورية للملح $Sr_{1-x}TM_xS$ (TM=Fe, Co) المغناطيسية للمركبات شبه الموصلة المخففة عند التركيز باستعمال طريقة مقارنة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا ذات الكمون NaCl الصخري Wu- ضمن تقريب التدرج المعمم لوو و كوهين (DFT) لنظرية الكثافة الوظيفية (FP-LAPW) الكامل Tran Blaha و كمون باك-جونسون المعدل من طرف تران و بلاها (WC-GGA) Cohen لتقدير طاقة التبادل و الارتباط المدمجة في برنامج modified Becke Johnson (TBmBJ) wien2k.

في هذا العمل، قمنا بتحديد العديد من الخصائص مثل ثابت الشبكة ومعامل الضغط وأول مشتقاته، و هيكل الفرقة المستقطبة بالدوران والكثافات الإلكترونية الكلية والمحلية أو الجزئية وخصائص المغناطيسية. هو نصف عند هذا التركيز 0.25 بتأرجح دوراني بنسبة 100%. تظهر الهيكل الإلكتروني أن المركب $Sr_{1-x}Fe_xS$ معدني حديدي مغناطيسي.

وقيمة اللحظة $Sr_{1-x}Fe_xS$ إجمالية صحيحة، $4\mu_B$ مما يؤكد سلوكه النصف-معدني الحديدي المغناطيسي المغناطيسية ل

(TM = Fe و Co) مرشحات جديدة ومثيرة للاهتمام للاستخدامات في مجالات السبينترونيات المركبات النادرة $Sr_{1-x}TM_xS$

الكلمات الرئيسية

النظرية الأولية ، نظرية الكثافة الوظيفية ، شبه الموصلات المغناطيسية المخففة ، نصف المعادن المغناطيسية الحديدية ، السبينترونيات

