

N° d'ordre :

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



Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès
Faculté des Sciences Exactes

THESE de DOCTORAT en Science

Spécialité : Physique

Option : *Sciences des Matériaux*

Présentée par :

SAIDI Meriem

Intitulée

**L'effet des impuretés de manganèse et de gadolinium
dans les semi-conducteurs : Etude *ab-initio***

Soutenue le : / / 2020 devant le jury composé de:

M ^{me} NABI Zakia	Prof. (Univ. Sidi Bel-Abbès)	Présidente
M ^r RIANE Rabah	Prof. (Université de Tiaret)	Examineur
M ^r BOUKORTT Abdelkader	Prof. (Univ. Mostaganem)	Examineur
M ^r DAHANI Ameer	MCA. (Univ. Saida)	Examineur
M ^{me} KACIMI Salima	Prof. (Univ. Sidi Bel-Abbès)	Encadreur
M ^r ZAOUI Ali	Prof. (Univ. Sidi Bel-Abbès)	Co-Encadreur

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mes parents

A mes frères et mes sœurs

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

Remerciement

Je remercie en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir accordé la puissance et la volonté pour terminer ce travail.

A MA DIRECTRICE DE THESE

M^{me} KACIMI SALIMA

Professeur à l'Université Djilali Liabes de Sidi Bel Abbés

Chef d'équipe au Laboratoire Physique Computationnelle des

Matériaux -LPCM- Université Djilali Liabes de Sidi Bel Abbés

Un grand merci à ma directrice de thèse, pour son aide, sa rigueur scientifique et pour m'avoir fait partager sa grande culture scientifique. Je la remercie également pour sa constante bonne humeur, et d'avoir toujours eue une anecdote à raconter !

A MON CO-DIRECTEUR DE THESE

M^r ZAOUI ALI

Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbés

Directeur De Laboratoire Physique Computationnelle des

Matériaux -LPCM- Université Djilali Liabes de Sidi Bel Abbés

C'est un grand honneur d'être mon co-directeur de thèse et je vous remercie pour avoir accepté de diriger ce travail et pour le temps que vous m'avez accordé malgré votre planning chargé. Je vous remercie pour m'avoir transmis votre vision de la physique, votre esprit clair et votre sens aigüe de la pédagogie.

Vous êtes un modèle d'intégrité.

Veillez trouver ici l'expression de mon profond respect.

AUX MOMBRES DE JURY

M^r RIANE RABAH

Professeur à l'Université de Tiaret

M^r BOUKORTT ABDELKADER

Professeur à l'Université de Mostaganem

M^r DAHANI AMEUR

Professeur à l'Université de Saida

Je tiens à remercier tous qui ont accepté de participer au jury. Je vous exprime ma profonde reconnaissance d'avoir accepté de faire partie de mon jury et pour l'intérêt que vous avez porté à mon travail.

Un immense merci à professeur DAHANI AMEUR non seulement pour avoir accepté de faire partie du jury mais aussi pour son aide pendant un an, où le sérieux et le travail se marient parfaitement avec son bonne humeur au quotidien, je vous remercie pour m'avoir transmis une partie de votre savoir-faire dans le domaine de la physique. Vos connaissances encyclopédiques sont une délectation.

Soyez assuré de ma profonde gratitude.

AU PRESIDENTE DE JURY

M^{me} NABI Zakia

Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbés

Je remercie chaleureusement le professeur NABI Zakia d'avoir accepté de présider le jury et de m'honorer de sa présence.

Aussi il nous est point loisible de terminer sans rendre un hommage chaleureux et sincère à tous les membres de laboratoire LPCM qui m'ont aidé et soutenu tout au long de ce travail. Grâce à leurs compétences et leurs sympathies, les périodes passés dans ce laboratoire ont été pour moi une expérience réellement enrichissante et agréable.

Je remercie aussi mes parents pour leur soutien sans faille, ainsi que leur façon merveilleuse de voir la vie.

Liste des figures

Fig. 1: Passage d'un problème à (N noyaux + M électrons) à un problème à N électrons	14
Fig. 2: Définition de la densité électronique (représentation schématique).....	17
Fig. 3: Premier théorème de Hohenberg et Kohn.....	18
Fig. 4: Second théorème de Hohenberg et Kohn.	18
Fig. 5: Passage d'un problème à N électrons en interaction à un problème à N électrons indépendants.....	23
Fig. 6: Représentation schématique de l'effet de l'échange (a) et de la corrélation (b).....	25
Fig. 7: Les Forme du trou d'échange et corrélation (a) et son approximation locale (b).....	25
Fig. 8: Le cycle self-consistant de la densité fonctionnelle.....	30
Fig. 9: Approximation de la forme du potentiel (Muffin-tin).....	32
Fig. 10: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.....	33
Fig. 11: les fenêtres d'énergie multiple.....	38
Fig. 12: L'organigramme du code WIEN.....	40
Fig. 3.1.1: Structure cristalline XYZ demi-Heusler.....	45
Fig. 3.1.2: $E=f(V)$ des composés GaAs et LiZnAs	46
Fig. 3.1.3: Structures de bandes du composé demi-Heusler LiZnAs et leur analogue semi-conducteur binaire GaAs.....	48
Fig. 3.1.4: La densité d'états totale et partielle du composé semi-conducteurs III-V GaAs.....	50
Fig. 3.1.5: La densité d'états totale et partielle du composé demi-Heusler LiZnAs.....	51
Fig.3.1.6: Contour de la densité de charge de valence de LiZnAs et GaAs dans le plan (110).....	52
Fig. 3.1.7: Les parties imaginaires et réelles de la fonction diélectrique du composé demi-Heusler LiZnAs et leur analogue semi-conducteur III-V GaAs.....	55
Fig. 3.1.8: Structure cristalline des composés $Ga_{30}Mn_2As_{32}$ et $Li_{32}Zn_{30}Mn_2As_{32}$ avec une paire d'atomes Mn.....	56
Fig. 3.1.9: Représentations schématiques de l'arrangement de spin de l'élément Mn dans les composés GaAs: Mn et LiZnAs : Mn avec les configurations ferromagnétique et antiferromagnétique).....	57
Fig. 3.1.10: Stabilité de phase magnétique du composé LiZnAs : Mn en utilisant l'approche GGA+U.....	59
Fig. 3.1.11: L'effet du paramètre d'Hubbard sur les états d du manganèse.....	60

Fig. 3.1.12: Densité d'états totale et les états Mn-3d des composés $\text{Ga}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$ et $\text{Li}_{32}\text{Zn}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$ en utilisant les approches GGA et GGA+U Contour de la densité de charge de valence de LiZnAs et GaAs dans le plan (110).....	61
Fig. 3.2.1: La variation de l'énergie totale en fonction de volume des composés PbX (X=S, Se, Te) dans la structure rocksalt	68
Fig. 3.2.2: Contour de la densité de charge de valence des composés dans le plan (110).....	69
Fig. 3.2.3: Densité d'états totale et partielle des semi-conducteurs PbX(X=S, Se, Te).....	71
Fig. 3.2.4: Structures de bandes des semi-conducteurs PbX(X=S, Se, Te) au volume d'équilibre.....	72
Fig. 3.2.5: La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique des semi-conducteurs PbX(X=S, Se et Te).....	73
Fig. 3.2.6: Contour de la densité de charge de valence des PbX(X=S, Se, Te) dopé au Gd dans le plan (110) en utilisant l'approche PBE-GGA+U.....	76
Fig. 3.2.7: Structures de bandes des composés $\text{Pb}_{32}\text{X}_{32}$ (X=S, Se, Te).....	76
Fig. 3.2.8: Densité d'états totales et partielles des composés purs $\text{Pb}_{32}\text{X}_{32}$ (X=S, Se, Te).....	77
Fig. 3.2.9: Positions proche et éloignée des ions magnétiques Gd dans les composé PbX(X=S, Se, Te) dopé au Gd. Le composé PbTe: Gd est pris ici comme exemple.....	78
Fig. 3.2.10: Contour de la densité de charge, de valence et la densité de spin des PbX (X=S, Se, Te) dopés au Gd dans le plan (110) en utilisant l'approche PBE- GGA+U.....	79
Fig. 3.2.11: Structure de bandes et densité d'états totale du composé PbS dopé au Gd.....	81
Fig. 3.2.12: Structure de bandes et densité d'états totale du composé PbSe dopé au Gd.....	82
Fig. 3.2.13: Structure de bandes et densité d'états totale du composé PbTe dopé au Gd.....	83
Fig. 3.2.14: Densité d'états partielle du composé PbS dopé au Gd.....	85
Fig. 3.2.15: Densité d'états partielle du composé PbSe dopé au Gd.....	86
Fig. 3.2.16: Densité d'états partielle du composé PbTe dopé au Gd.....	87

Liste des tableaux

Tableau 1: Comparaison du système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur à un système équivalent d'électrons indépendant dans un potentiel effectif	21
Tableau 3.1.1: La constante de réseau d'équilibre (a_0) et la valeur du gap (E_g) du semi-conducteur cubique GaAs et du demi Heusler LiZnAs calculées en utilisant l'approche PBE-GGA et comparées avec les résultats expérimentaux.....	47
Tableau 3.1.2: la fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$	55
Tableau 3.1.3: Les propriétés magnétiques calculées du composé $\text{Li}_{32}\text{Zn}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$ en utilisant l'approche GGA+U.....	58
Tableau 3.2.1: Les constantes de réseau a_0 et les modules de compressibilité B_0 calculés par l'approche GGA-PBE et comparés aux données théoriques et expérimentales disponibles.....	68
Tableau 3.2.2: La configuration électronique, l'électronégativité et le numéro atomique des éléments étudiés.....	70
Tableau 3.2.3: Les gaps d'énergie E_g calculés par la PBE-GGA des composés PbX ($X=\text{S}, \text{Se}$ et Te), comparés avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux.....	71
Tableau 3.2.4: Les propriétés optiques statiques.....	73
Tableau 3.2.5: Paramètres structuraux.....	75
Tableau 3.2.6: Énergies d'équilibre pour divers ordres magnétiques dans les deux configurations, proche et éloignée pour les composés $\text{Pb}_{30}\text{Gd}_2\text{X}_{32}$ ($X=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). m_{Gd} et m_{Tot} sont les moments magnétiques de spin locaux et totaux.....	79

Table des matières

Introduction générale	01
Références	07
Méthodes & Concepts	
1. Introduction	12
2. Résolution de l'équation de Schrödinger (procédure classique).....	13
2.1. Identification des différentes contributions présentes dans l'hamiltonien.....	13
2.2. Approximation de Born-Oppenheimer	15
2.3. Principe variationnel.....	15
2.4. Cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité	16
2.4.1 La densité électronique.....	16
2.4.2 Premier théorème de Hohenberg-Kohn : $E = E[\rho]$	17
2.4.3 Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn : principe variationnel.....	19
2.4.4 Equations de Kohn-Sham	20
2.5. Traitement de l'échange et de la corrélation.....	25
2.5.1 Justification de l'approche de Hohenberg et Kohn.....	26
2.5.2 Trous d'échange et de corrélation	26
2.5.3 L'Approximation de la Densité locale (LDA).....	27
2.5.4 L'Approximation du gradient généralisé (GGA)	27
2.6 La DFT+ U	27
2.7 La self-Consistance dans les calculs de la DFT.....	29
2.8 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	31
2.8.1 Introduction	31
2.8.2. Caractéristiques générales de la méthode FLAPW	31
2.8.3. Méthode des ondes planes augmentées (APW)	33
2.8.4. Les bases de (FP-LAPW)	35
2.8.5. Les rôles des énergies de linéarisation E_l	36
2.8.6. Les fonctions radiales non relativistes	37
2.9. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)	37
2.9.1. Les fenêtres d'énergies multiples	38
2.9.2. Développement en orbitale locale	38
2.10. Le code WIEN2k	39

2.10.1. L'initialisation	39
2.10.2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant)	39
Références	41

Résultats & discussions

Partie 1 : Etude de premier principe du ferromagnétisme dans le composé demi-Heusler LiZnAs dopé au Mn

3.1.1. Introduction	43
A- Structure électronique des systèmes purs GaAs et LiZnAs	44
3.1.2. Outils de calculs.....	44
3.1.3. Propriétés structurales.....	45
3.1.4. Propriétés électroniques.....	47
3.1.5. Les propriétés optiques.....	53
B-Structure électronique et les propriétés magnétiques du demi-Heusler dopé au Mn	56
3.1.6. La stabilité magnétique et les propriétés d'équilibre.....	57
3.1.7. Densités d'états totales et partielles	60
3.1.8. Conclusions.....	63
Références.....	64

Partie 2 : Etude de premier principe de la structure électronique et magnétique des composés PbX (X=S, Se, Te) dopé au Gd

3.2.1. Introduction	66
A- Structure électronique des semi-conducteurs PbX (X=S, Se, Te)	67
3.2.2. Outils de calculs.....	67
3.2.3. Propriétés structurales.....	67
3.2.4. Propriétés électroniques.....	69
3.2.5. Les propriétés optiques.....	73
B- Structure électronique et les propriétés magnétiques des composés PbX (X=S, Se, Te) dopé au Gd.....	75
3.2.6. Les propriétés physiques des super-cellules purs $Pb_{32}X_{32}$ (X=S, Se, Te).....	75
3.2.7. Les propriétés physiques des super-cellules dopées $Pb_{30}Gd_2X_{32}$ (X=S, Se, Te).....	77

3.2.8. Conclusions.....	88
Références.....	90
Intérêt des DMSs.....	93

Introduction Générale

La science des matériaux qui constitue un pôle très actif dans la recherche des technologies modernes, comporte un nombre important de domaines dont celui des polymères, des matériaux composites et des semi-conducteurs. Ces derniers qui sont à la base de nombreuses technologies de pointe en électronique, électronique quantique, aérospatiale et énergie solaire ne cessent de susciter l'intérêt des scientifiques dans les futures industries.

Chaque technologie de semi-conducteur est aujourd'hui basée sur la propriété fondamentale de la charge électronique. Chaque électron a un spin qui lui est associé et des calculs plus rapides pourraient être effectués si nous pouvions contrôler les états des spins. Lors du choix d'un matériau pour les dispositifs spintroniques, il convient de prendre en compte ce qui suit: le ferromagnétisme doit être conservé à des températures pratiques, à savoir la température ambiante et s'il existe une base technologique pour le matériau dans d'autres applications.

Les semi-conducteurs magnétiques sont des composés avec une fraction d'ions constitutifs, qui sont magnétiques. Le moment magnétique des ions et l'interaction entre le semi-conducteur et les électrons sont les questions minuscules prises en compte. Elles se traduisent par une forte rotation magnéto-optique, une résistance magnétique, des effets de transition semi-conducteur-métal, etc. entraînés magnétiquement, qui sont absents dans les semi-conducteurs purs. Ces propriétés offrent des opportunités technologiques et scientifiques dans le domaine des communications, des dispositifs à mémoire, de la logique, etc.

L'intérêt des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) vient de leur large champ d'application dans l'électronique de spin, qui est une technologie basée sur la propriété de SPIN fondamentale de chaque électron. Les semi-conducteurs magnétiques dilués ont de grandes propriétés dépendantes du spin qui peuvent être amplifiées en présence d'un champ magnétique et ont donc le potentiel d'atteindre le contrôle externe du spin, qui est le but final de la spintronique. La présence d'ions magnétiques substitués dans le DMS entraîne des propriétés magnétiques, qui les distinguent des semi-conducteurs ordinaires. Contrairement aux semi-conducteurs magnétiques normaux pour lesquels l'application d'un champ magnétique externe ne produit pas de réponse marquée par les ions magnétiques. Donc, les ions magnétiques

du DMS répondent à un champ magnétique appliqué et modifient les paramètres de bande d'énergie et de niveau d'impureté. L'intérêt du DMS est en grande partie lié à la large gamme de leurs propriétés magnétiques.

La tendance des ions magnétiques distribués dans une matrice non magnétique à se regrouper et à former des grumeaux magnétiques laissant des régions non magnétiques dans le matériau avec des propriétés macroscopiques de l'échantillon complètement différentes de l'original, rend ces matériaux intéressants.

Ces dernières années, les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), également appelés semi-magnétiques semi-conducteurs (SMSC), ont attiré l'attention de la communauté scientifique et industrielle. Ces matériaux ont des propriétés uniques, qui augmentent leur potentiel d'utilisation dans une large gamme d'appareils optoélectroniques. Une caractéristique unique et importante du DMS est l'interaction d'échange spin-spin entre les moments magnétiques localisés des ions magnétiques et les électrons de la bande de conduction et / ou de valence. Cette interaction affecte la bande d'énergie, la structure électronique et les paramètres de niveau d'impureté des semi-conducteurs, entraînant de nouveaux effets physiques, en particulier en présence de champs magnétiques puissants.

Ces matériaux se comportent de manière similaire à leurs semi-conducteurs homologues non magnétiques en l'absence de tout champ magnétique externe. Les paramètres de bande interdite et de réseau peuvent être réglés en modifiant de manière appropriée la concentration des ions magnétiques ajoutés. La possibilité d'une ingénierie de bande interdite dans ces matériaux les rend utiles pour diverses applications de dispositifs. L'accordabilité du paramètre de réseau avec la teneur en ions magnétiques étend également leur utilité dans le domaine des hétéro-structures où l'adaptation de réseau est importante. Les propriétés physiques de ces matériaux pourraient être ajustées en contrôlant la concentration de l'impureté magnétique.

Il existe trois types de semi-conducteurs: (A) un semi-conducteur magnétique, dans lequel un réseau périodique d'éléments magnétiques est présent; (B) un semi-conducteur magnétique dilué, un mélange entre un semi-conducteur non magnétique et un élément magnétique; et (C) un semi-conducteur non magnétique, qui ne contient pas d'ions magnétiques.

Dans cette thèse de Doctorat, nous nous intéressons beaucoup plus aux semi-conducteurs de la catégorie (B) : Les semi-conducteurs magnétiques dilués. Pour vérifier toutes les déclarations mentionnées ci-dessus, nous avons choisis deux semi-conducteurs dopés avec deux types d'impuretés magnétiques.

La première partie de cette thèse de Doctorat est consacrée à l'étude du ferromagnétisme dans le semi-conducteur demi-Heusler LiZnAs dopé au Mn. Les demi-Heusler ou bien les composés "Juza-Nowotny" [1] se sont de nouveaux matériaux intéressants avec une composition chimique XYZ. Les composés demi-Heusler de huit électrons de valence incluent un grand nombre de semi-conducteurs, dont les gaps d'énergie varient dans une large gamme [2]. Dans un état stable similaire, les huit électrons de valence sont principalement le motif de l'existence d'un gap d'énergie dans un semi-conducteurs IV-IV, III-V ou II-VI. En générale, les matériaux demi-Heusler avec huit-électrons de valence, peuvent être de type I-I-VI, I-II-V, I-III-IV, II-II-IV et II-III-III.

L'observation du comportement ferromagnétique demi-métallique dans les composés demi-Heusler [3] a attiré une attention particulière à ces composés qui peuvent, montrer des propriétés topologiques [4-6], être adaptés pour des usages dans les dispositifs de spintronique [7] et être des thermoélectriques à rendement élevé [8-10]. Comme les isolants, les demi-Heusler semi-conducteurs peuvent présenter des propriétés fonctionnelles associées à la polarisation électrique, mais ces propriétés ont attiré moins d'attention. Récemment, et à travers une étude de premier principe, A. Roy et al. [11] ont prédits la réponse piézoélectrique et leurs propriétés associées dans les composés demi-Heusler. Donc, la famille demi-Heusler est considérée aussi particulièrement polyvalente puisqu'elle montre une vaste gamme de fonctionnalité vis-à-vis leurs constantes de réseau et gaps d'énergie.

Le calcul de premier principe de Wood et al. [12] qui ont prédit des gaps d'énergie de l'ordre de 1 eV dans des composés demi-Heusler à base de Lithium (Li), a ouvert d'autres horizons pour des applications prometteuses pour ces structures. Parmi ces composés les plus étudiés, nous citerons le LiZnX (où X= N, P et As). Depuis l'observation expérimentale et théorique [13, 14] du demi-Heusler NiSnZr comme étant un semi-conducteur, beaucoup de systèmes semi-conducteurs additionnels ont été identifiés [2, 15, 16]. Certains d'entres eux, tels que le LiMgN et

LiMgP, ont des gaps d'énergie importants qui peuvent les rendre appropriées aux applications de piles solaires [17-19].

Nous nous intéressons ici aux demi-Heusler de type I-II-V (LiZnAs) et au semi-conducteur III-V (GaAs). Le but est d'établir une comparaison détaillée et approfondie entre leurs propriétés pour confirmer que le demi-Heusler LiZnAs peut remplacer le semi-conducteur GaAs et peut être un nouveau candidat adaptés à des applications optoélectroniques. Ensuite, nous étudierons l'effet du dopage du manganèse dans ce demi-Heusler :LiZnAs :Mn pour prédire aussi un nouveau candidat pour la spintronique.

La seconde partie sera réservée à l'étude de la structure électronique et magnétique des composés PbX (X=S, Se, Te) dopés au Gd. Depuis une dizaine d'années, les chalcogénides du plomb PbS, PbSe et PbTe ont été le sujet de plusieurs travaux expérimentaux et théoriques, dû à leurs propriétés inhabituelles. Le Sulfure, le Sélénure et le tellure du plomb sont des semi-conducteurs IV-IV qui ont plusieurs caractéristiques spéciales en comparant avec d'autres semi-conducteurs [20].

Ces composés sont caractérisés par un petit gap d'énergie et une grande constante diélectrique [21, 22]. Leur gap d'énergie est direct au point L. Des calculs théoriques indiquent que la liaison entre l'atome du plomb et celle du chalcogénide est ionique [20]. Ces matériaux se distinguent aussi par leurs gaps qui diminuent avec la diminution de la température, c.à.d les coefficients de température (dE_g/dT) sont positifs tandis qu'ils sont négatifs pour tous les autres éléments et composés semi-conducteurs [23, 24]. Le gap de PbSe est plus petit que celui de PbTe, contrairement aux autres chalcogénides des métaux (semi-conducteurs), leurs gaps diminuent quant le nombre atomique du chalcogène augmente [25]. Tous les trois chalcogénides du plomb sont stables dans la structure rocksalt à température et pression ambiantes. Ces propriétés leurs ont permis de s'imposer dans de nombreuses applications. En optoélectronique, ils sont utilisés comme des détecteurs et des lasers [25-28]. En plus, ils sont utilisés en diagnostic médicaux et dans le control de pollution atmosphérique [29], et surtout dans les détecteurs infrarouges. Ils sont aussi utilisés comme des lasers infrarouges dans les fibres optiques comme des matériaux thermoélectriques, et dans les panneaux d'énergie solaire [30, 31]. Ces matériaux ont un intérêt scientifique et technologique particulier, ceci est dû à une de leurs

propriétés la plus importante : c'est leurs petit gap. Donc, les chalcogénides du plomb ont attiré plus d'attention à cause de leur intérêt optique et leurs propriétés physiques. Cette importance technologique les rend intéressants pour plusieurs investigations expérimentales et théoriques.

A partir du coté expérimentale, Nimitz et *al.* [32] et Miller et *al.* [33] ont présenté une étude des propriétés structurales sur ces composés. Cohen et *al.* [34] et Hinkel et *al.* [35] présentent une étude détaillée sur leurs structures électroniques. Des différentes techniques expérimentales sont utilisées pour mesurer les propriétés optiques de ces matériaux comme celle réalisée par Suzuki et *al.* [36, 37], Cardona et *al.* [38] et Korn et *al.* [39], ce qui a permit la mesure directe des parties réelles et imaginaires de la fonction pseudo diélectrique $\epsilon(\omega)$. Théoriquement, beaucoup de calculs de la structure électronique de ces semiconducteurs ont été réalisé en utilisant différentes méthodes de calcul. Une étude des propriétés électroniques et optiques a été effectuée par Delin et *al.* [40] avec un calcul *ab-initio* en utilisant la méthode des orbitales de type Muffin-tin linéaire de potentiel total FP-LMTO. D'autres études des propriétés structurales, électroniques et optiques des PbS, PbSe, et PbTe ont été présentées par Lach-hab et *al.* [41] et Albanesi et *al.* [42] en utilisant la méthode FP-LAPW. Schluter et *al.* [43] et Martinez et *al.* [44] ont étudié ces matériaux par la méthode pseudo potentiel. Herman et *al.* [45] ont utilisé la méthode des ondes planes orthogonalisées. Tous les calculs théoriques ont trouvé un gap direct au point de haute symétrie L de la zone de Brillouin pour tous les composés examinés dans cette étude. Donc, les chalcogénides du plomb ont été étudiés expérimentalement et théoriquement pour une longue durée et ceci est du à leur grande importance, leurs applications et intérêt technologique.

Des travaux sur les semi-conducteurs IV-IV dopés aux éléments de terres rares ont été rapportés. [46–49] Les propriétés magnétiques des sels de plomb dopés aux ions Ce^{3+} ont été également étudiées [50–54]. Beaucoup de travaux se sont réalisés sur les systèmes $Pb_{1-x}Mn_xTe$ [55–60] et $Pb_{1-x}Eu_xTe$ [61–64], tandis que très peu d'étude ont été portées sur $Pb_{1-x}Gd_xX$ ($X=S, Se, Te$). Donc, les études sur les matériaux $PbGdX$ ($X=S, Se, Te$) sont très rares, et tout ce qui est disponible, est limité aux travaux expérimentaux.

L'objectif principal de cette partie sera d'étudier l'effet de l'impureté magnétique (Gd) sur la structure électronique des composés PbX ($X=S, Se, Te$) à travers une analyse attentive des propriétés physiques des semi-conducteurs purs et défectifs.

Ce manuscrit est structuré en deux parties. Dans un premier chapitre, nous fournirons l'ensemble des concepts théoriques nécessaires à la compréhension de la méthode de calcul utilisée, la DFT, et aux concepts de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-L/APW+*lo*) qui seront aussi présentés. Le second chapitre est destiné pour la discussion des résultats obtenus dans cette étude. Finalement, l'ensemble des résultats essentiels obtenus sont rassemblés dans la conclusion générale de ce travail.

Références

- [1] H. Nowotny and K. Bachmayer, *Monatsch. Chem.* **81**, 488 (1950).
- [2] C. Kandpal, C. Felser, and R. Seshadri, *J. Phys. D* **39**, 776 (2006).
- [3] R. A. deGroot, F. M. Mueller, P. G. vanEngen, and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983).
- [4] S. Chadov, X. Qi, J. Kubler, G. H. Fecher, C. Felser, and S. C. Zhang, *Nature Mater.* **9**, 541 (2010).
- [5] H. Lin, A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, R. J. Cava, A. Bansil, and M. Z. Hasan, *Nature Mater.* **9**, 546 (2010).
- [6] H-J. Zhang, S. Chadov, L. Mühler, B. Yan, X-L. Qi, J. Kübler, S-C. Zhang and C. Felser, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 156402 (2011).
- [7] C. Felser, G. H. Fecher, and B. Balke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 668 (2007).
- [8] Q. Shen, L. Chen, T. Goto, T. Hirai, J. Yang, G. P. Meisner, and C. Uher, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4165 (2001).
- [9] G. S. Nolas, J. Poon, and M. G. Kanatzidis, *MRS Bull.* **31**, 199 (2006).
- [10] B. Balke, J. Barth, M. Schwall, G. H. Fecher, and C. Felser, *J. Elec. Mat.* **40**, 702 (2011).
- [11] A. Roy, J. W. Bennett, K. M. Rabe and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 7602 (2011).
- [12] D. M. Wood, A. Zunger, and R. de Groot, *Phys. Rev. B* **31**, 2570 (1985).
- [13] F. G. Aliev, N. B. Brandt, V. V. Kozyrkov, V. V. Moshchalkov, R. V. Skolozdra, U. V. Stadnik, and V. K. Pecharskii, *J. Exp. Theor. Phys. Lett.* **45**, 684 (1987).
- [14] S. Ogut and K. M. Rabe, *Phys. Rev. B.* **51**, 10443 (1995).
- [15] D. Kieven, R. Lenk, S. Naghavi, C. Felser, and T. Gruhn, *Phys. Rev. B.* **81**, 075208 (2010).
- [16] T. Gruhn, *Phys. Rev. B.* **82**, 125210 (2010).
- [17] F. Casper, R. Seshadri, and C. Felser, *Phys. Status Solidi A* **206**, 1090 (2009).
- [18] K. Kuriyama, K. Nagasawa, and K. Kushida, *J. Cryst. Growth.* **2019**, 237-239 (2002).
- [19] K. Kuriyama, K. Kushida, and R. Taguchi, *Solid State Comm.* **108**, 429 (1998).
- [20] G. P. Kothiyal and B. Ghosh, on conductivity in lead chalcogénides. *Prog. Cryst. Growth Charact.* **20**, 313 (1990).
- [21] R. Dalven, H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull, *Solid. State. Physics*, Eds. Academic, New York, **28**, 179 (1973).

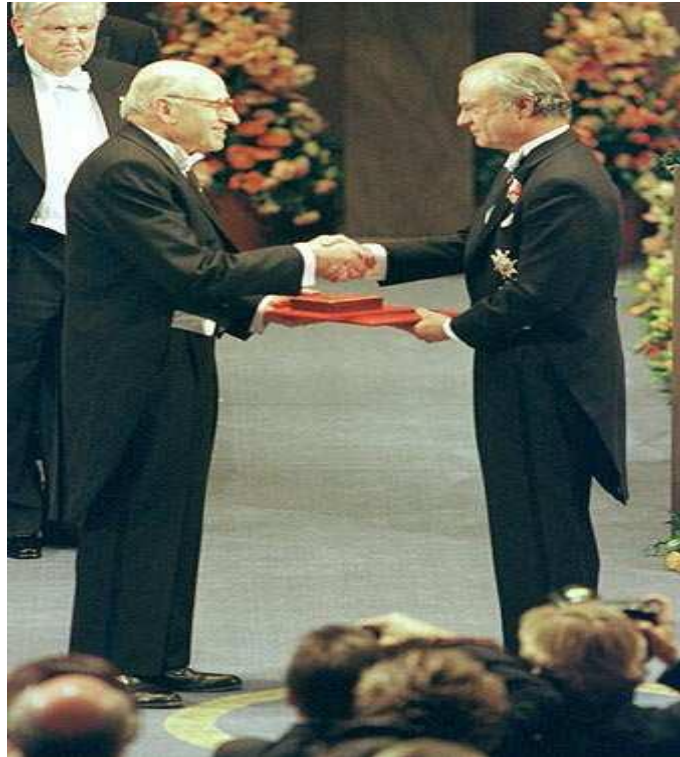
- [22] R. A. Cowley, *Philos. Mag*, **11**, 673 (1965); K. Murase, *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl.* **49**, 725 (1980).
- [23] B. Welber, M. Cardona, C. K. Kim and S. Rodriguez, *Phys. Rev.* **12**, 5729 (1975).
- [24] G. A. Samara, *Phys. Rev. B* **27**, 3494 (1983).
- [25] R. Dalven, *Phys. Rev. B*, **3**, 3359-3367 (1971).
- [26] G. Springholz, V. Holy, M. Pinczolits and G. Bauer, *Science* **282**, 734 (1998).
- [27] *Lead Chalcogenides: Physics and Applications*, edited by E. Khoklov, Taylor and Francis, New York, (2003).
- [28] M. Tacke, *Infrared Phys. Technol*, **36**, 447 (1995).
- [29] Z. Feit, M. Mc Donald, R. J. Woods, V. Archambault and P. Mak, *Appl. Phys. Lett*, **66**, 738 (1996).
- [30] E. G. See, G. P. Agrawal and N. K. Dutta, *Semiconductors Lasers*, Van Nostrand Reinhold, New York, **547** (1993).
- [31] P. K. Nair, M. Ocampo, A. Fernandez, and M. T. S. Nair, *Sol. Energy. Mat*, **20**, 235 (1990); P. K. Nair, A. Fernandez, and M. T. S. Nair, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng*, **1149**, 88 (1989).
- [32] G. Nimtz, B. Schlicht and B. Dornhaus, *Springer Tracts in Modern Physics*, Springer, New York, (1983).
- [33] A. Miller, G. Saunders and Y. Yogurtcu, *J. Phys. C*, **14**, 1569 (1981).
- [34] M. L. Cohen and J. R. Chelikowsky, *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*, second ed. Springer Series in Solids States Sciences, 75 Springer-Verlag, Berlin, (1989).
- [35] V. Hinkel, H. Hoak, C. Mariana, L. Sorba, K. Horn and N. E. Christensen, *Phys. Rev. B*, **40**, 5549 (1989).
- [36] N. Suzuki, and S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **33**, 193 (1994).
- [37] N. Suzuki, K. Sawai, and S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **77**, 1249 (1995).
- [38] M. Cardona and D. L. Greenaway, *Phys. Rev.* **133**, A1685 (1964).
- [39] D. Korn and R. Braunstein, *Phys. Rev. B*, **5**, 4837 (1972).
- [40] A. Delin, P. Ravindran, O. Eriksson and J. M. Wills, *Int. J. Quantum Chem*, **69**, 349 (1998).
- [41] M. Lach-hab, A. D. Papaconstantopoulos and J. M. Mehl, *J. Phys. Chem. Solids*, **63**, 833 (2002).

- [42] E. A. Albanesi, C. M. I. Okoye, C. O. Rodriguez, E. L. Peltzer y Blanca and A. D. Petukhov, *Phys. Rev. B*, **61**, 16589 (2000); E. A. Albanesi, E. L. Peltzer y Blanca and A. G. Petukhov, *Computational. Materials. Science*, **32**, 85-95 (2005).
- [43] M. Schluter, G. Martinez and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*, **11**, 3808 (1975).
- [44] G. Martinez, M. Schluter and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*, **11**, 651 (1975).
- [45] F. Herman, R. L. Kortum, I. B. Ortenburger and J. P. Van Dyke, *J. Phys. (Paris)*, **29**, c4-c62 (1968).
- [46] E. P. Skipetrov, N. A. Chernova, L. A. Skipetrova, and E. I. Slyn'ko, *Mater. Sci. Eng., B*, **91-92**, 412 (2002).
- [47] I. I. Ivanchik, D. R. Khokhlov, A. V. Morozov, A. A. Terekhov, E. I. Slynko, V. I. Slynko, A. de Visser, and W. D. Dobrowolski, *Phys. Rev. B* **61**, R14889 (2000).
- [48] D. M. Zayachuk and O. A. Dobryanski, *Semiconductors* **32**, 1185 (1998).
- [49] D. M. Zayachuk, V. I. Kempnyk, W. Bednarski, and S. Waplak, *J. Magn. Magn. Mater.* **191**, 207 (1999).
- [50] X. Gratens, E. ter Haar, V. Bindilatti, N. F. Oliveira, Jr., Y. Shapira, and Z. Golacki, *J. Magn. Magn. Mater.* **226-230**, 2036 (2001).
- [51] X. Gratens, V. Bindilatti, E. ter Haar, N. F. Oliveira, Jr., Y. Shapira, and Z. Golacki, *Physica B* **284-288**, 1519 (2000).
- [52] X. Gratens, V. Bindilatti, N. F. Oliveira, Jr., and Z. Golacki, *Physica B* **329-333**, 1245 (2003).
- [53] Y. Shapira and V. Bindilatti, *J. Appl. Phys.* **92**, 4155 (2002).
- [54] X. Gratens, V. Bindilatti, V. A. Chitta, and N. F. Oliveira, Jr. *Phys. Rev. B* **79**, 075207 (2009).
- [55] T. Story, C. H. W. Swüste, P. J. T. Eggenkamp, H. J. M. Swagten and W. J. M. de Jonge, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2802 (1986).
- [56] G. Bauer, H. Pascher and W. Zawadzki, *Sci. Technol.* **7**, 703 (1992).
- [57] J. R. Anderson, G. Kido, Y. Nishina, M. Górska, L. Kowalczyk and Z. Golacki, *Phys. Rev. B* **41**, 1014 (1990).
- [58] M. Górska and J. R. Anderson, *Phys. Rev. B* **38**, 9120 (1988).
- [59] R. L. Hota, G. S. Tripathi and J. N. Mohanty, *Phys. Rev. B* **47**, 9319 (1993).
- [60] R. L. Hota, G. S. Tripathi and P. K. Misra, *Appl. Phys.* **75**, 5737 (1994).
- [61] M. Górska, J. R. Anderson, J. L. Peng, Y. Oka, J. Y-Jen, I. Mogi, D. Ravot and Z. Golacki, *Phys. Rev. B* **55**, 4400 (1997).
- [62] R. C. Patnaik, R. K. Das, R. L. Hota and G. S. Tripathi, *J. Phys.* **57**, 795 (2001).

[63] D. A. Pashkeev, Y. G. Selivanov, F. Felder and I. I. Zasavitskiy, *Semiconductors* **44**, 861 (2010).

[64] Marcelos L. Peres, V. A. Chitta, and Nei F. Oliveira, Jr. *Phys. Rev. B* **79**, 085309 (2009).

Méthodes & Concepts



Walter Kohn (Autriche, 1923) – Prix Nobel de chimie 1998 pour le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

1. Introduction

La solution de l'équation de Schrödinger dans un système à plusieurs particules où siègent de fortes interactions entre électrons, n'est accessible qu'au prix de certaines approximations.

Au niveau des méthodes de premiers principes deux grandes écoles se rencontrent :

- ✓ Les méthodes Hartree-Fock (HF) et post-Hartree-Fock, communes aux chimistes.
- ✓ Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité : Density Functional Theory (DFT), plus utilisées par les physiciens.

Leur objectif commun est de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience, c'est-à-dire de déterminer l'énergie (E) et la fonction d'onde (Ψ) d'un système quantique décrit par l'équation $H\Psi = E\Psi$, où H est l'opérateur Hamiltonien, représentant l'énergie totale du système. Dans le présent chapitre, les effets relativistes seront négligés et par conséquent l'équation de Dirac ne sera pas présentée.

Dans les calculs de premiers principes, la quantité primordiale est l'énergie de l'état électronique fondamental pour un arrangement de géométrie donnée. Si nous pouvons obtenir une énergie totale de façon précise, alors d'autres propriétés pourront en être déduites.

La difficulté dans un calcul de premiers principes réside dans la forte interaction inter-électronique. Le déplacement d'un électron est corrélé à celui des autres électrons du système et pour cette raison, la fonction d'onde de l'état fondamental vrai ne pourra pas être exprimée comme un produit de fonctions d'onde d'électrons individuels. Cette dépendance de la fonction d'onde du système vis-à-vis des coordonnées de tous les électrons est à ce point complexe que seul le cas de l'atome d'hydrogène peut être traité de manière exacte.

Au cours de ce chapitre, nous allons discuter des différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. Ces approximations communes aux deux méthodes HF et DFT sont les suivantes : L'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) consiste en la séparation des mouvements nucléaires et électroniques. L'équivalence entre un système de particules en interaction et un système de particules indépendantes amène à faire l'approximation "orbitale", qui en Hartree-Fock se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin-orbitales mono-électroniques, alors qu'en DFT c'est la densité

électronique du système qui est exprimée comme une somme des densités associées à chaque particule.

Voici quelques symboles utilisés dans ce manuscrit.

T : énergie cinétique	V : énergie potentielle
V : potentiel coulombien	
\hat{T} : opérateur cinétique	\hat{V} : opérateur potentiel
H : opérateur hamiltonien	
Ψ : fonction d'onde multiélectronique	φ_i : fonction d'onde mono-électronique
i et j : indice électronique	
α et β : indice nucléaire	
Z_α : charge nucléaire	
r : indique une distance ou une position	
ρ : densité électronique	

2. Résolution de l'équation de Schrödinger (procédure classique)

Comme nous venons de le mentionner, l'équation de Schrödinger permet de rendre compte du comportement de systèmes constitués de particules élémentaires (électrons et noyaux). En chimie, il sera possible d'étudier la structure atomique, la réactivité des molécules ou des solides selon les applications. Trois termes fondamentaux propres au système sont réunis dans cette équation : l'opérateur Hamiltonien, H, l'énergie, E, et la fonction d'onde, Ψ .

Il nous semble essentiel, dans un premier temps, de résumer les différentes étapes habituellement suivies lors de la résolution de cette équation pour un système constitué de M noyaux et de N électrons [1-3].

2.1 Identification des différentes contributions présentes dans l'Hamiltonien

L'opérateur H représente les différentes contributions à l'énergie totale du système. Soit un système constitué de N électrons (él) et de M noyaux (noy), l'opérateur Hamiltonien sera tel que :

$$\hat{H} = \hat{T}_{él} + \hat{T}_{noy} + \hat{V}_{noy-él} + \hat{V}_{él-él} + \hat{V}_{noy-noy} \quad (1.1)$$

Soit

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \nabla_{\alpha}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{1}{r_{r\beta}} \quad (1.2)$$

Comme le montrent ces deux équations, cet opérateur peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle. La partie cinétique est constituée de deux termes, ($T_{él}$) pour les électrons et (T_{noy}) pour les noyaux. Au niveau des contributions à l'énergie potentielle, l'interaction électrostatique attractive entre les électrons et les noyaux ($V_{noy-él}$) est stabilisante, alors que les interactions électrostatiques entre électrons ($V_{él-él}$) et entre noyaux ($V_{noy-noy}$) sont répulsives et donc déstabilisantes. La cohésion d'une structure, sa réactivité et l'ensemble de ses propriétés découlent de la combinaison de chacun de ces termes. Une illustration est donnée sur la **Figure 1a**. Le système étudié est un réseau carré constitué de M = 9 noyaux (sphères noires) et de N électrons (filaments entrelacés). Les N électrons sont représentés par un filament car ils sont indissociables et indiscernables [3].

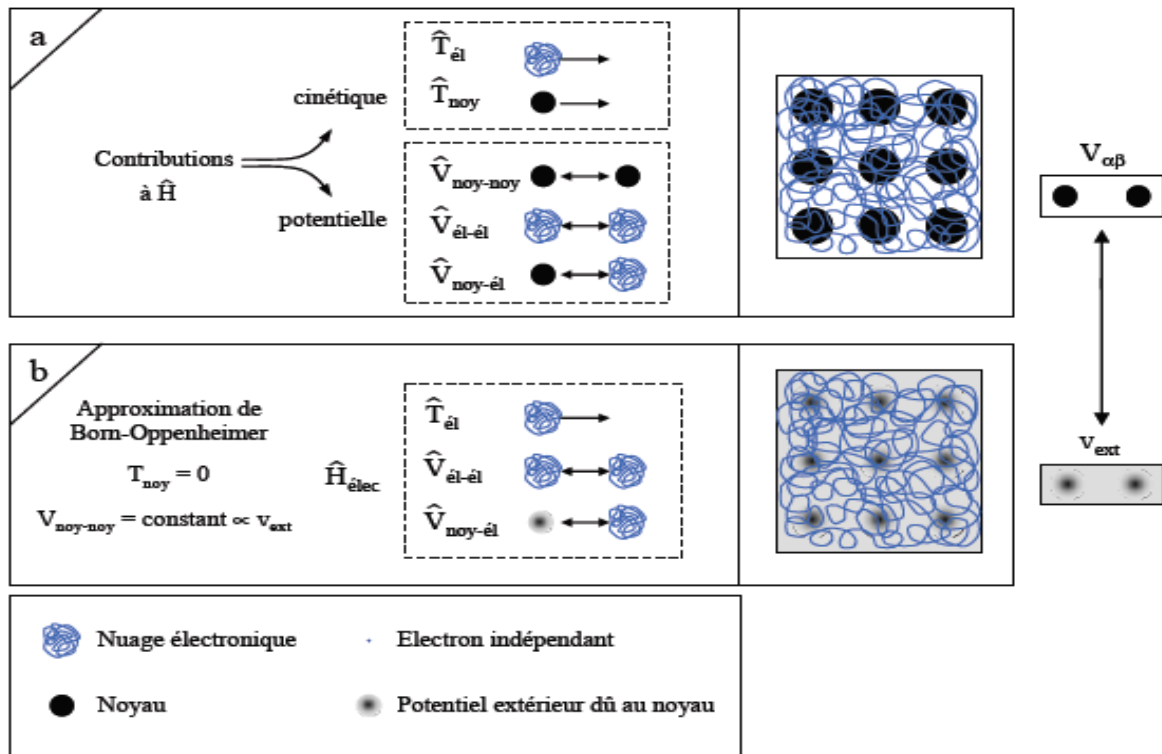


Figure 1. Passage d'un problème à (N noyaux + M électrons) à un problème à N électrons.

A ce stade l'opérateur Hamiltonien est dépendant de (N + M) particules en interaction, où un premier niveau d'approximation peut être atteint en considérant la différence de masse entre les électrons et les noyaux.

2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ($T_{\text{noy}} = 0$) et l'énergie coulombienne ($V_{\text{noy-noy}}$) due à la répulsion entre noyaux devient une constante (**Figure 1b**). A ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons + M noyaux, à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur, $V_{\text{ext}} \propto V_{\text{noy-noy}}$). L'Hamiltonien ne contient alors que des contributions de types mono-électronique ($T_{\text{él}}$ et $V_{\text{noy-él}}$) et bi-électronique ($V_{\text{él-él}}$) :

$$\hat{H}^{\text{elec}} = \hat{T}_{\text{él}} + \hat{V}_{\text{noy-él}} + \hat{V}_{\text{él-él}} \quad (1.3)$$

Soit

$$\hat{H}^{\text{elec}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.4)$$

Il est à noter que les deux représentations N électrons en interaction + M noyaux et N électrons en interaction avec le potentiel extérieur sont équivalentes d'un point de vue formel.

2.3. Principe variationnel

Il nous faut maintenant résoudre l'équation de Schrödinger pour \hat{H}^{elec} , de sorte à déterminer l'énergie (E^{elec}) et la fonction d'onde (Ψ^{elec}) propres au système. Or, en pratique, il n'est pas possible d'accéder de manière exacte à ces quantités. Au contraire, la fonction d'onde du système à l'état fondamental (Ψ_{fond}) peut être obtenue en recherchant l'énergie correspondante (E_{fond}) qui obéit à un principe variationnel. Autrement dit, dans le cas où la

fonction d'onde (Ψ_{test}) n'est pas celle de l'état fondamental, il lui correspondra une énergie (E_{test}) supérieure à celle de l'état fondamental (E_{fond}). La stratégie pour accéder à l'énergie de l'état fondamental et à sa fonction d'onde se résume donc à minimiser la fonctionnelle $E[\Psi]$ pour des fonctions d'onde à N électrons [2].

Soit un système défini par un nombre d'électrons (N), des positions ($R\alpha$) et des charges nucléaires ($Z\alpha$), nous pourrions construire l'Hamiltonien correspondant, et de ce fait accéder à la fonction d'onde (Ψ_{fond}) et à l'énergie (E_{fond}) fondamentales propres à ce système.

$$\{N, Z\alpha, R\alpha\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_{\text{fond}} \Rightarrow E_{\text{fond}} \text{ (et les autres propriétés).}$$

2.4. Cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Alors que les méthodes Hartree-Fock conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde (Ψ), pour les méthodes DFT l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système (ρ). Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable ρ définie dans l'espace physique R^3 , au lieu de le faire dans l'espace de configuration à $3N$ variables, dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock). Toutefois cette possibilité de se soustraire au problème à N corps par l'usage de la densité électronique s'effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité. Avant d'aborder les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il nous paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie, la densité électronique (ρ).

2.4.1. La densité électronique

Au cours de l'identification des différentes contributions à l'Hamiltonien, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. Dans l'exemple du réseau carré, nous pouvons voir sur la **figure 2b** que l'image de la structure atomique est reproduite au niveau de la densité électronique. En effet, les électrons sont essentiellement localisés au voisinage des noyaux.

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (1.5)$$

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (1.6)$$

Pour résumer, nous pouvons dire que la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable. De plus, comme nous venons de l'indiquer, $\rho(\mathbf{r})$ est définie dans l'espace physique à 3 dimensions alors que Ψ est définie dans l'espace de configuration à $3N$ dimensions. Finalement, il peut être remarqué que $\rho(\mathbf{r})$ semble contenir assez d'information pour décrire le système (**Figure 2b**), tandis que Ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires dans la description de la liaison chimique [2].

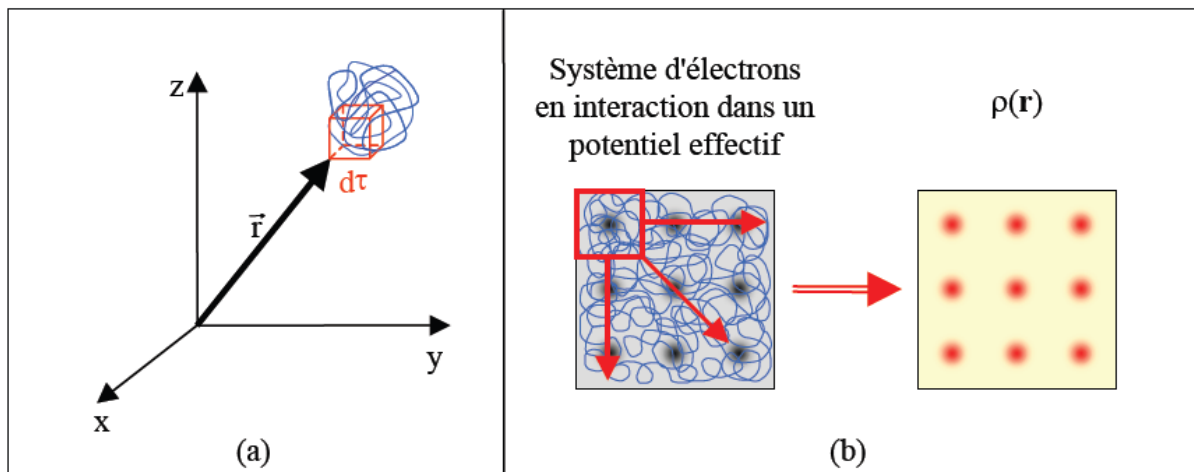


Figure 2. Définition de la densité électronique (représentation schématique)

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous forme de deux théorèmes.

2.4.2. Premier théorème de Hohenberg-Kohn : $E = E[\rho]$

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'Hamiltonien H_{elec} (équation 1.3), l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle $E[\Psi]$. Pour un système à N électrons, le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ fixe est l'Hamiltonien H_{elec} . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons N du système ainsi que le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, alors nous pouvons déterminer de façon unique

l'Hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental [2, 4, 5]. Le potentiel extérieur reflète donc parfaitement les différentes caractéristiques d'un composé.

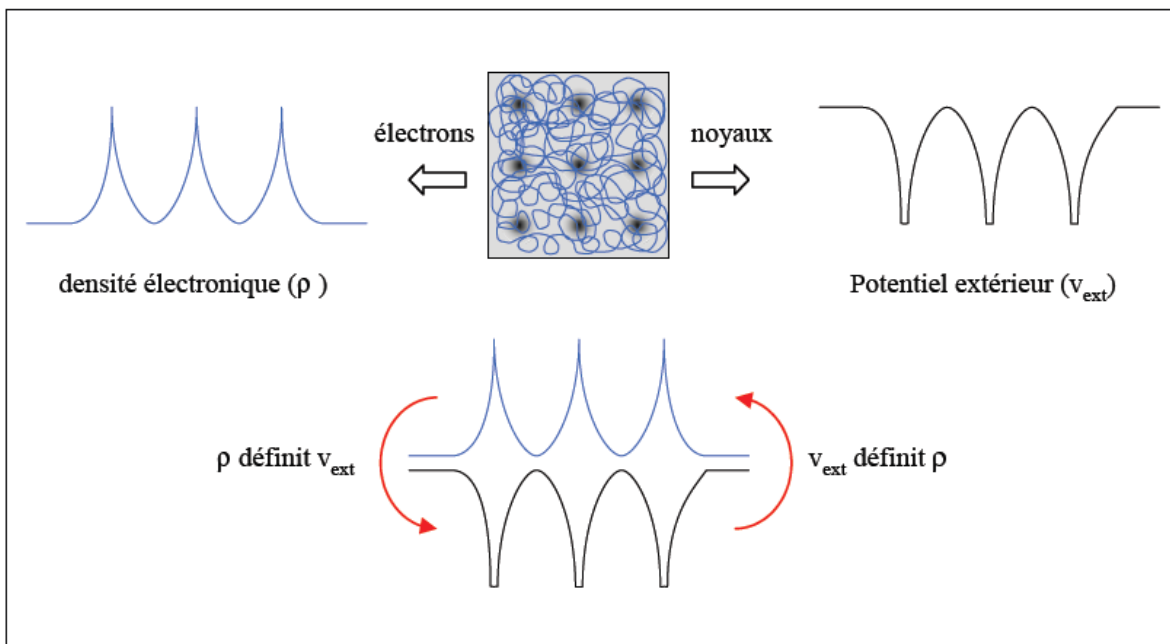


Figure 3. Premier théorème de Hohenberg et Kohn.

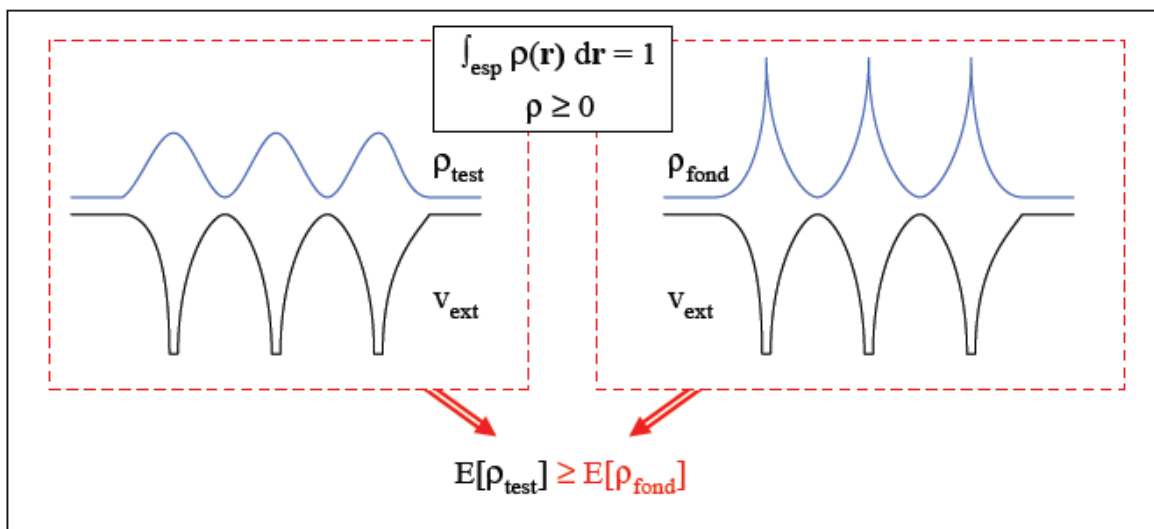


Figure 4. Second théorème de Hohenberg et Kohn.

Qu'en est-il à présent si nous considérons le point de vue électronique? La **Figure 3** montre ces deux façons d'envisager un système atomique, ou bien à travers les noyaux via le potentiel extérieur, ou bien à travers son nuage électronique via la densité électronique. Il

apparaît très clairement une étroite relation entre ces deux quantités, l'une semblant être l'image de l'autre.

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn, consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est en effet déterminé, à une constante près, par la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Puisque ρ fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système. Si nous reprenons le cheminement que nous avons suivi précédemment lorsque nous avons exposé le principe variationnel, nous pouvons y ajouter la densité électronique (ρ) comme variable de départ définissant le nombre d'électrons (N) et le potentiel extérieur ($Z\alpha$ et $R\alpha$).

$$\rho \Rightarrow \{N, Z\alpha, R\alpha\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_{\text{fond}} \Rightarrow E_{\text{fond}} \text{ (et les autres propriétés)}$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité $\rho(\mathbf{r})$, $E = E[\rho(\mathbf{r})]$, que nous pouvons réécrire en séparant les parties dépendantes du système (N , V_{ext}) de celles qui ne le sont pas.

$$E[\rho(r)] = T_{\text{él}}[\rho(r)] + V_{\text{él-él}}[\rho(r)] + V_{\text{noy-él}}[\rho(r)] \quad (1.7)$$

$$= F_{\text{HK}}[\rho(r)] + \int \rho(r) V^{\text{ext}}(r) dr \quad (1.8)$$

$$\text{et } F_{\text{HK}}[\rho(r)] = T_{\text{él}}[\rho(r)] + V_{\text{él-él}}[\rho(r)] \quad (1.9)$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn (F_{HK}). Cette nouvelle fonctionnelle contient $T_{\text{él}}[\rho]$, l'énergie cinétique électronique et $V_{\text{él-él}}[\rho]$, l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues, par contre nous pouvons extraire de $V_{\text{él-él}}$ la partie classique, énergie de Hartree ($V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}[\rho]$)

$$(V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr') \quad (1.10)$$

2.4.3. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn : principe variationnel

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûrs qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ? Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers leur second théorème que

nous pouvons énoncer de la façon suivante : l'énergie $E[\rho_{test}]$, associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires $\rho_{test}(\mathbf{r}) \geq 0$ et $\int \rho_{test}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ et associée à un potentiel extérieur V_{ext} , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental, $E[\rho_{fond}]$ (**Figure 4**) [4]. 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, $E[\Psi]$. Or, d'après le premier théorème, une densité d'essai définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai. De là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\Psi_{test} | \hat{H} | \Psi_{test} = E[\rho_{test}] \geq E[\rho_{fond}] = \langle \Psi_{fond} | \hat{H} | \Psi_{fond} \rangle \quad (1.11)$$

En résumé : premièrement, toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. Deuxièmement, l'énergie du système $E[\rho]$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette recette variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental. Pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

2.4.4. Equations de Kohn-Sham :

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale. L'énergie totale d'un système de N électrons interagissant est donc fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut être réalisée de manière itérative en se basant sur une loi variationnelle.

Systeme réel (interaction)	Systeme fictif (sans interaction)
Fonction d'onde (Ψ) à N électrons	N fonctions (φ_i) d'onde à un "électron"
$\rho(r) = \int \Psi ^2 dr \dots dr_N$	$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(r) ^2$
$T_{\text{él}}[\rho(r)] = ?$	$T_{\text{él}}^{\text{ind}}[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \left\langle \varphi_i \left -\frac{\nabla^2}{2} \right \varphi_i \right\rangle$ $T_{\text{él}}^{\text{ind}}[\rho(r)] = ?$
$V_{\text{él-él}}[\rho(r)] = ?$	$V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{ r-r' } dr dr'$ $V_{\text{él-él}}^{\text{ncla}}[\rho(r)] = ?$
$F_{\text{HK}}[\rho(r)] = T_{\text{él}}[\rho(r)] + V_{\text{él-él}}[\rho(r)]$	$F_{\text{HK}} T_{\text{él}}^{\text{ind}}[\rho(r)] + V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}[\rho(r)] + E_{\text{XC}}[\rho(r)]$
$E[\rho(r)] = F_{\text{HK}}[\rho(r)] + \int \rho(r) V^{\text{ext}}(r) dr$	$E[\rho(r)] = T_{\text{él}}^{\text{ind}}[\rho(r)] + \int \rho(r) V^{\text{eff}}[\rho(r)] dr$ $V^{\text{eff}}[\rho(r)] = V^{\text{ext}}(r) + \int \frac{\rho(r')}{ r-r' } dr + V_{\text{XC}}[\rho(r)]$

Tableau1. Comparaison du système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur à un système équivalent d'électrons indépendant dans un potentiel effectif.

Au cours de ces différents traitements de l'énergie totale du système nous avons donc introduit une nouvelle fonctionnelle, dite universelle du fait qu'elle ne dépend pas du système électronique, FHK, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. Comme nous l'avons vu précédemment, cette fonctionnelle regroupe deux termes (Tél et Vél-él) eux-mêmes fonctionnelles de la densité. Seulement leur expression analytique pour le système de N électrons interagissant est inconnue.

Kohn et Sham ont envisagé ce problème sous un autre angle [6]. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit la notion d'un système fictif d'électrons sans interaction de même densité $\rho(\mathbf{r})$ que le système d'électrons en interaction. En se basant sur ce

système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N "électrons" non interagissant comme une fonctionnelle de la densité $\rho(\mathbf{r})$. Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction et sans interaction a en réalité de nombreuses conséquences (**Tableau 1**) [3] :

- Passage d'une description basée sur une fonction d'onde à N électrons (Ψ) à N fonctions d'ondes à N « électrons » (ϕ_i) ;
- Détermination de la densité électronique à travers la sommation des $|\phi_i|^2$ sur tous les états occupés au lieu de considérer l'intégrale de $|\Psi|^2$ sur toutes les variables de l'espace exceptée une définie par \mathbf{r} ;
- L'énergie cinétique ($T_{\text{él}}$) et l'énergie potentielle ($V_{\text{él-él}}$) des N électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommer classique et non classique (**Figure5**). l'énergie cinétique classique provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique n'est rien d'autre que l'énergie de Hartree. Le reste, énergie cinétique et potentielle non-classique, a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange et corrélation, E_{XC} . Une manière de définir cette nouvelle fonctionnelle et de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte.

$$E_{XC} = (T_{\text{él}} - T_{\text{él}}^{\text{ind}}) + (V_{\text{él-él}} - V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}) = T_{\text{él}}^{\text{dep}} + V_{\text{él-él}}^{\text{ncl}} \quad (1.12)$$

- Ce terme d'échange et corrélation se retrouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn (FHK). Nous passons d'une expression pour laquelle nous ne connaissons pas la forme mathématique des deux fonctionnelles $T_{\text{él}}[\rho]$ et $V_{\text{él-él}}[\rho]$ à une expression où les fonctionnelles $T_{\text{él}}^{\text{ind}}[\rho]$ et $V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}[\rho]$ sont connues et où le terme E_{XC} représente ce qui n'est pas connu, c'est-à-dire l'énergie d'échange et corrélation. Ce terme correspond précisément à ce qui nécessitera des approximations. Kohn et Sham à travers cette approche ont donc transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit, De ce fait, l'erreur commise sera faite sur une petite contribution à l'énergie totale du système ;

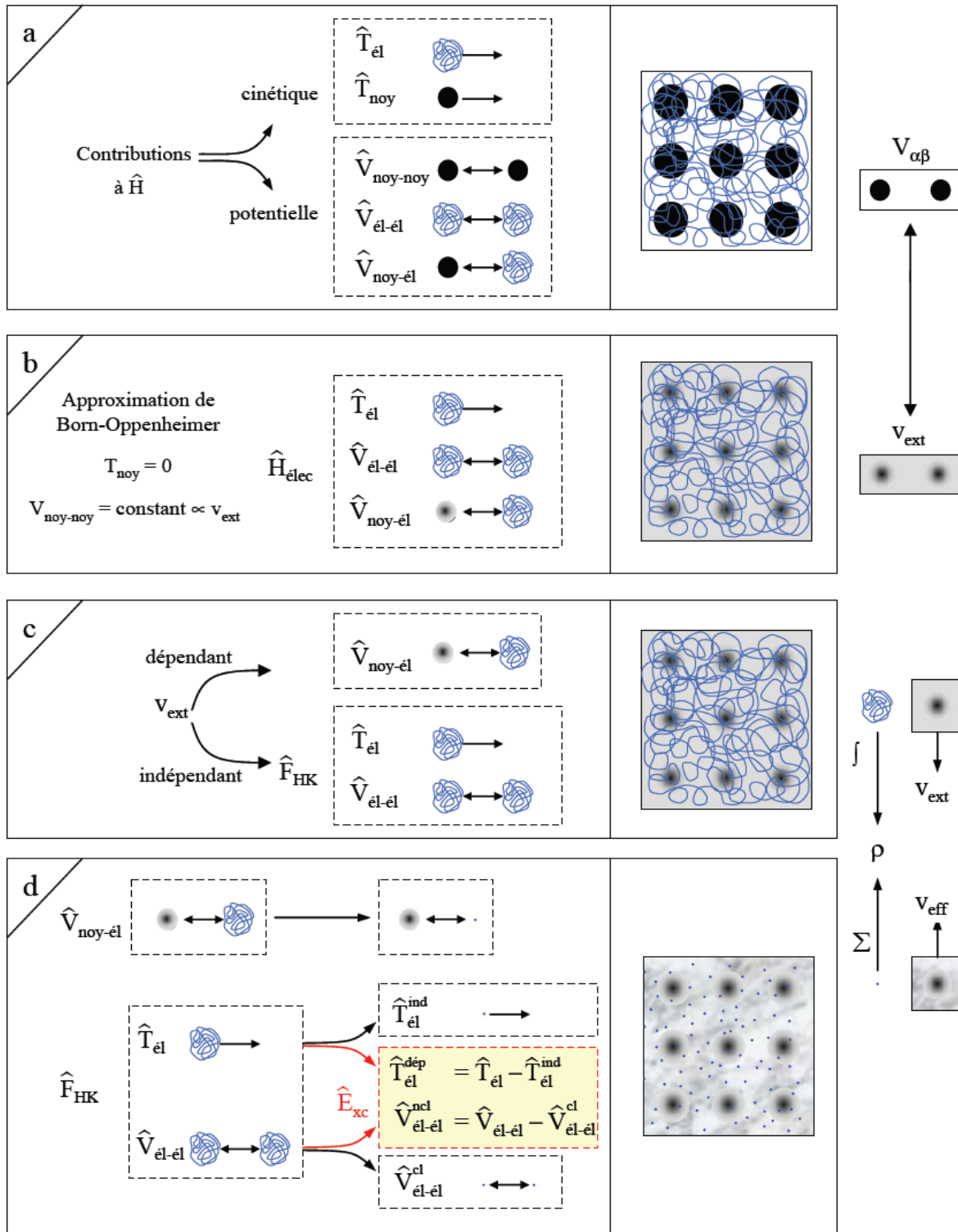


Figure 5. Passage d'un problème à N électrons en interaction à un problème à N électrons indépendants.

- L'énergie totale du système passe alors d'une somme de contributions indépendantes (FHK) et dépendantes du potentiel externe (V_{ext}), à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes (T_{ei}) avec un terme dépendant d'un potentiel effectif ;
- Ce potentiel effectif (V_{eff}) contient le potentiel externe (V_{ext}), la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction et le potentiel d'échange et corrélation (V_{xc}) défini comme :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_X}{\delta \rho} \quad (1.13)$$

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger "monoélectroniques". Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn et Sham [7] :

La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons.

$$\rho(r) \mapsto V^{eff}[\rho(r)] = V^{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + V_{ext}[\rho(r)] \quad (1.14)$$

La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les φ_i .

$$V_{eff}(r) \mapsto \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{eff}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (1.15)$$

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde mono-électroniques.

$$\varphi_i(r) \mapsto \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (1.16)$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière autocohérente.

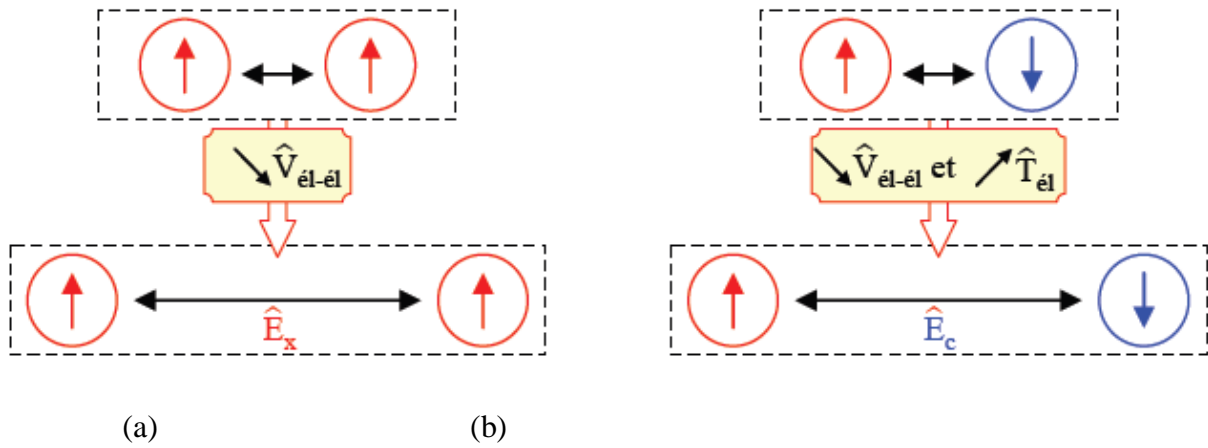


Figure 6. Représentation schématique de l'effet de l'échange (a) et de la corrélation (b).

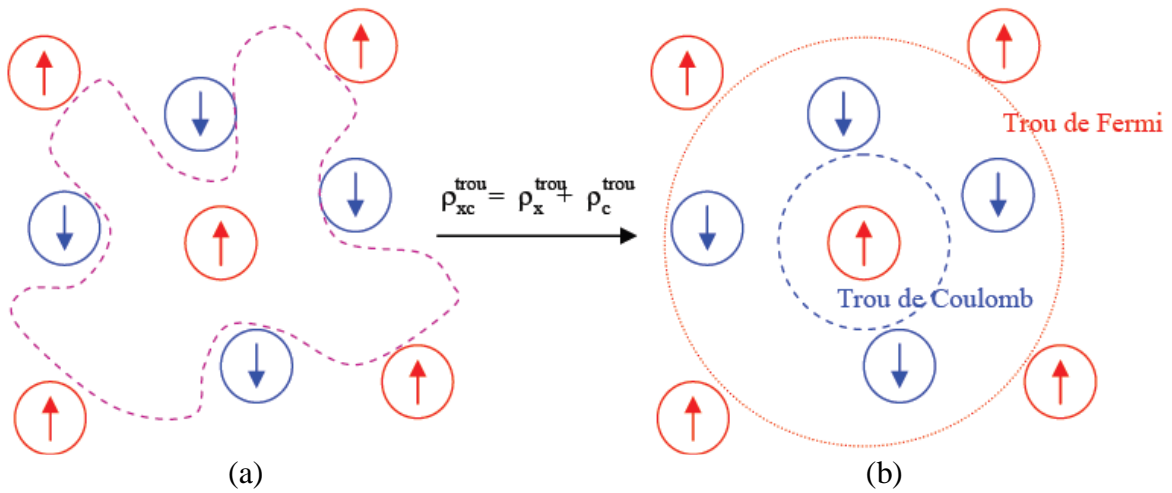


Figure 7. Forme du trou d'échange et corrélation (a) et son approximation locale (b).

2.5. Traitement de l'échange et de la corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{XC}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

2.5.1. Justification de l'approche de Hohenberg et Kohn

L'énergie d'échange et corrélation regroupe donc les termes cinétiques et électrostatiques non-classiques ($T_{\text{él}}^{\text{dep}}$ et $V_{\text{él-él}}^{\text{ncl}}$). Par non-classique, il faut entendre la considération des corrélations entre les mouvements des électrons du fait de leur nature quantique. En effet, les électrons en tant que fermions (spin demi-entier) ont un comportement collectif régi par deux grands principes. D'une part, deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace : principe d'exclusion de Pauli (les électrons de même spin se repoussent). D'autre part, deux électrons de moment de spin opposés peuvent s'apparier et donc occuper la même région de l'espace. Ces interactions inter-électroniques d'ordre purement quantiques, car gouvernées par le spin, doivent être prises en compte dans E_{XC} .

La partie échange rend compte du gain en énergie coulombienne dû au respect du principe de Pauli (exclusion entre deux électrons de même spin), tandis que la corrélation correspond au juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux électrons d'état de spin différents sont séparés [8].

Le choix de Kohn et Sham est des plus judicieux, car comme l'illustre la **Figure 7** l'approximation est faite sur la plus petite contribution à l'énergie totale. Dans le cas présent il ne figure que l'échange dont l'effet est dominant dans E_{XC} ($E_{\text{C}} \approx 10 \% E_{\text{X}}$) [9].

2.5.2 Trous d'échange et de corrélation

Une manière d'illustrer notre propos est de considérer qu'un électron en interaction avec le reste du système peut être représenté comme accompagné d'un trou d'échange et de corrélation. Ce trou, de par sa forme, a pour particularité d'exclure la présence d'électrons de même spin dans la région définie par l'électron et également de définir la position la plus probable d'un électron de spin différent au voisinage de l'électron (**Figure 7a**) [10]. Le trou d'échange et corrélation peut être subdivisé en trou de Fermi, pour l'échange et trou de Coulomb, pour la corrélation. Dans le cas d'une approche locale, la forme du trou sera sphérique dans notre vue de l'esprit (**Figure 7b**).

2.5.3 L'Approximation de la Densité locale (LDA)

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et corrélation est la *Local Density Approximation*, ou LDA. Cette approximation fait l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange et corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent. Le gaz d'électrons est pris de la même densité que la densité au point calculé. Ceci permet d'en donner une expression exacte en interpolant des calculs Monte-Carlo. Ceci a été fait au début des années 80 [11]. La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable. Cependant, elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [12, 13]. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2 %), mais peut devenir importante quand des liaisons de types Van der Waals sont en jeu.

2.5.4 L'Approximation du gradient généralisé (GGA)

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. La GGA (generalized gradient approximation) [14] permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA sur corrige parfois la LDA [15, 16]

2.6. La DFT+U

La DFT conventionnelle donne des résultats incorrects pour les systèmes comportant de fortes corrélations électroniques. Ainsi, pour certains matériaux, dont le caractère isolant est connu, la DFT prédit des liaisons métalliques ou de faibles gaps [17]. Le problème est dû à l'utilisation de fonctionnelles d'échange-corrélation conduisant à une mauvaise estimation de la corrélation électronique [18]. C'est principalement le cas pour des matériaux contenant des ions à couches *d* ou *f* incomplètes, tels que les éléments de terres rares ou les oxydes de métaux de transition. Les électrons *d* et *f* sont localisés sur chaque atome de métal et les termes d'énergie coulombienne et d'échange interatomique associés sont à la fois nombreux et larges, compte tenu de la présence de nombreux électrons et l'encombrement local des fonctions d'onde impliquées. Comme la DFT conventionnelle n'annule pas convenablement l'auto-interaction électronique, la répulsion électron-électron est surestimée. Ainsi, les calculs

DFT conventionnels ne délocalisent pas correctement les électrons en vue de réduire l'énergie de répulsion, ce qui donne à un isolant un caractère métallique.

Pour résoudre ce problème, on utilise des méthodes qui représentent avec précision les énergies d'auto-interaction, en particulier celles qui proviennent des électrons dans les états localisés [19-23]. Parmi ces méthodes, la méthode DFT+U [24, 25] donne de bons résultats à la fois pour l'énergie de cohésion, la largeur de bande interdite (gap) et le moment magnétique. Dans cette méthode, les interactions entre électrons dans des états localisés sur le même centre atomique sont traitées de la même façon que dans la méthode Hartree-Fock, le reste étant traité par la DFT.

$$E^{DFT+U}[\rho, \{n_{ilm\sigma}\}] = E^{DFT}[\rho] + E^{on-site}[\{n_{ilm\sigma}\}] - E^{dc}[\{N_{I\sigma}\}] \quad (1.17)$$

Ici, E^{DFT+U} est l'énergie totale du système, E^{DFT} est l'énergie du système donnée par la DFT (basée sur la densité électronique ρ), $E^{on-site}$ est l'énergie de Hartree-Fock provenant des interactions sur site entre électrons localisés, et E^{dc} est le terme de double comptage qui corrige les contributions à l'énergie totale incluses à la fois dans E^{DFT} et $E^{on-site}$. L'énergie d'interaction sur site $E^{on-site}$ dépend du nombre d'électrons qui occupent les orbitales localisées $\phi_{ilm\sigma}$, qui sont centrées sur un atome I et caractérisées par un moment angulaire l, un nombre quantique magnétique m, et un spin σ . Les nombres d'occupation $n_{ilm\sigma}$ sont obtenus par projection des orbitales DFT de Kohn-Sham pour le système total en un ensemble de ces orbitales localisées. La valeur $N_{I\sigma}$ qui entre en compte dans E^{dc} correspond au nombre total d'électrons pour un spin et un moment angulaire donnés qui sont localisés sur I, i.e., $N_{I\sigma} = \sum_m n_{ilm\sigma}$.

Evaluer l'énergie avec l'équation (1.17) requiert des expressions pour $E^{on-site}$ et E^{dc} . Plusieurs expressions ont été proposées dans la littérature [26, 27]. Nous n'insisterons que sur l'approche invariante d'un point de vue rotationnel proposée par Dudarev [27], qui sera désignée comme seule méthode DFT+U pour la suite des calculs. Elle conduit à la fonctionnelle d'énergie totale suivante :

$$E^{DFT+U}[\rho, \{n_{ilm\sigma}\}] = E^{DFT}[\rho] + \sum_{I,l,m,\sigma} \frac{(U_{II} - J_{II})}{2} (n_{ilm\sigma} - n_{ilm\sigma}^2) \quad (1.18)$$

Où $E^{DFT}[\rho]$ correspond à l'énergie DFT obtenue en utilisant la densité électronique totale et incluant les interactions sur site, qui sont incorrectes ; quant au second terme, il corrige cet aspect. En effet, il sert de fonction de pénalité qui dirige le système vers des densités électroniques dans lesquelles les états localisés $\Psi_{IIm\sigma}$ ont un nombre d'occupation soit de 0, soit de 1. Cela contrebalance la tendance qu'a la DFT de sur délocaliser ces états électroniques et amène à une description améliorée de la structure électronique. En particulier, les énergies des états localisés vont être déplacées de leurs valeurs DFT de sorte que la largeur de bande interdite est agrandie, ce qui confère un caractère plus isolant au système.

Le paramètre U_I décrit le surcout énergétique pour placer un électron supplémentaire sur le site I

$$U = E(d^{n=1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n) \quad (1.19)$$

Tandis que le paramètre J correspond à une énergies d'échange.

L'application de l'équation (1.18) nécessite le choix des paramètres U_{II} et J_{II} . Ces valeurs ne sont pas connues a priori et dépendent du système considéré. Elles peuvent être déterminées en utilisant deux approches :

- ❖ soit elles sont déduites à partir de calculs Hartree-Fock (méthode ab initio) [28];
- ❖ soit à partir d'une étude de l'influence de ces paramètres sur différentes propriétés (paramètres de maille, gap, moment magnétique) ; on choisit de façon empirique une valeur de U qui correspond au meilleur compromis pour la prédiction des propriétés étudiées [29, 30].

La méthode empirique sera utilisée par la suite car elle est plus simple à mettre en œuvre et, bien qu'elle ne s'appuie pas sur des bases théoriques très élaborées, elle donne des résultats équivalents à la méthode ab initio.

2.7. La self –Consistance dans les calculs de la DFT :

La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (1). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{ent} pour diagonaliser l'équation séculaire : $(H - \epsilon_i S) = 0$, ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{sort} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{ent} et ρ_{sort} de la manière suivante :

$$\rho_{ent}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{ent}^i + \alpha\rho_{sort}^i \quad (1.19)$$

i représente la i^{eme} itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

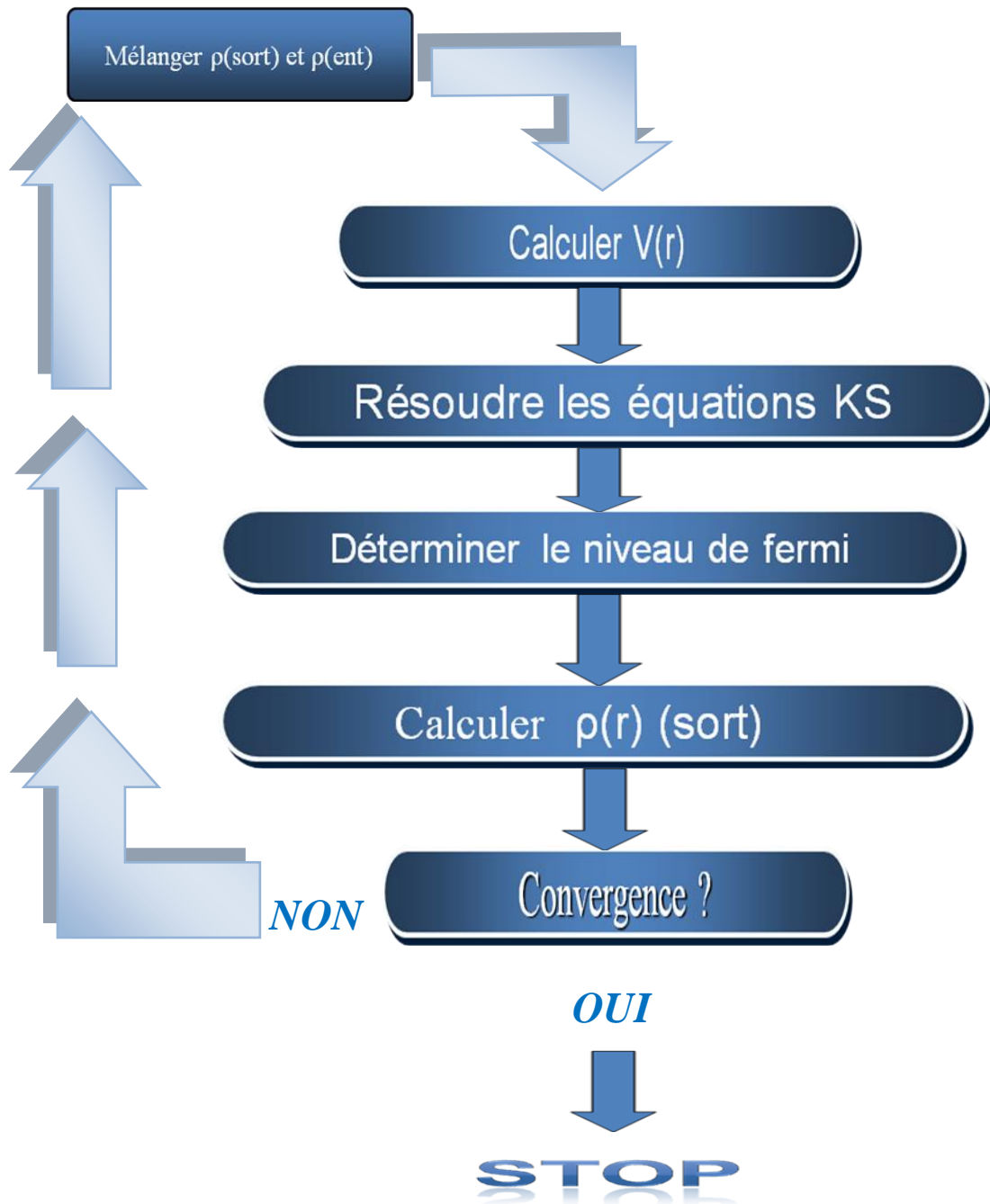


Figure 8. Le cycle self-consistant de la densité fonctionnelle

2.8. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

2.8.1. Introduction

Plusieurs méthodes de calcul de structure électronique existent. Leur point commun est la résolution des trois équations de Kohn et Sham de façon auto-cohérente. Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham. Les effets relativistes au niveau des électrons peuvent être pris en compte au niveau du terme énergie cinétique des électrons indépendants. La périodicité ou non du composé peut être considérée. La forme du potentiel peut être plus ou moins précise, allant de la considération de pseudo-potentiels, à des potentiels de type Muffin-tin entre autres. Différents niveaux d'approximations pour le potentiel d'échange et corrélation peuvent être disponibles. Des calculs tenant compte de l'état de spin des électrons peuvent être réalisés. Finalement, la base utilisée pour représenter les orbitales de Kohn et Sham peut être très variée. Elle peut être constituée de fonctions localisées ou non, mais également entièrement numérique. Dans ce dernier cas, les fonctions d'ondes ne sont pas construites à partir d'une base, mais elles sont définies sur une grille numérique.

La base est essentielle, en ce sens qu'elle conditionne le champ d'investigation aussi bien du point de vue des systèmes étudiés que de leurs propriétés. De manière générale, une méthode est définie par sa base. A titre d'exemple, les trois méthodes utilisées sont LMTO, FLAPW et PW/PP. Le premier sigle signifie orbitales de type Muffin-tin linéarisées (Linear Muffin-tin Type Orbital), le second indique que le potentiel est complet et que la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées (Full-potential Linearized Augmented Plane Waves), et le dernier sigle signifie que les fonctions de bases sont des ondes planes et que des pseudo-potentiels sont utilisés (Plane Waves / Pseudo Potentiel).

2.8.2. Caractéristiques générales de la méthode FLAPW

Cette méthode trouve ses origines dans les travaux de Slater [31]. La méthode APW (Augmented Plane Waves) est issue du constat suivant : la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Une façon de décrire un potentiel cristallin de type Muffin-tin (**Figure 8**) est donc de diviser l'espace en deux régions : une première région (I) constituée de sphères centrées sur chaque site atomique dans lesquelles les fonctions d'ondes seront basées sur des fonctions radiales ; une seconde région (II), dite interstitielle, se situant

entre les atomes et pour laquelle les fonctions de bases seront des ondes planes. Dans cette approche, les fonctions de distribution radiales utilisées pour construire la base sont exactes seulement pour l'énergie de la bande considérée (énergie de pivot). Toute la difficulté de ce type de méthode est que cette fonction a une dépendance non linéaire vis-à-vis de l'énergie. Il est donc nécessaire de déterminer cette énergie de façon précise pour chaque bande avant de pouvoir résoudre l'équation séculaire, qui permet de déterminer les énergies des orbitales de Kohn et Sham.

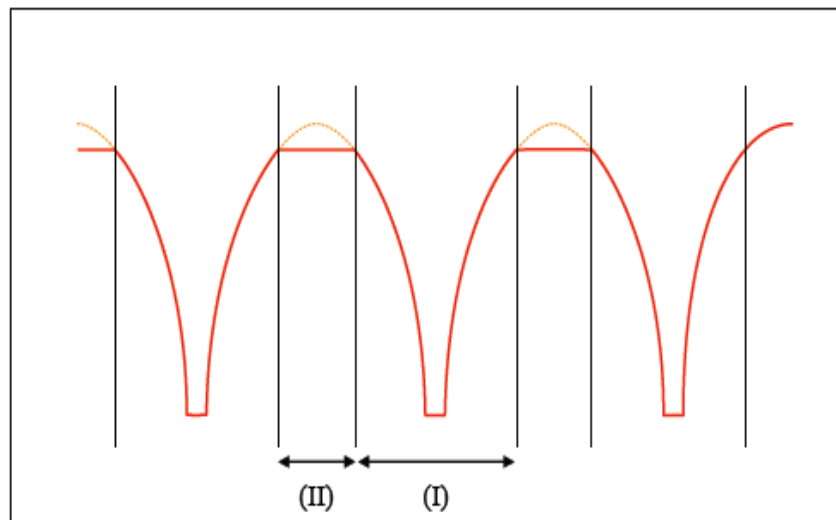


Figure 9. Approximation de la forme du potentiel (Muffin-tin).

Une solution pour pallier à ce manque de degré de liberté variationnel a été proposée par Andersen, basée sur l'utilisation de fonctions de base linéarisées [32]. L'idée est de rajouter dans la construction de la base la dérivée première de ces fonctions par rapport à l'énergie, afin de construire une base d'orbitales indépendante au premier ordre vis-à-vis de l'énergie. Leur dépendance non linéaire vis-à-vis de l'énergie étant négligée, les fonctions de base ne sont plus adéquates loin de l'énergie de pivot (quelques dizaines d'eV au dessus de E_F). En conséquence, après avoir définies les énergies de linéarisation (au centre de gravité des bandes occupées), il est possible de résoudre l'équation de Kohn et Sham à travers une seule diagonalisation.

Dans le cas de la méthode FLAPW, la base est constituée d'un jeu d'ondes planes (I) augmentées par des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques (Y_{lm}) linéarisées (II). Cette méthode dans sa version potentiel complet va au-delà de l'approximation Muffin-tin : le potentiel n'est pas contraint à être sphérique dans les sphères et

constant entre elles. Ces méthodes dites à potentiel complet sont d'une très grande précision pour le calcul de l'énergie totale. FLAPW est donc une méthode qui a le double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. Elle sera donc une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur (spectroscopie d'absorption X [33], Mössbauer, ...) et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême.

2.8.3. Méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions (**Figure 10**): région de cœur et région interstitielle ; La région près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon r_0 et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

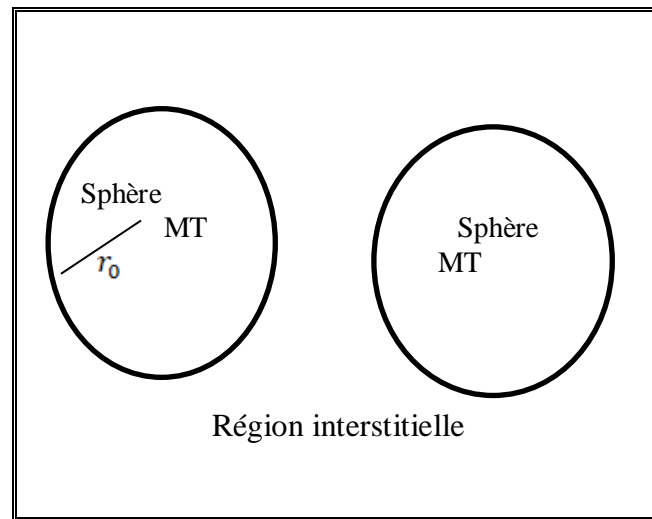


Figure 10 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{3/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (1.20)$$

Ω : Volume de la maille unitaire. C_G : Coefficients de développement.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques

Et $U_l(r)$: la solution régulière de l'équation suivante :

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (1.21)$$

Où E_l : paramètre d'énergie.

$V(r)$: Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [31]. Comme le montre l'équation suivante :

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 U_2}{dr^2} \quad (1.21)$$

U_1 et U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 respectivement.

Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que E_l est égale à la valeur propre E .

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

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

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(r_l)} \sum_G C_G J_l(|K + G|r_0) Y_{lm}^*(K + G) \quad (1.22)$$

J_l : la fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et r est son rayon, Ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie E_l sont des coefficients vibrationnelles dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales.

Pour l'énergie E_l . Les fonctions APW_s sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l est égale à la bande d'énergie indiquée par G. ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction $U_l(r)$ qui apparaît dans l'équation (1.21) est dépendante de E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [34], ainsi que celui de Koelling et Abrman. La modification consiste à représenter la fonction d'onde ϕ_r à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie.

2.8.4. Les bases de (FP-LAPW)

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère de Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques 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 leurs dérivés $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'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 suivante :

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right)r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (1.22)$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{3/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_0 \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (1.24)$$

Où :

A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction U_l .

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction \dot{U}_l

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage

de E_l comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O[(E - E_l)^2] \quad (1.25)$$

Avec $O[(E - E_l)^2]$ dénote l'erreur quadratique commise.

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre $O(E - E_l)^2$ de et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre $O(E - E_l)^4$. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul E_l . Dans le cas le l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique au deux parties.

2.8.5. Les rôles des énergies de linéarisation E_l

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et dans les bandes d'énergie de l'ordre de $O(E - E_l)^4$, ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre E_l près du central de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments en particulier : métal alcalin, les terre rares, récemment les métaux de transitions et **les actinides**.

Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même l .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de E_l . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes.

Ces derniers sont facilement identifiés, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère de l'état de cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égale à l'énergie de l'état du cœur.

2.8.6. Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales U_l sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe E_l l'équation (1.21), et la dérivée par rapport à l'énergie \dot{U}_l l'équation (1.23).

L'orthogonalité de $U_l(r)$ et \dot{U}_l est donné :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (1.26)$$

Avec le choix de la norme $\|\dot{U}_l\|$ permet l'indication de rang pour le quel la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson.

$$\|\dot{U}_l\| \cdot |E_l - E| \leq 1 \quad (1.27)$$

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- 1) On divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traité séparément.
- 2) On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).
- 3) On réduit la taille de la sphère. Donc, on réduit la norme de la dérivée.

2.9. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)

L'énergie de linéarisation U_l est d'une grande importance dans la méthode (FP-LAPW). Puisque, au voisinage de U_l , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable. Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'une des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergie multiples, ou le développement en orbitales locales.

2.9.1. Les fenêtres d'énergies multiples

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l . Cette procédure de traitement est illustrée dans la **Figure 10**.

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode FP-LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

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

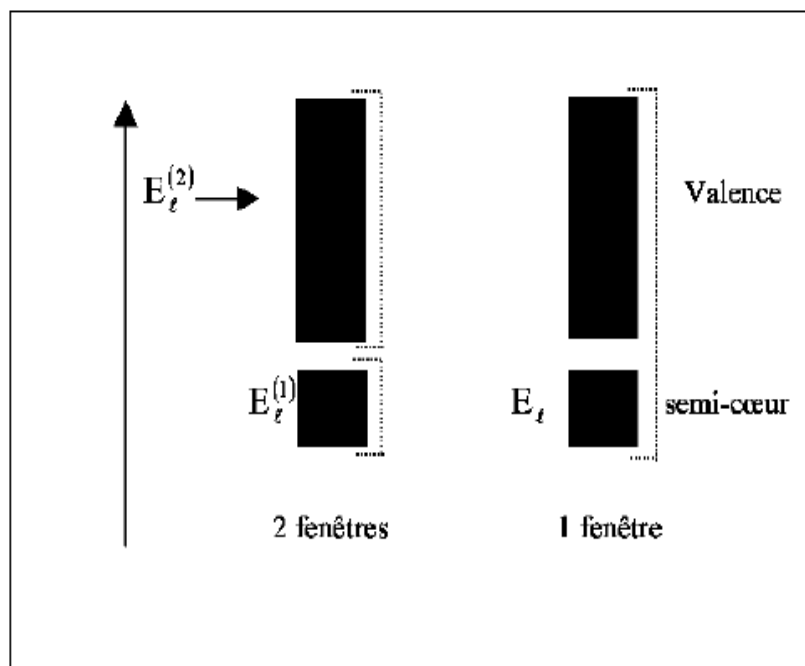


Figure 11 : Les fenêtres d'énergie multiple

2.9.2. Développement en orbital local

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda [35], Perta [36], smrka [37], Shaughnessy [38] et Singh [39] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à

l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La fonction propre a la forme suivante :

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (1.27)$$

Où C_{lm} : sont ses coefficients possédant la même nature de coefficients A_{lm} et B_{lm}

2.10. Le code WIEN2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, Cette méthode est implémentée dans le code Wien2k [40]. Un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [41]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le Wien2k [42], est une version améliorée du Wien97 [43], Ce code est constitué de plusieurs "petits" programmes indépendants reliés par des 'C-SHELL SCRIPTS' qu'on décrit ci-dessous :

2.10.1. L'initialisation :

NN : liste les distances entre proches voisins jusqu'à un certain ordre spécifié à partir du rayon de coupure R_{mt} qu'on propose ($R_{mt} = 2$ u.a). Cette procédure aide à la détermination du rayon des sphères atomiques qui ne doivent pas être jointives (le non chevauchement des sphères).

LSTART : permet de générer les densités atomiques, et de déterminer la façon ce dont les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau contrôlé par le rayon de coupure R_{mt} . K_{max} (en général 6 et 9) et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : génère le nombre de points K dans la zone de Brillouin.

DSTART : génère une densité initiale à partir de toutes les densités atomiques déjà générées par LSTART.

2.10.2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant) :

Ce calcul est initié et se répète jusqu'à la convergence (densité quasiment constante d'une itération à l'autre). Ce cycle est constitué des différentes étapes suivantes.

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : calcule la bande de valence (valeurs propres et vecteurs propres).

LAPW2 : compte les densités de valence à partir valeurs propres.

LCORE : compte les états de cœur et les densités.

MIXER : mixe toutes les densités.

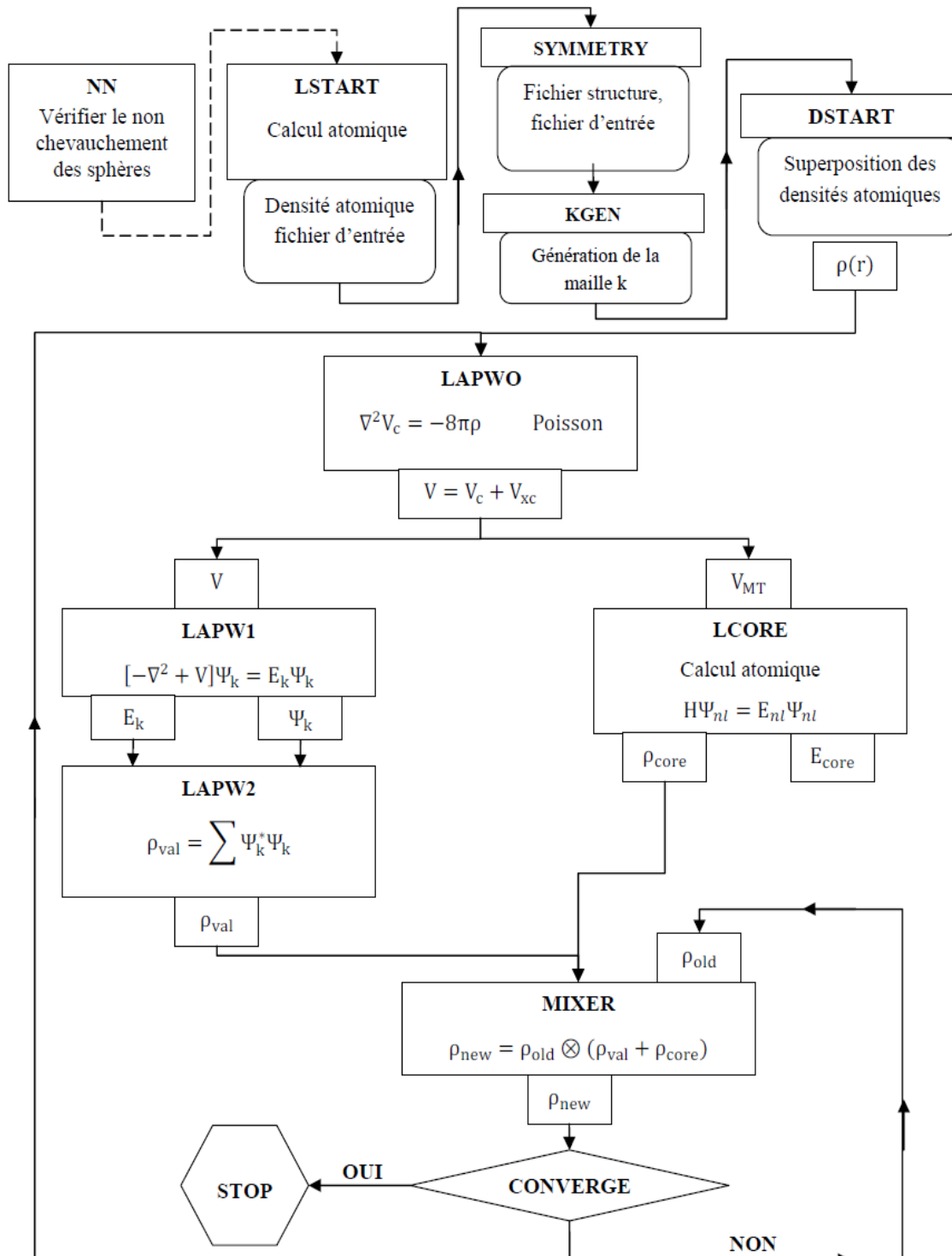


Figure 10 : L'organigramme du code WIEN

Références

- [1] H. Razafinjanahary, "Etude théorique de propriétés électroniques de molécules inorganiques", Thèse, Lyon (1995).
- [2] W. Koch and M. C. Holthausen, "A Chemist's Guide to Density Functional Theory", Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 3-527-29918-1 (2000).
- [3] X. Blase, DFT – Les fondements, Ecole SEMAT (2000).
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **136**, 3 (1964).
- [5] F. Bohr, Calcul théorique de spectres d'Absorption X avec l'approche de la fonctionnelle de la densité (DFT), Thèse, Nancy (1993).
- [6] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, 4 (1965).
- [7] D. J. Singh, Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method, Kluwer Academic Publishers, Boston, ISBN 0-7923-9421-7(1994).
- [8] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T.A. Arias, J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 4, (1992).
- [9] R. O. Jones and O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **61**, 3 (1989).
- [10] M-L. Doublet, Les méthodes corrélées de la chimie quantique Hartree-Fock et DFT, Galerne (1999).
- [11] D. M. Ceperley and B. J. Adler, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [12] R. O. Jones and O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys., **61**, 689 (1989).
- [13] J. Kübler and V. Eyert, Electronic structure calculations dans : Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics [K. H. J. Buschow (VCH Verlagsgesellschaft], Weinheim,
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. **77**, 3865 (1996).
- [15] G. Garcia, C. Elsässer, S. Louie, and M. Cohen, Phys. Rev. B **46**, 9829 (1992).
- [16] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, Phys. Rev. B **58**, 11266 (1998).
- [17] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and J. Kubler, Phys. Rev. B **30**, 4734 (1984).
- [18] N. J. Mosey and E. A. Carter, Phys. Rev. B **76**, 155123 (2007).
- [19] S. Massidda, A. Continenza, M. Posternak, and A. Baldereschi, Phys. Rev. B **55**, 13502 (1997).
- [20] F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson, Phys. Rev. Lett. **74**, 3224 (1995).
- [21] A. Svane and O. Gunnarsson, Phys. Rev. Lett. **65**, 1151 (1990).
- [22] C. Calandra and F. Manghi, Phys. Rev. B **50**, 2074(1994).
- [23] T. Bredow and A. R. Gerson, Phys. Rev. B **61**, 5194 (2000).

- [24] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Liechtenstein, *J. Phys. Cond. Matt.* **9**, 767 (1997).
- [25] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* **57**, 1505 (1998).
- [26] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, *Phys. Rev. B* **52**, 5467 (1995).
- [27] S. L. Dudarev, A. I. Liechtenstein, M. R. Castell, G. A. D. Briggs, and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* **56**, 4900 (1997).
- [28] N. J. Mosey, P. Liao, and E. A. Carter, *J. Chem. Phys.* **129**, 014103 (2008).
- [29] G. Rollmann, A. Rohrbach, P. Entel, and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **69**, 165107 (2004).
- [30] A. Rohrbach, J. Hafner, and G. Kresse, *Phys. Rev. B* **70**, 125426 (2004).
- [31] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, (1937).
- [32] O. K. Andersen, *Phys. Rev.* **12**, 8 (1975).
- [33] X. Rocquefelte, Simulation de seuils d'absorption X et calcul de la structure électronique de fluorures de cuivre et de nickel par la méthode FLAPW, DEA (1998).
- [34] T. Takeda, *J. Phys. F* **9**, 815 (1979).
- [35] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* **5**, 661 (1979).
- [36] J. Petru and L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* **35**, 62 (1985).
- [37] L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* **34**, 694 (1984).
- [38] G. R. Evans and M. I. Drby, *J. Phys. F* **14**, 1671(1987).
- [39] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- [40] O. Madelung, M. Schulz and H. Weiss, Landolt-Börstein (Eds.), Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, **17**, Springer, Berlin(1982).
- [41] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, Computer Code WIEN93, (Technical University Vienna, 1993).
- [42] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlhein Schwarz, Techn. University at Wienn Austria, ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [43] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN 97, Technical University, Vienna (1997).

3. RESULTATS & DISCUSSIONS

Partie 1 : Etude de premier principe du ferromagnétisme dans le composé demi-Heusler LiZnAs dopé au Mn

3.1.1. Introduction

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) ont attiré une attention considérable en raison de leurs applications potentielles dans le domaine de la spintronique [1]. En tant que matériaux prometteurs pour ce domaine, les composés à base de semi-conducteurs III-V ont été largement étudiés [2]. (Ga, Mn) As, l'un des matériaux spintroniques à base de composés III-V, dans lequel l'ion Ga^{3+} est remplacé par Mn^{2+} , devient ferromagnétique où des trous sont introduits dans les interactions ferromagnétiques [3].

Cependant, le développement de (Ga, Mn) As est limité par la faible concentration de dopage et par des échantillons métastables disponibles uniquement sous forme de couches minces [4]. L'autre limite de ce matériau est que la substitution d'atomes divalents de Mn fournit à la fois des spins et des trous locaux, conduisant à l'absence de contrôle indépendant des moments locaux et des porteurs de concentration.

Pour surmonter ces difficultés, plusieurs groupes de chercheurs [5] ont proposé des systèmes basés sur un semi-conducteur I-II-V tel que le composé LiZnAs, où l'élément du groupe III (Ga) dans (Ga, Mn) As est simplement substitué par un autre élément du groupe I (Li) et du groupe II (Zn). Les ions Mn^{2+} occupent les sites de Zn^{2+} , qui sont bivalents, et une forte solubilité de Mn dans le composé est observée [5]. La structure cristalline et la structure de bande de LiZnAs sont très similaires à celles de GaAs [6, 7], ce qui fait de Li (Zn, Mn)As un système ferromagnétique analogue au composé (Ga, Mn) As. Expérimentalement, Deng et *al.* [8-10] ont synthétisé le système $\text{LiZn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. Ils ont trouvé le ferromagnétisme dans ce matériau avec une température critique de 50 K. Le système Li(Zn, Mn)As est considéré comme une nouvelle génération ferromagnétique.

Récemment, le composé LiZnAs dopé au Mn a été largement discuté comme l'un des matériaux candidats pour le ferromagnétisme à température ambiante dans les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Par conséquent, un nombre considérable d'études théoriques ont été consacrées à ce matériau avec des résultats intéressants. Wang Ai-Ling et *al.* [11] ont montré que le composé LiZnAs dopé au Mn est un nouveau semi-conducteur magnétique dilué avec un caractère demi-métallique en utilisant une méthode de pseudo-

potentiel basée sur la théorie fonctionnelle de la densité. Le calcul est basé sur le modèle super-cellule, prenant un système $2 \times 1 \times 1$ (24 atomes). Ils ont également prouvé qu'un excès de Li peut augmenter la température de Curie du système, améliorer la conductivité du matériau et réduire l'énergie de formation du système. Un an plus tard, H.L. Tao et *al.* [12] ont utilisé une méthode pseudo-potentielle *ab-initio* pour étudier le ferromagnétisme dans le matériau Li(Zn, Mn)As. Pour cela, une supercellule de $2 \times 2 \times 1$ contenant 48 atomes a été construite pour ce système. Ils ont montré que le système Li(Zn, Mn)As devient ferromagnétique lorsque l'ion Li est introduit au site interstitiel. En 2016, le même groupe de chercheurs [13] a refait le même travail en dopant le composé LiZnAs avec plusieurs métaux de transition (TM: V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni) et ils ont étudié les propriétés électroniques et magnétiques de tous ces systèmes.

Très récemment, X. Zhang et *al.* [14] ont confirmé que lorsque la distance entre les paires de dopants (Mn) dans le semi-conducteur LiZnAs devient plus longue, l'ordre magnétique est passé de l'anti-ferromagnétique (AFM) ou du non magnétique (NM) au ferromagnétique (FM).

Cependant, prendre en compte tous les travaux mentionnés ci-dessus et assurer une bonne comparaison avec le composé GaAs dopé au Mn sera par la suite d'une grande aide pour comprendre l'origine du magnétisme dans ces matériaux. Dans ce travail, nous présentons une étude systématique des structures électroniques et magnétiques du système Li(Zn, Mn)As, afin de comprendre le mécanisme ferromagnétique de ce matériau.

A- Structure électronique des systèmes purs GaAs et LiZnAs

3.1.2. Outils de calculs

Pour les calculs DFT, nous utilisons le code Wien2k [15], où la méthode dite d'onde plane augmentée à potentiel total (linéaire) plus orbitales locales [16] a été implémentée. Dans cette méthode, les fonctions d'onde, la densité de charge et le potentiel sont étendus en harmoniques sphériques à l'intérieur de sphères muffin-tin qui ne se chevauchent pas, et les ondes planes sont utilisées à l'extérieur dans la région interstitielle restante de la cellule unitaire. Dans le code, les états de base sont traités différemment dans une approche de Dirac-Fock relativiste multi-configuration, tandis que les états de valence sont calculés dans une approche relativiste scalaire.

Pour l'énergie d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de gradient généralisée PBE-GGA [17]. À partir de l'énergie totale, nous avons calculé la constante de réseau d'équilibre en utilisant l'équation de Murnaghan [19]. L'énergie totale a été déterminée à partir d'un ensemble de 56 points k dans le secteur irréductible de la zone de Brillouin, équivalent à un Monkhorst-Pack $11 \times 11 \times 11$ [20] et approprié pour les deux systèmes. Une valeur de 9 pour l'énergie de coupure a été utilisée. Des rayons MT compris entre 1,5 et 2,5 bohr selon les éléments ont été choisis.

3.1.3. Propriétés structurales

Les demi-Heuslers XYZ cristallisent dans une structure cubique zinc-blende d'un groupe d'espace " $F\bar{4}3m$ ". Les éléments les moins électronégatifs X occupent la position wyckoff 4b $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, alors que l'élément Z occupe la position wyckoff 4a $(0,0,0)$ et forme ainsi le paramètre de maille a . Les éléments Y occupent la position wyckoff 4c $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ et sont placés au centre des sites tétraédriques formés par les atomes Z et X (Figure 3.1.1).

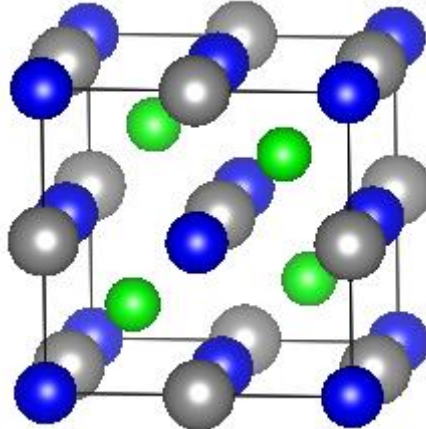


Figure 3.1.1 : Structure cristalline XYZ demi-Heusler avec le groupe d'espace $F\bar{4}3m$. Les atomes Z sont à l'origine (Bleu), X à $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ (Gris) et Y à $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ (Vert).

L'énergie totale a été calculée en variant le volume dans le but de déterminer le paramètre de réseau d'équilibre a et le module de compressibilité B .

Les courbes obtenues ont été ajustées par l'équation d'état de *Murnaghan* [19] donnée par :

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

B est donné par l'équation suivante :

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

La dérivée du module de compressibilité B' est déterminée par :

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

Où V_0 : Le volume d'équilibre à l'état fondamental.

L'énergie totale en fonction de volume des deux composés GaAs et LiZnAs est représentée sur la **Figure 3.1.2**.

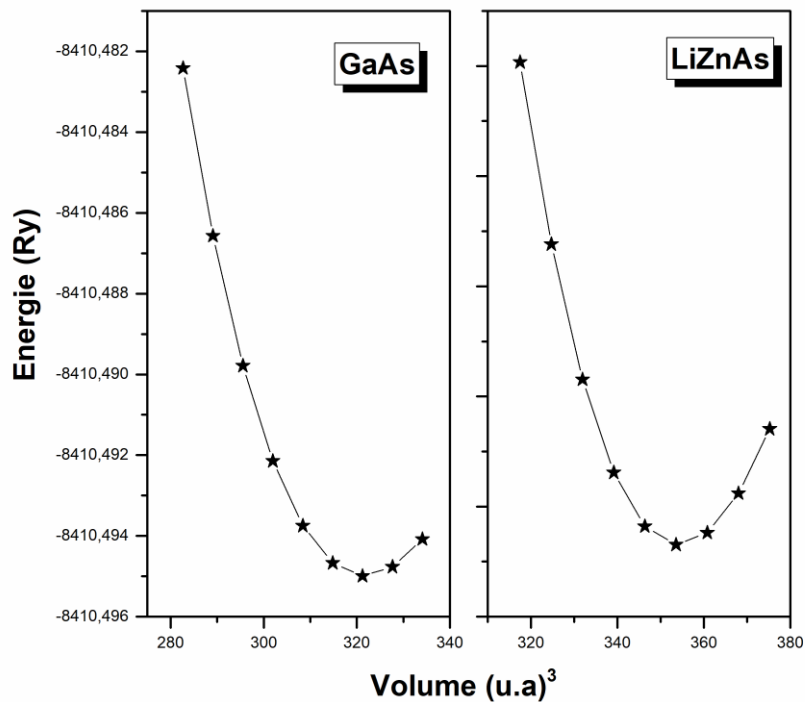


Figure 3.1.2 : $E=f(V)$ des composés GaAs et LiZnAs

Les résultats des constantes de réseau a et les modules de compressibilité B sont illustrés dans le **Tableau 3.1.1**.

La constante de réseau calculée du semi-conducteur zinc-blende III-V (GaAs) est en bon accord avec les valeurs mesurées expérimentalement [21]. En raison de la relation entre la structure zinc-blende et la structure demi-Heusler, les propriétés structurales et électroniques devraient être directement comparables.

Tableau 3.1.1 : La constante de réseau d'équilibre (a_0) et la valeur du gap (E_g) du semi-conducteur cubique GaAs et du demi Heusler LiZnAs calculées en utilisant l'approche PBE-GGA et comparées avec les résultats expérimentaux.

Composés	GGA				
	$a_{\text{exp}}(\text{Å}^\circ)$	$a_0(\text{Å}^\circ)$	$E_g(\text{eV})$	$E_g(\text{eV})$ (exp.)	Nat./Gap
GaAs	5.649 [21]	5,753	0,126	1.42 [21]	Γ - Γ
LiZnAs	5.940 [22]	5,980	0,491	1.51 [22]	Γ - Γ

Nous remarquons que les constantes de réseau calculées du composé demi Heusler LiZnAs ne diffèrent que légèrement de leur analogue expérimentale [21, 22]. Nous avons également calculé les gaps des semi-conducteurs avec le potentiel d'échange-corrélation PBE-GGA.

3.1.4. Propriétés électroniques

La structure de bandes du demi-Heusler LiZnAs est comparée à celle du semi-conducteur GaAs aux points de haute symétrie en utilisant l'approche PBE-GGA et elles sont représentées sur la **Figure 3.1.3**. On remarque que la structure de bandes du composé demi-Heusler montre de grandes ressemblances à celle du composé binaire. Au voisinage de la bande interdite, la structure de bande du demi-Heusler LiZnAs étudié présente les mêmes caractéristiques à celle du semi-conducteur GaAs, ce qui suggère que $(\text{ZnAs})^-$ peut être considéré comme un semi-conducteur III-V. Des gaps directs de l'ordre de 0.491 eV et 0.126 eV pour les composés LiZnAs et GaAs respectivement sont trouvés comparables.

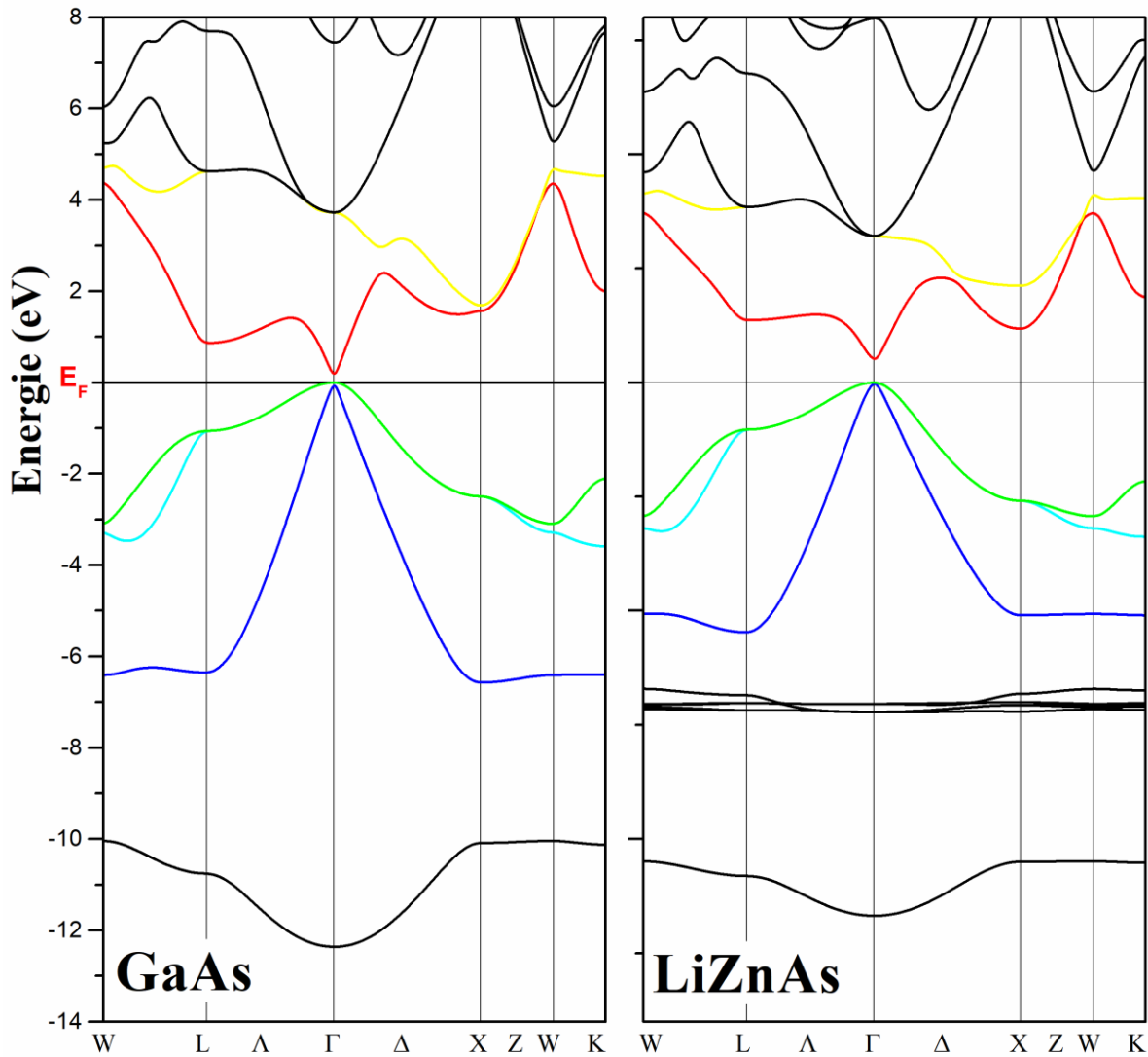


Figure 3.1.3 : Structures de bandes du composé demi-Heusler LiZnAs et son analogue semi-conducteur binaire GaAs.

Dans le composé binaire III-V GaAs, les bandes d sont plus profondes en énergie par rapport à celles du ternaire LiZnAs; cela rend l'interaction $p-d$ plus forte. Ce couplage $p-d$ affecte les propriétés électroniques et structurales des composés demi-Heusler en diminuant le paramètre de réseau et le gap. A partir de ce résultat important, la structure électronique des demi-Heuslers, qui peut être manipulée par l'insertion des différents éléments contenus dans les sites tétraédriques, offre un avantage remarquable au demi-Heusler par rapport aux semi-conducteurs III-V et II-VI.

La méthode du Tétraèdre développée par Blöck et *al.* [23] est utilisée dans le calcul de la densité d'états totale et partielle pour définir le caractère des états de chaque matériau en utilisant un grand nombre de points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin.

Les énergies sont rapportées au niveau de Fermi E_F qui sépare la bande de valence BV de la bande de conduction BC. Les **Figures 3.1.4 et 3.1.5** présentent les densités d'état totales et partielles du composé LiZnAs et leur analogue GaAs respectivement en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA. A partir des densités d'états partielles, le caractère de chaque région de ces composés est présenté. Nous focalisons notre analyse plus particulièrement au voisinage de niveau de Fermi.

Pour le composé LiZnAs, la **Figure 3.1.5** montre que le maximum de la bande de valence est dominé par les états $2p$ de l'atome As avec une petite contribution des caractères s , p et d du Zinc et les états s du Litium et d'Arsenic. La partie située juste au dessus de niveau de Fermi est dérivée principalement des états s du Zinc et p d'Arsenic avec un pourcentage très faible des états s -As et des états s -Li. Le composé analogue GaAs présente la même contribution des états au voisinage de niveau de Fermi avec quelques différences dans les détails. Cependant, le maximum de la bande de valence est prédominé par les états p des atomes Ga et As. Cette région est plus proche à la bande de valence inférieure contrairement au LiZnAs où elle est caractérisée par un grand gap hétéro-polaire. On remarque aussi que la bande de conduction du composé GaAs est dominée par les états s , p du cation Ga et les états p de l'anion As. Pour le composé LiZnAs, les états s et p de Zn et de As localisent cette région.

On peut déduire facilement à travers les **Figures 3.1.4 et 3.1.5** que les mêmes contributions et les mêmes remarques sont valables dans le cas des composés LiZnAs et GaAs. La différence des résultats obtenus entre le semi-conducteur I-II-V et III-V peut être expliquée par l'absence des états d dans le demi-Heusler LiZnAs.

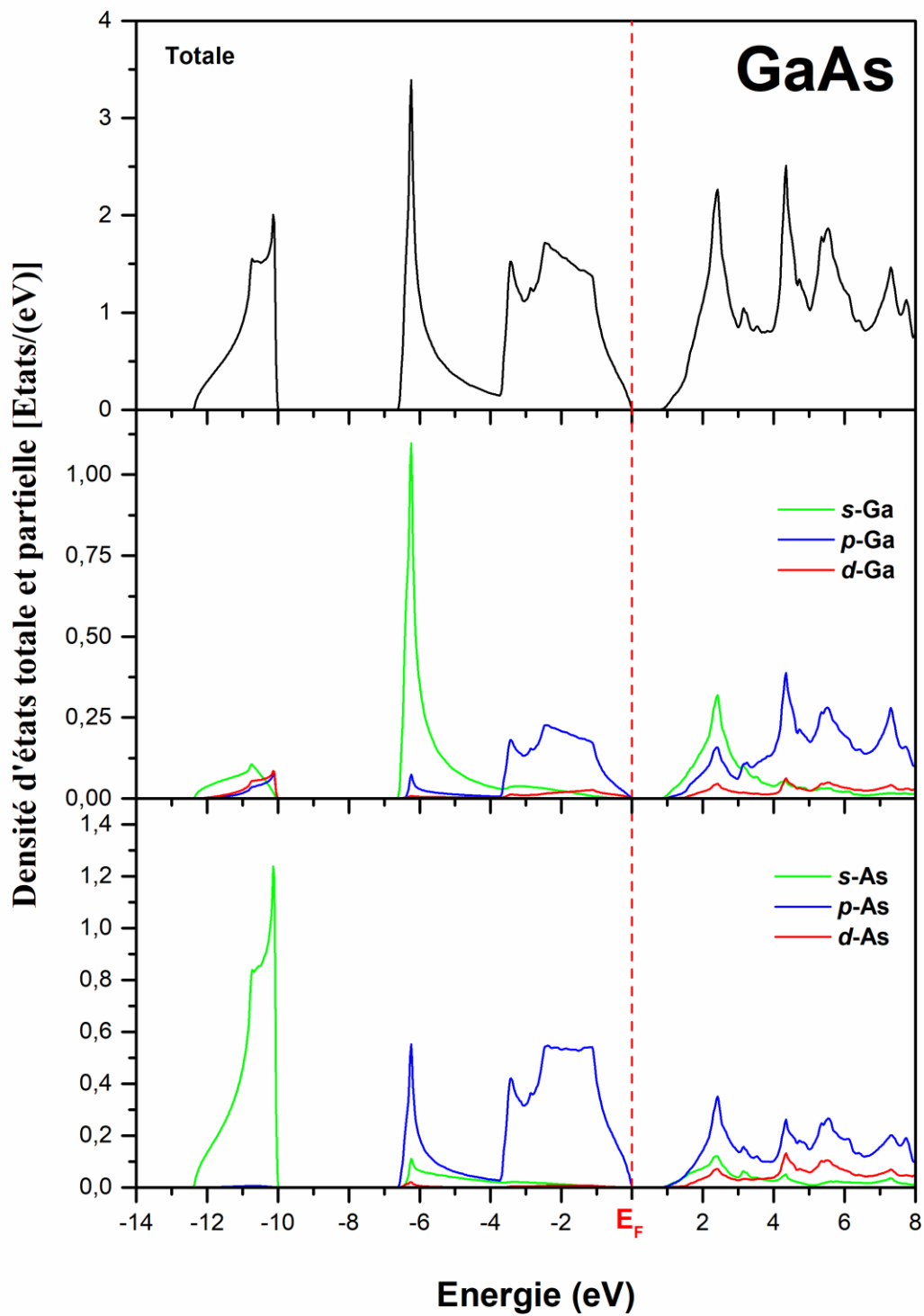


Figure 3.1.4 : La densité d'états totale et partielle du composé semi-conducteurs III-V GaAs.

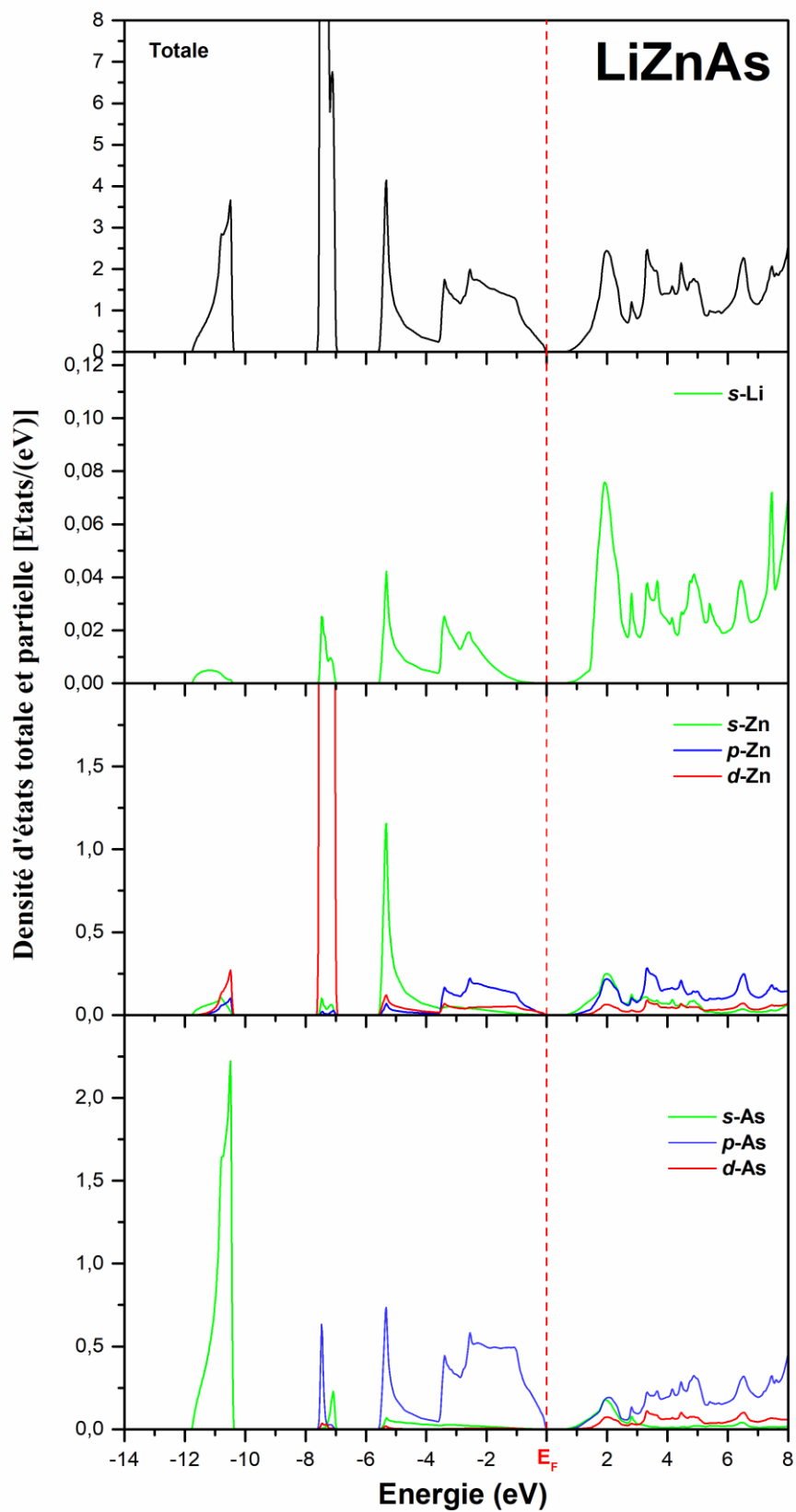


Figure 3.1.5 : La densité d'états totale et partielle du composé demi-Heusler LiZnAs.

Nous avons également calculé la distribution de la densité de charge de valence du composé demi-Heusler LiZnAs et celle du semi-conducteur III-V GaAs, dans le plan (110) (**Figure 3.1.6**). On remarque que la liaison Zn-As dans le demi-Heusler LiZnAs est similaire à la liaison covalente Ga-As dans le composé GaAs. En plus, la liaison Li-As est purement ionique (un transfère de charge de l'atome de Litium vers l'atome d'Arsenic). Ce type de matériau peu être considéré à la fois comme un matériau fortement covalent et ionique. En générale, il y a une grande similarité de liaisons dans le demi-Heusler LiZnAs et le semiconducteur III-V GaAs.

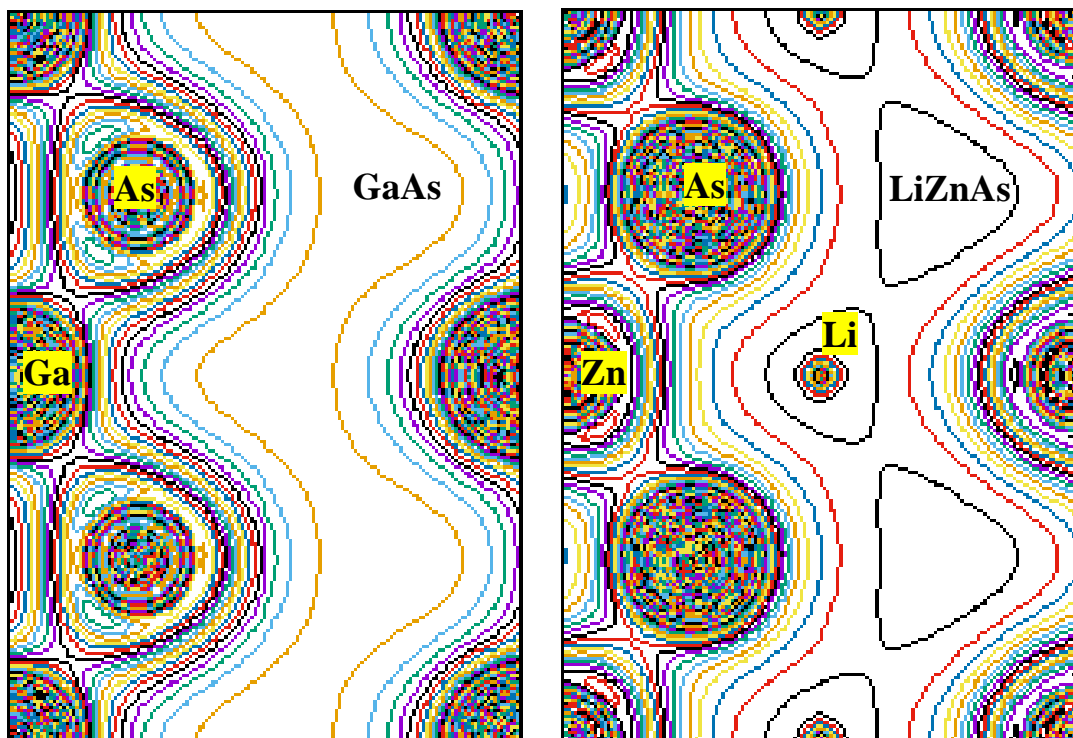


Figure 3.1.6 : Contour de la densité de charge de valence de LiZnAs et GaAs dans le plan (110).

3.1.5. Les propriétés optiques

Dans cette partie, on compare les différentes propriétés optiques du semi-conducteur I-II-V avec celles du composé III-V qui présentent un intérêt technologique très important à cause de leurs applications optoélectroniques.

La fonction diélectrique des cristaux est déterminée surtout par les transitions entre les bandes de valence et celles de conduction, selon la théorie de perturbation [24], qui est exprimée par :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{3m^2 \omega^2} \sum_{l,n} \int_{BZ} \frac{2}{(2\pi)^3} d^3k |P_{nl}|^2 \times \delta[E_l(k) - E_n(k) - \hbar\omega] \quad \text{III - 1}$$

m : est la masse de l'électron.

e : est la charge électrique d'électron.

$\sum_{l,n}$: est la sommation entre tous les bandes de conduction (l) et les bandes de valence (n).

P_{nl} : exprime les éléments de la matrice du moment dipolaire qui est proposé par Voon et Ram-Mohan [25] sous la forme suivante :

$$P_{nl} = \frac{m}{\hbar} \langle nk | \nabla_k H(k) | lk \rangle \quad \text{III - 2}$$

$H(k)$: est l'hamiltonien.

$\langle nk |$ et $|lk \rangle$: sont les fonctions d'ondes dans l'espace k dont lesquelles peuvent être obtenues par $H(k)$.

Alors, avec les paramètres de FP-LAPW on peut calculer directement P_{nl} .

En ce qui concerne la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$, on utilise la transformation de *Kramers-Kronig* [26].

Pour évaluer l'équation (III-2), il faut d'abord calculer la structure de bande et la quantité $\langle nk | \nabla_k H(k) | lk \rangle$ pour un nombre très élevé de vecteurs d'ondes k dans la zone de Brillouin. Ainsi la détermination des deux parties de la fonction diélectrique réelle et imaginaire nous a permis d'évaluer d'autres propriétés optiques telles que :

- ✓ La réflectivité R .
- ✓ La conductivité optique.
- ✓ L'indice de réfraction n .

En effet, les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont reliées par la relation *Kramers-Kronig* [26] et données par les équations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\omega} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \\ \varepsilon_2(\omega) = 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^{\omega} \frac{\omega' \varepsilon_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \end{array} \right. \quad \text{III - 3}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\omega} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \\ \varepsilon_2(\omega) = 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^{\omega} \frac{\omega' \varepsilon_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \end{array} \right. \quad \text{III - 4}$$

Dans le cas d'un champ statique, ε est une grandeur réelle tandis qu'elle est une fonction complexe dans le cas d'un champ dynamique où elle peut être exprimée par la relation suivante [27, 28] :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad \text{III - 5}$$

Une autre grandeur complexe liée à ε est utilisée pour décrire le milieu, c'est l'indice de réfraction complexe, égal à :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon = N^2 \\ N = n + ik \end{array} \right. \quad \text{III - 6}$$

$$\text{III - 7}$$

Où n : est l'indice de réfraction.

k : est le coefficient d'absorption.

On utilisant les trois équations (III.5-6-7), il est possible de relier les parties réelle et imaginaire entre elles selon les formules suivantes:

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_1 = n^2 - k^2 \\ \varepsilon_2 = 2nk \end{array} \right. \quad \text{III - 8}$$

$$\text{III - 9}$$

Et de la même façon on peut avoir les relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} n(\omega) = \frac{1}{2} [(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{1/2} + \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \\ k(\omega) = \frac{1}{2} [(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{1/2} - \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \end{array} \right. \quad \text{III - 10}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n(\omega) = \frac{1}{2} [(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{1/2} + \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \\ k(\omega) = \frac{1}{2} [(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{1/2} - \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \end{array} \right. \quad \text{III - 11}$$

Les fonctions diélectriques réelles $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaires $\varepsilon_2(\omega)$ du composé demi-Heusler et leur analogue semi-conducteur binaire sont présentées sur la **Figure 3.1.7**.

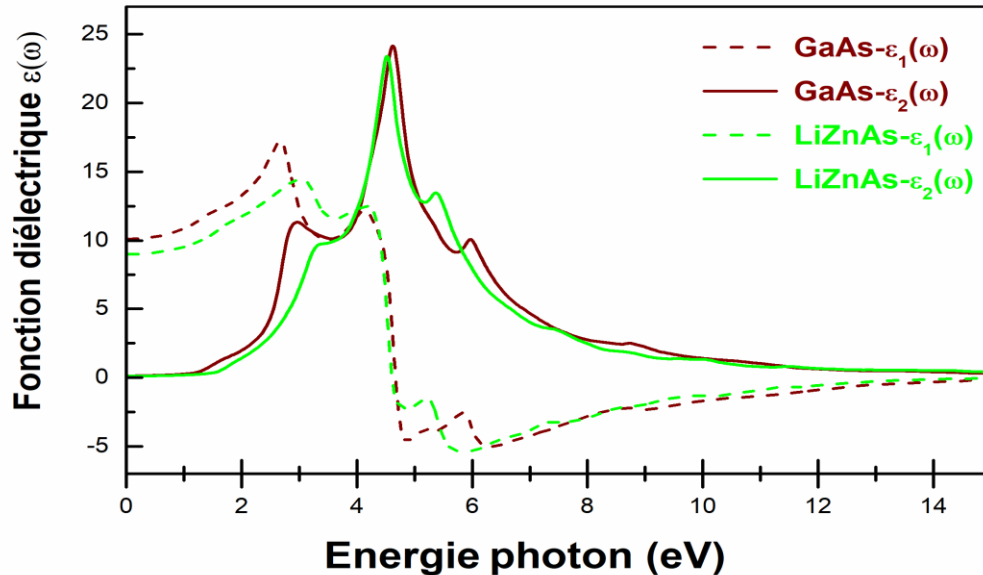


Figure 3.1.7 : Les parties imaginaires et réelles de la fonction diélectrique du composé demi-Heusler LiZnAs et leur analogue semi-conducteur III-V GaAs.

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ est obtenue directement à partir des calculs de la structure électronique. A partir de ces résultats, la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ est déterminée en utilisant la relation de dispersion Kramers-Kronig. On remarque que la fonction diélectrique du composé demi-Heusler LiZnAs et le semi-conducteur III-V GaAs est presque similaire. Dans la gamme d'énergie du photon 0-15 eV, le composé binaire et ternaire possèdent les mêmes pics, qui sont représentés sur la **Figure 3.1.7**, et peuvent être affectés aux mêmes transitions des points spécifiques dans la zone de Brillouin (BZ). La fonction diélectrique réelle calculée et les valeurs d'indice de réfraction à la fréquence zéro pour le composé LiZnAs indiqués dans le **Tableau 3.1.2**, sont bien comparables à celles du semi-conducteur III-V GaAs. Ces résultats fournissent une autre voix prometteuse pour les applications optoélectroniques de future.

Tableau 3.1.2 : la fonction diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$

	$\varepsilon_1(0)$	$n(0)$
LiZnAs	9,00	3,00
GaAs	10,11	3,18

B- Structure électronique et les propriétés magnétiques du demi-Heusleur dopé au Mn

Les impuretés Mn ont été étudiées en effectuant des calculs basés sur des super-cellules. Dans ce travail, les défauts de substitution sont pris en compte. La super-cellule est constituée par des multiples des vecteurs de réseau a, b, c, comme une super-cellule $2 \times 2 \times 2$ (64 atomes) pour la phase cubique de GaAs dopé au Mn et une super-cellule $3 \times 3 \times 3$ (96 atomes) pour la phase cubique LiZnAs dopé au Mn. Les deux ions Mn dans les sites Zn et Ga ont été substitués. Avec cette construction, les composés $\text{Ga}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$ et $\text{Li}_{32}\text{Zn}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$ ont été produits en phase cubique (voir **Figure 3.1.8**).

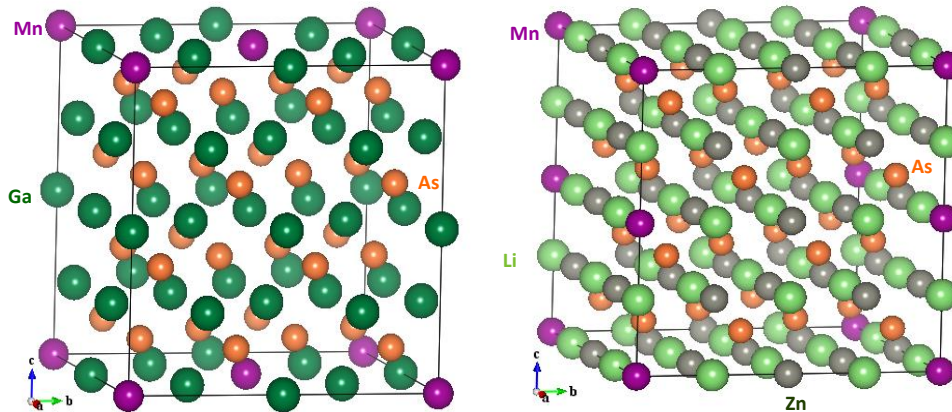


Figure 3.1.8: Structure cristalline des composés $\text{Ga}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$ et $\text{Li}_{32}\text{Zn}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$ avec une paire d'atomes Mn.

Nous avons considéré ensuite deux impuretés de manganèse dans ces super-cellules de 64 et 96 atomes pour les composés GaAs : Mn et LiZnAs : Mn, pour étudier les deux états magnétiques: ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) illustrés sur **Figures 3.1.9**.

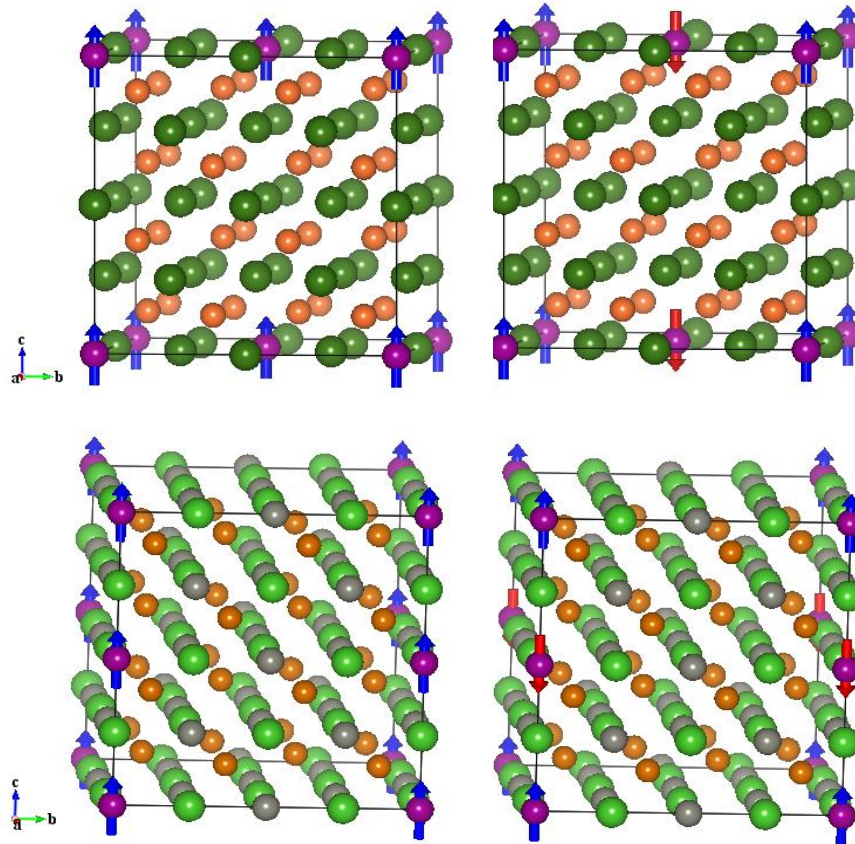


Figure 3.1.9: Représentations schématiques de l'arrangement de spin de l'élément Mn dans les composés GaAs: Mn et LiZnAs : Mn avec les configurations ferromagnétique et antiferromagnétique

3.1.6. La stabilité magnétique et les propriétés d'équilibre

Pour étudier la stabilité de l'état ferromagnétique (FM) par rapport à l'état antiferromagnétique (AFM) dans le système Li(Zn, Mn)As, nous avons effectué des calculs avec deux atomes de Zn substitués par des atomes de Mn. La différence d'énergie entre les couplages FM et AFM des deux atomes de Mn est définie par $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$. Si ΔE est positif, le ferromagnétisme est le plus stable. Les résultats GGA+ U ($U_{\text{eff}} = 3$ eV) sont présentés dans le **Tableau 3.1.3**.

Tableau 3.1.3: Les propriétés magnétiques calculées du composé $\text{Li}_{32}\text{Zn}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$ en utilisant l'approche $\text{GGA}+U$.

Compound	$\Delta E_{\text{AFM-FM}}$ (eV)	Mag. state	Magnetic Moment-MM (μ_B)				
			Li	Mn	Zn	As	MM_{Tot}
	0.069	FM	0.1	3.51	0.031	0.022	5.02
$\text{Li}_{32}\text{Zn}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$	-2.953	AFM ^[12, 13]	0.1 ^[12]	4.66 ^[12]	0.04 ^[12]	0.04 ^[12]	//
		FM ^[11]					4.92 ^[11]
		FM ^[14]					

La stabilité de phase magnétique calculée du composé $\text{Li}_{32}\text{Zn}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$ pour les configurations magnétiques considérées, ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM) et non magnétique (NM) en utilisant l'approche $\text{GGA}+U$ ($U_{\text{eff}} = 3$ eV), est illustrée sur la **Figure 3.1.10**. Les résultats montrent que les moments magnétiques des atomes de manganèse dans la structure demi-Heusler favorisent le couplage FM et que son énergie est inférieure à celle de l'état AFM correspondant. La différence de valeur d'énergie totale entre les états FM et AFM est de 0,069 eV. Cette quantité positive indique que l'état FM est l'état fondamental le plus fiable, ce qui est cohérent avec les résultats théoriques et expérimentaux **[5, 8-11, 14]**. Le paramètre de réseau d'équilibre calculé du composé $\text{Li}_{32}\text{Zn}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$ par approximation $\text{GGA}+U$ ($U_{\text{eff}} = 3$ eV) est de l'ordre de 6,07 Å. Nous remarquons que la constante de réseau est surestimée par rapport aux données expérimentales (5,7434 Å) **[10]**; cela est dû à l'utilisation de l'approche GGA, connue pour surestimer les paramètres structuraux.

Il convient de noter que H. L. Tao et *al.* **[12, 13]** ont prédit une configuration AFM plus stable que l'ordre FM. Ils ont utilisé une super-cellule $2 \times 2 \times 1$ équivalente à 48 atomes, ce qui est limité aux deuxièmes sites voisins les plus proches. Très récemment, X. Zhang et *al.* **[14]** ont montré que les premiers et les deuxièmes proches voisins préfèrent un état AFM, et lorsque la distance entre les paires de dopants (Mn) dans le semi-conducteur LiZnAs devient plus longue, l'ordre magnétique est passé d'anti-ferromagnétique (AFM) au ferromagnétique (FM), ce qui est en excellent accord avec nos résultats.

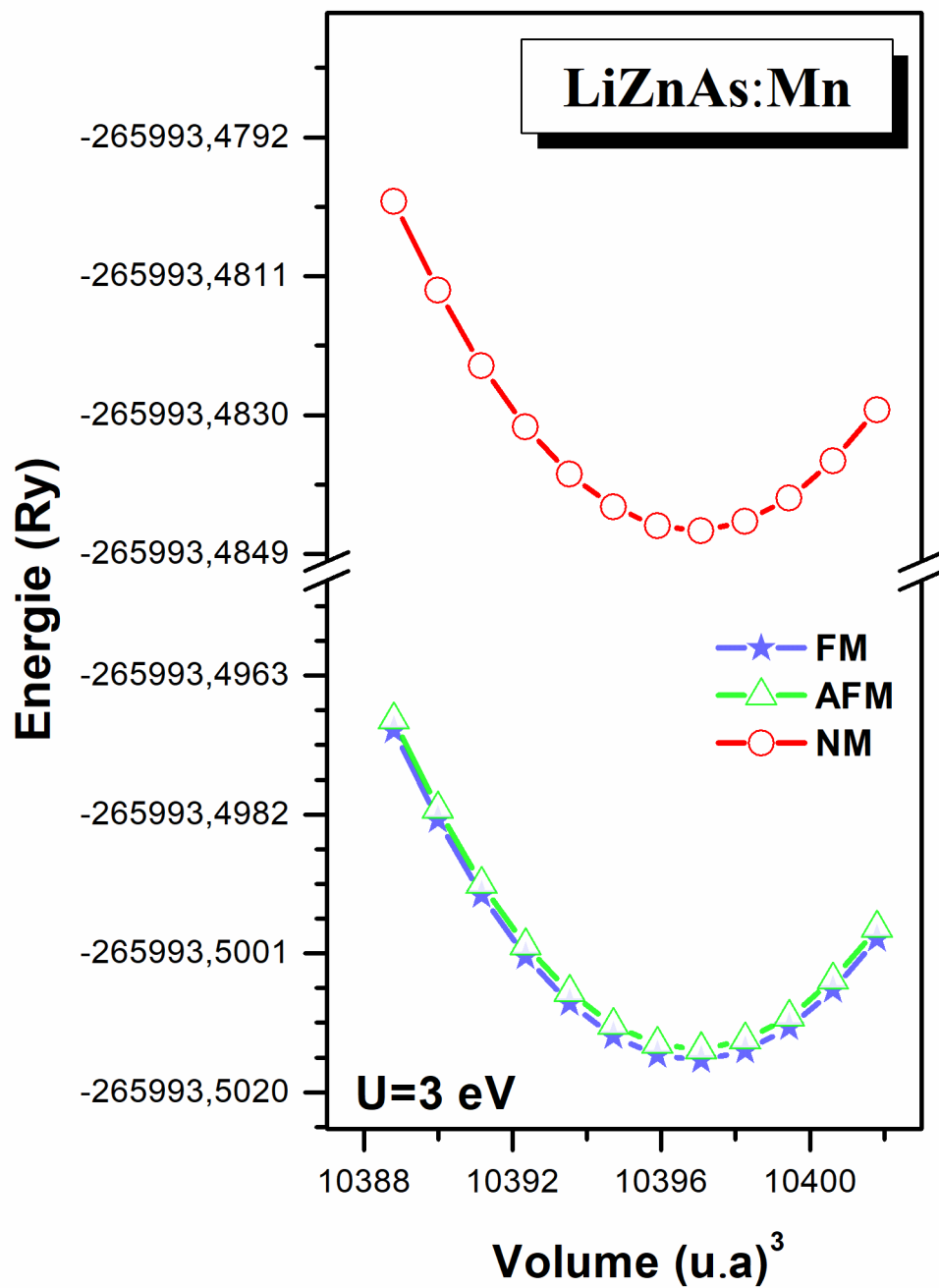


Figure 3.1.10 : Stabilité de phase magnétique du composé LiZnAs : Mn en utilisant l'approche GGA+ U

3.1.7. Densités d'états totales et partielles

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet du potentiel d'Hubbard sur les états d du manganèse. Pour cela, nous avons varié le paramètre U de 0 eV à 5 eV. Les résultats obtenus du composé LiZnAs : Mn sont montrés sur la **Figure 3.1.11**.

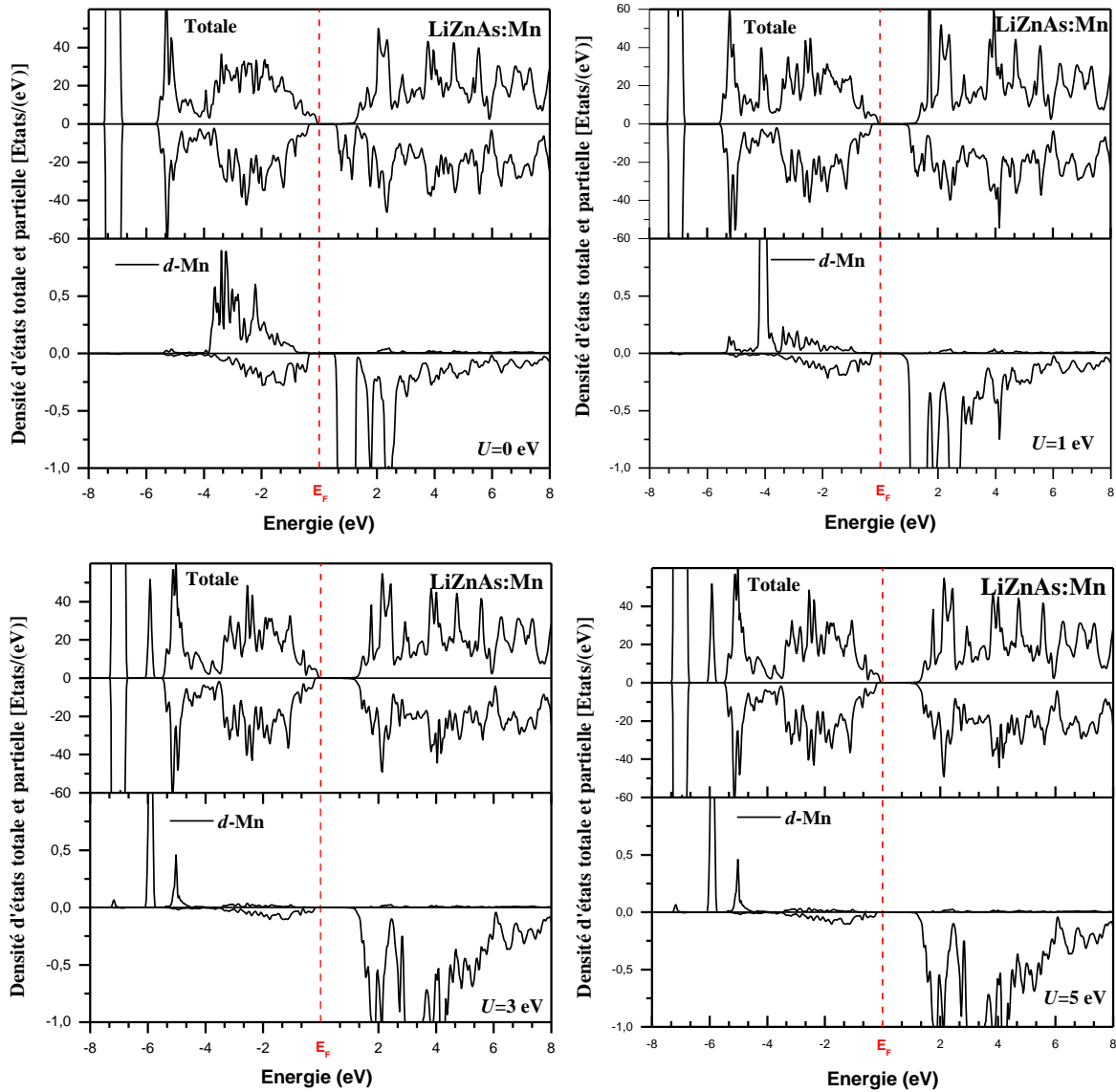


Figure 3.1.11. L'effet du paramètre d'Hubbard sur les états d du manganèse.

Nous remarquons à travers ces tracées que les états d -Mn s'éloignent du niveau de Fermi sous l'effet du potentiel d'Hubbard appliqué. A partir de $U=3$ eV, les caractéristiques de la densité d'états totale et partielle du composé LiZnAs restent inchangées, et nous avons opté pour la valeur de $U=3$ eV pour reproduire la structure électronique correcte de ce système.

Les densités totales et partielles calculées des états des composés $\text{Ga}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$ et $\text{Li}_{32}\text{Zn}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$ en utilisant les approches GGA et GGA+ U sont présentées sur la **Figure 3.1.12**. Il est clair que les deux systèmes sont ferromagnétiques. Les méthodes GGA et GGA+ U ne font pas beaucoup de différence sur les propriétés électroniques et magnétiques. Les calculs montrent qu'autour du niveau de Fermi, les électrons de spin majoritaires pour le composé $\text{Ga}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$, présentent un comportement métallique, alors qu'il y a un écart d'énergie [E_g (GGA) = 0,23 eV, E_g (GGA+ U) = 0,51 eV] autour du niveau de Fermi (E_F) dans les bandes de spin minoritaires. Ainsi, les deux approximations prédisent un caractère demi-métallique, ce qui est en excellent accord avec les travaux précédents [29-31]. Dans le cas du composé $\text{Li}_{32}\text{Zn}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$, nous avons trouvé une bande interdite de l'ordre de E_g (GGA) = 0,41 eV et E_g (GGA+ U) = 0,43 eV indiquant le caractère semi-conducteur.

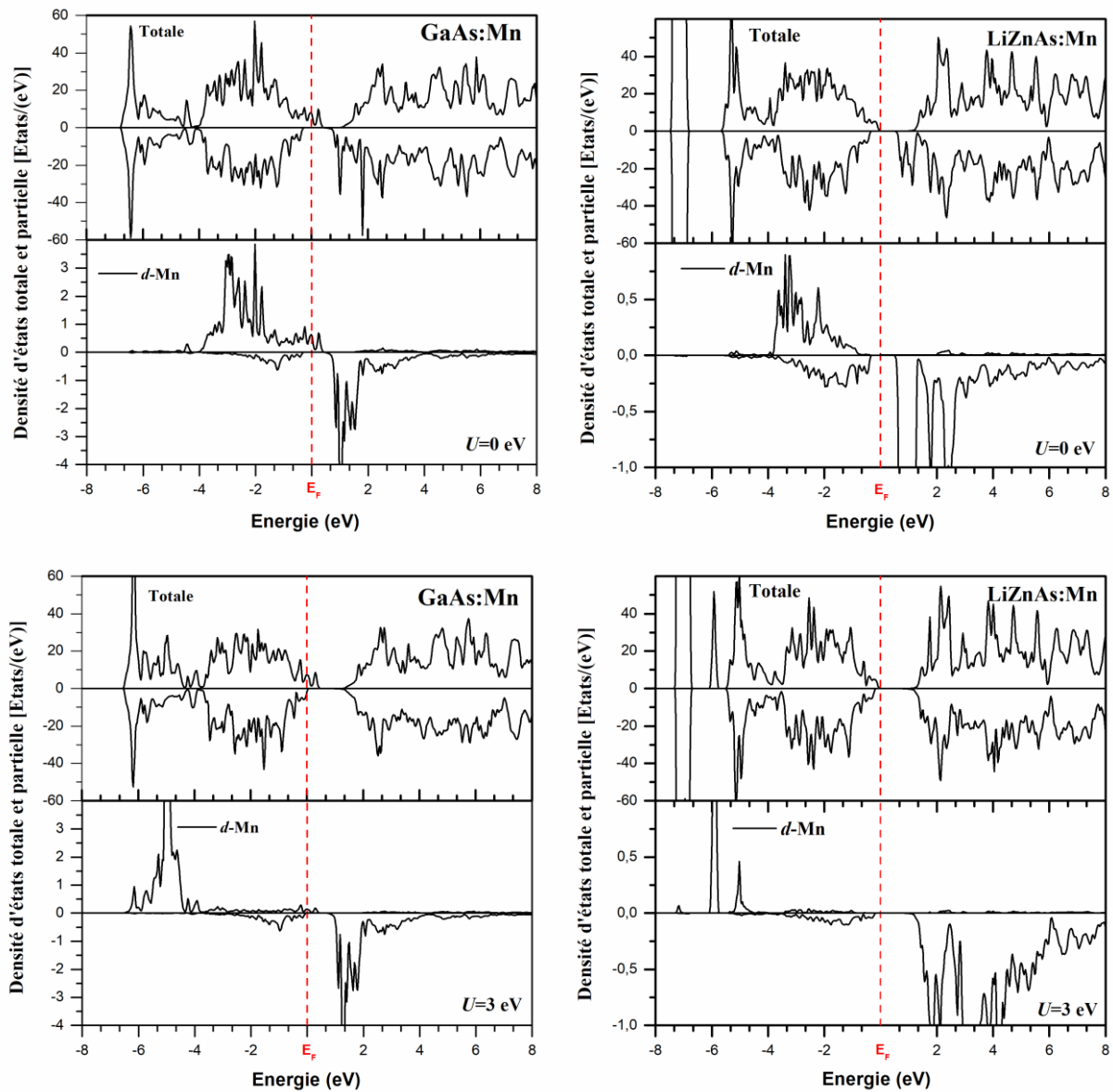


Figure 3.1.12: Densité d'états totale et les états Mn-3d des composés $\text{Ga}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$ et $\text{Li}_{32}\text{Zn}_{30}\text{Mn}_2\text{As}_{32}$ en utilisant les approches GGA et GGA+ U

Ce résultat est en bon accord avec les données expérimentales et les études théoriques [5, 8-10]. Notons que H.L. Tao et *al.* [12, 13] et Z-M. Wu et *al.* [14] ont prédit un caractère demi-métallique du système LiZnAs dopé au Mn. Ce désaccord est certainement dû à la super-cellule utilisée $2 \times 2 \times 1$ et $2 \times 1 \times 1$ équivalant à 48 et 24 atomes respectivement.

Comme il est mentionné dans la section Méthode de calcul, la super-cellule est constituée de multiples des vecteurs de réseau a , b , c , comme une super-cellule $3 \times 3 \times 3$ (96 atomes) pour la phase cubique LiZnAs: Mn afin d'éviter l'empilement de la zone Brillouin et donc les bandes ne se plient pas. H.L. Tao et *al.* [12, 13] ont construit leur super-cellule en multipliant seulement les vecteurs a et b , ce qui a donné un environnement tétragonal au lieu d'un cube. Cette nouvelle symétrie tétragonale est responsable de la demi-métallicité de leur système.

Ainsi, la structure de GaAs: Mn est similaire à LiZnAs: Mn, où Ga^{3+} est remplacé par (Li^+ et Zn^{2+}). D'un point de vue théorique, cette substitution [$\text{Li}^{1+} \text{Zn}^{2+} / \text{Mn}^{2+}$) As^{3-}] est réalisable puisque les bandes $3d^5/\text{Mn}^{2+}$ sont responsables du ferromagnétique dans ce type de matériaux. Dans ce cas, la substitution Mn pour Zn introduit un spin et les porteurs sont contrôlés par les sites Li. Les ions Li peuvent facilement être intégrés à des sites interstitiels proches de Zn et la polarisation de spin sera améliorée par l'introduction des atomes Li [11-13].

D'après le **Tableau 3.1.3**, le moment magnétique de spin du matériau LiZnAs: Mn provenait principalement des sites Mn avec une très faible contribution des autres sites. Le moment magnétique de spin calculé de l'atome Mn est en bon accord avec l'estimation théorique et expérimentale [5, 8-9, 12, 14].

Tao et *al.* [12, 13] et A-Ling et *al.* [14] ont montré un caractère demi-métallique à partir des structures de bande et des densités d'états calculées, ce qui est en désaccord avec notre caractère semi-conducteur avec un gap d'environ 0,43 eV et conduit à un résultat de comportement isolant. Cette situation peut être s'expliquer par le fait que ces auteurs ont utilisé un atome Mn dans une supercellule de structure cubique sans briser cette symétrie, et par conséquent l'énergie de Fermi E_F se situe dans une bande majoritaire de spin d avec une densité d'états assez élevée (DOS) prêt de E_F . Pour cela, ils ont obtenu un état demi-métallique, comme dans les systèmes GaAs: Mn et GaN: Mn [32-34]. Nous avons brisé la symétrie cubique et nous avons relaxé le réseau avec un traitement correct de la répulsion coulombienne ce qui nous a permis d'obtenir un semi-conducteur ferromagnétique.

3.1.8. Conclusions

Dans cette première partie de thèse de Doctorat, une étude *ab-initio* de la stabilité de phase magnétique et de la structure électronique du composé demi-Heusler LiZnAs dopé au Mn a été réalisée afin de montrer la similitude entre ce système et le composé zinc blende GaAs dopé au Mn.

Nous avons commencé cette étude par une analyse approfondie de la structure électronique des composés purs GaAs et LiZnAs qui seront d'une grande aide pour comprendre la physique induite par le dopage. Donc, les propriétés structurales, électroniques et optiques des deux semi-conducteurs GaAs et LiZnAs ont été étudiées. Nous avons utilisé la méthode *ab-initio* (FP-L/APW+*lo*) basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité qui est décrite dans le chapitre II. A travers les calculs des propriétés de l'état fondamental du matériau demi-Heusler de type I-II-V (LiZnAs) et le semi-conducteur de type III-V(GaAs), les paramètres de réseau d'équilibre sont bien décrits par l'approximation de gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA). Les valeurs calculées des paramètres de réseau d'équilibres sont trouvées en bon accord avec celles de l'expérience. Dans cette étude nous avons calculé aussi les structures de bandes, les densités d'état totales et partielles et les densités de charge des deux composés. Une grande ressemblance topologique entre les différentes structures de bande du demi-Heusler LiZnAs et le semi-conducteur GaAs. Nous pouvons juger à travers ces propriétés (la constante de réseau et le gap d'énergie) que ce composé candidats LiZnAs peut être un remplaçant parfait du semi-conducteurs III-V GaAs.

Ensuite, les propriétés physiques du LiZnAs dopé au Mn à l'état fondamental telles que la constante de réseau, l'énergie gap et le moment magnétique ont été calculées avec succès et comparées avec leur composé analogue GaAs: Mn. Les calculs GGA+*U* de la stabilité de phase magnétique montrent que les deux composés dopés au Mn sont ferromagnétiques, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux et théoriques. Les densités d'états présentent un comportement demi-métallique et semi-conducteur pour les systèmes GaAs et LiZnAs dopés Mn respectivement. Le calcul GGA+*U* a montré qu'un ferromagnétisme stable est favorisé pour les distances plus longues entre les paires de dopants (Mn) dans le semi-conducteur LiZnAs.

Références

- [1] H. Ohno, *Science* **281**, 951 (1998).
- [2] K. Sato, P. H. Dederichs, H. Katayama-Yoshida and J. Kudrnovsky, *Physica B* **340**, 863 (2003).
- [3] M. Takahashi and K. Kubo, *Phys. Rev. B* **66**, 153202 (2002).
- [4] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 363 (1996).
- [5] J. Mašek, J. Kudrnovský, F. Máca, B. L. Gallagher, R. P. Campion, D. H. Gregory and T. Jungwirth, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 067202 (2007).
- [6] D. M. Wood and W. H. Strohmayer, *Phys. Rev. B* **71**, 193201 (2005).
- [7] S. Kacimi, H. Mehnane and A. Zaoui, *Journal of Alloys and Compounds* **587**, 451–458 (2014).
- [8] Z. Deng, C. Q. Jin, Q. Q. Liu, X. C. Wang, J. L. Zhu, S. M. Feng, L. C. Chen, R. C. Yu, C. Arguello, T. Goko, F. Ning, J. Zhang, Y. Wang, A. A. Aczel, T. Munsie, T. J. Williams, G. M. Luke, T. Kakeshita, S. Uchida, W. Higemoto, T. U. Ito, B. Gu, S. Maekawa, G. D. Morris, Y. J. Uemura, *Nature Commun.* **2**, 422 (2011).
- [9] Z. Deng, K. Zhao, B. Gu, W. Han, J. L. Zhu, X. C. Wang, X. Li, Q. Q. Liu, R.C. Yu, T. Goko, B. Frandsen, L. Liu, J. Zhang, Y. Wang, F. L. Ning, S. Maekawa, Y. J. Uemura and C. Q. Jin, *Phys Rev B* **88**, 81203(R) (2013).
- [10] C. Ding, C. Qin, H. Man, T. Imai, and F. L. Ning *Phys. Rev. B* **88**, 041108(R) (2013).
- [11] W. A-Ling, W. Z.-Min, W. C. Hu, A-Y. Zhao and R-Yu. *Acta, Phys. Sin.* **62**, 137101 (2013).
- [12] H. L. Tao, Z. H. Zhang, L. L. Pan, M. He and B. Song, *Solid State Commun.* **177**, 113–116 (2014).
- [13] H. L. Tao, L. Lin, Z. H. Zhang, M. He and B. Song, *Chemical Physics Letters*, **657**, 39–43 (2016).
- [14] X. Zhang, J. Zhang, K. Tse, S. Zhang, and J. Zhu *Phys. Rev. B* **99**, 134435 (2019).
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *Wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Vienna, (2001).
- [16] E. Sjöstedt, L. Nordstrom and D. J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000).
- [17] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [18] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).

- [19] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. **30**, 5390 (1944).
- [20] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [21] K. H. Hellwege and O. Madelung, Landolt–Brönstein New Series Group III, Vol. **17a**, Springer, Berlin, (1982).
- [22] K. Kuriyama, T. Kato and K. Kawada, Phys. Rev. B **49**, 11452 (1994).
- [23] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Anderson, Phys. Rev. B **49**, 16223–16233 (1994).
- [24] H. Ehrenreich and H. R. Philips, Phys. Rev. **128**, 1622 (1962).
- [25] L. C. Lew Yav Voon and L. R. Ram-Mohan, Phys. Rev. B **47**, 15500 (1993).
- [26] H. R. Riedl, J. R. Dixon, and R. B. Shoolar, Phys. Rev. **131**, 2082 (1963).
- [27] J. S. Tell, Phys. Rev. **104**, 1760 (1956).
- [28] R. De. L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. **12**, 547 (1926).
- [29] P. Mahadevan and A. Zunger, Phys. Rev. B **68**, 075202 (2003).
- [30] T. C. Schulthess, W. M. Temmerman, Z. Szotek, W. H. Butler and G. M. Stocks, Nature Materials **4**, 838–844 (2005).
- [31] H. Peng, J. Li and S.-H. Wei, Appl. Phys. Lett. **102**, 122409 (2013).
- [32] L. M. Sandratskii, P. Bruno and J. Kudrnovsky, Phys. Rev. B **69**, 195203 (2004).
- [33] J. A. Chan, J. Z. Liu, H. Raebiger, S. Lang and A. Zunger, Phys. Rev. B **78**, 184109 (2008).
- [34] R. Nelson, T. Berlijn, J. Moreno, M. Jarrell and W. Ku, Phys. Rev. Lett. **115**, 197203 (2015).

Partie 2 : Etude de premier principe de la structure électronique et magnétique des composés PbX (X=S, Se, Te) dopé au Gd

3.2.1. Introduction

Les semi-conducteurs magnétiques dilués IV-VI sont au centre des préoccupations depuis quelques décennies et l'intérêt demeure inchangé en raison de leur importance en ce qui concerne leur physique et leurs applications. Des efforts importants ont été consacrés à l'étude des DMS à semi-conducteurs magnétiques dilués. [1, 2] Les matériaux à base des composés binaires IV-VI sont considérés comme des matériaux prometteurs, pour les phases thermoélectriques [3–6] et topologiques de la matière [7]. En effet, ils sont des semi-conducteurs dégénérés avec de grandes concentrations de porteurs des deux types-électrons et trous, générés principalement en raison de défauts stoechiométriques, en plus du dopage d'impuretés externes [8, 9]. Ce sont des semi-conducteurs où une fraction des cations d'origine est remplacée par des ions magnétiques. Les composés de sels de plomb (PbS, PbSe et PbTe) contenant des ions de terres rares sont des exemples bien connus de DMS à base IV-VI.

Des études sur des semi-conducteurs IV-VI dopés avec des ions de terres rares divalents et trivalents à valence mixte ont été également rapportées. [8–11] Ils ont constaté que l'existence d'ions trivalents à états magnétiquement actifs dans le DMS est conditionnée par la présence des défauts natifs expulsant les électrons de l'état non magnétique (divalent). D'autre part, les propriétés magnétiques de sels de plomb contenant des ions Ce^{3+} ont été étudiées [12–16]. Une quantité considérable d'études s'est concentrée sur $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [17–22], $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ [23–26], alors que très peu d'attention a été portée au $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{X}$ (X=S, Se, Te). Gorska et Anderson [20] ont mesuré la susceptibilité magnétique de $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Te}$ dans des échantillons de type *n* avec une concentration de porteurs allant de 10^{19} à 10^{20} cm^{-3} .

Il ressort clairement des remarques précédentes que les études sur les systèmes PbGdX (X=S, Se, Te) sont très rares, et tout ce qui est disponible, est limité aux travaux expérimentaux. Par conséquent, dans ce travail, nous avons entrepris une étude théorique de la structure électronique et les propriétés magnétiques des systèmes PbGdX (X=S, Se, Te) pour expliquer spécifiquement les mécanismes provenant des ions Gd^{3+} localisés.

A- Structure électronique des semi-conducteurs PbX (X=S, Se, Te)

3.2.2. Outils de calculs

Les configurations électroniques sont Pb: Xe $4f^{14}5d^{10}6s^2p^2$, S: Ne $3s^2p^4$, Se: Ar $3d^{10}4s^2p^4$ et Te: Kr $4d^{10}5s^2p^4$. Les paramètres structuraux d'équilibre sont calculés en utilisant le code Wien2k [27] qui est une application directe de la méthode (linéaire) des ondes planes augmentées et à potentiel total plus les orbitales locales L/APW+lo [28] avec la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [29, 30]. Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison avec les harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées autour des sites atomiques avec un cut-off égal à 9 pour les composés binaires. On a utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burk-Ernzerhof [31]. Les effets relativistes sont pris en compte à travers tous les calculs des différentes propriétés, ainsi que le couplage spin-orbit. Les calculs self consistants convergent uniquement quand l'énergie totale calculée du cristal converge à moins de 1mRy. Nous avons attribué les valeurs de 2.5 bohr pour le plomb, 2.0 bohr pour les chalcogènes, comme des rayons MT. Nous avons calculé les paramètres de réseau et les modules de compressibilité en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [32]. La densité d'état (DOS) est obtenue par la méthode de Blöchl et *al.* [33].

3.2.3. Propriétés structurales

Nous avons commencé par le calcul des propriétés structurales des semi-conducteurs PbX (X=S, Se, Te) en utilisant l'approximation de gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof [31] (PBE-GGA). La variation de l'énergie totale de ces matériaux en fonction de volume est représentée sur la **Figure 3.2.1**. Les paramètres de réseaux, les modules de compressibilités ainsi que leurs première dérivée, comparés avec d'autres résultats de calculs théoriques et expérimentaux sont illustrés dans le **Tableau 3.2.1**.

Tableau 3.2.1. Les constantes de réseau a_0 et les modules de compressibilité B_0 calculés par l'approche GGA-PBE et comparés aux données théoriques et expérimentales disponibles.

Composés	PbS		PbSe		PbTe	
	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	a_0 (Å)	B_0 (GPa)
	Littérature					
Ref. [34]			6.232	47.0	6.572	39.4
Ref. [35]	6.012	53.3	6.196	49.1	6.565	41.4
	Notre travail					
PBE-GGA	6.012	51.47	6.221	48.30	6.569	38.370
	Expérience					
Ref. [36]	5.936	62.8	6.124	54.1	6.462	39.8
Ref. [37]	5.929	62.2	6.117	54.1	6.443	41.1

Pour les trois matériaux étudiés, on remarque que nos résultats sont en excellent accord avec les données théoriques [34, 35] et expérimentales [36, 37]. Après l'ajustement, nous avons calculé aussi les modules de compressibilité pour cette série de matériaux.

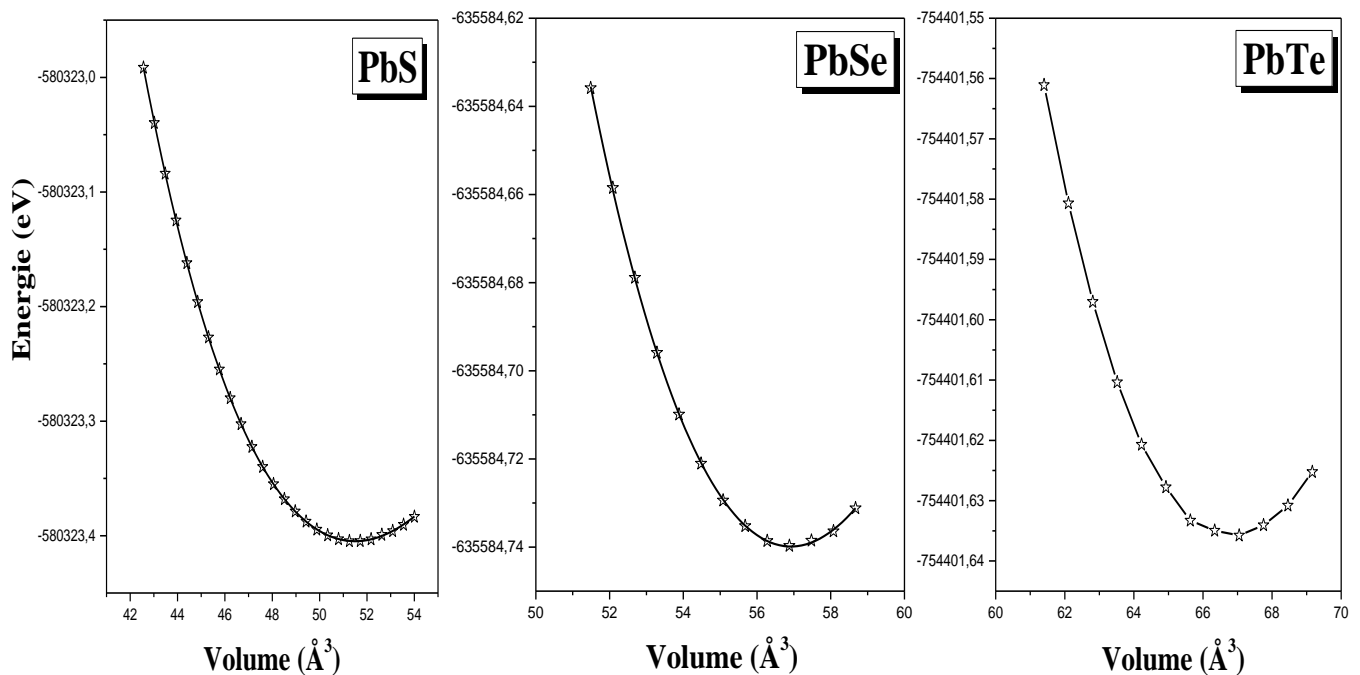


Figure 3.2.1. La variation de l'énergie totale en fonction de volume des composés PbX (X=S, Se, Te) dans la structure rocksalt

3.2.4. Propriétés électroniques

Dans cette section, nous avons tracé les contours de la densité de charge de valence pour les trois composés binaires. Les distributions de charge dans la **Figure 3.2.2**, selon la direction $[100]$ et dans le plan (100) , sont identiques sauf les longueurs des liaisons sont différentes. A partir de cette figure, on constate un transfert de charge du cation vers l'anion lequel augmente avec l'augmentation de la différence des valeurs d'électronégativité indiquées dans le **Tableau 3.2.2**.

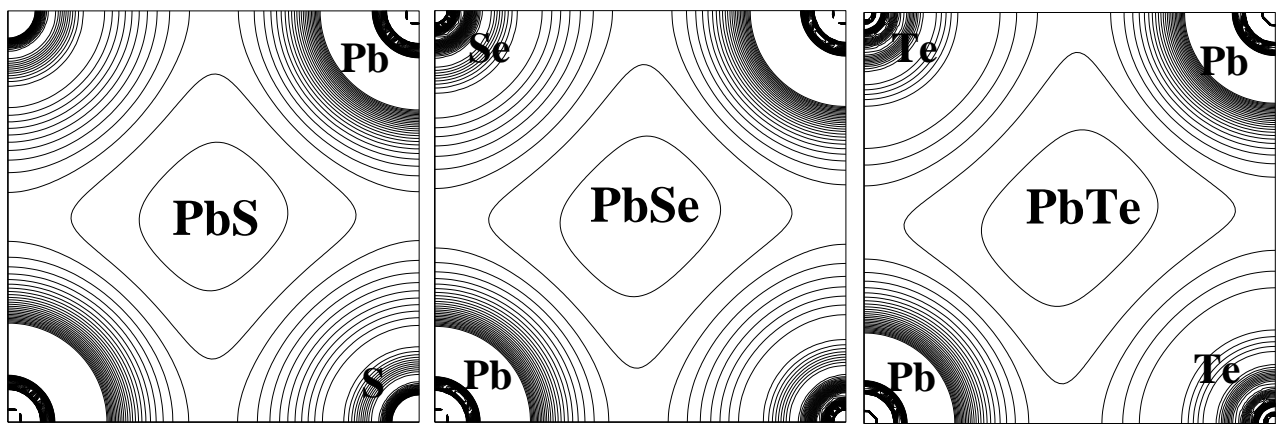


Figure 3.2.2 : Contour de la densité de charge de valence des trois composés suivant la direction $[100]$ et dans le plan (100)

La charge autour du site du cation (Pb) est dominée par le caractère s , tandis qu' autour des sites d'anion (S, Se et Te) on observe une contribution des deux caractères s et p . Une augmentation dans les distributions de charge électronique est localisée dans les sites de S, Se et Te et une diminution dans les sites de Pb. On remarque l'absence totale de la densité de charge électronique dans les sites interstitiels, cela indique le caractère ionique prédominant des liaisons chimiques entre les atomes des semi-conducteurs IV-VI. On note que ces composés ont un caractère similaire dans la densité de charge. Cette similarité peut être attribuée à l'environnement local dans la structure NaCl.

Tableau 3.2.2 : La configuration électronique, l'électronégativité et le numéro atomique des éléments étudiés.

Atome	Configuration électronique	Electronégativité	Numéro atomique Z
Pb	Xe4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² p ²	1.80	82
S	Ne3s ² p ⁴	2.50	16
Se	Ar3d ¹⁰ 4s ² p ⁴	2.40	34
Te	Kr4d ¹⁰ 5s ² p ⁴	2.10	52

On peut définir le caractère des états de bande pour ces matériaux par le calcul des densités d'état totales et partielles DOS en utilisant la méthode du Tétraèdre, qui a été développée par Blöck et *al.* [33]. La **Figure 3.2.3** présente les densités d'état totales et partielles des trois semi-conducteurs PbS, PbSe et PbTe. Cette densité d'état est caractérisée par quatre régions. A partir de la densité d'état partielle, on peut définir le caractère de chaque région de ces composés. La première région est dominée par le caractère *s* des atomes des chalcogènes. La seconde région est caractérisée par les états *s*-Pb. Pour la région qui se situe juste avant le niveau de Fermi E_F , elle est prédominée par les états *p* des chalcogènes avec une petite contribution du caractère *p* de Pb. Juste au dessus de niveau de Fermi E_F , les états *p*-Pb dominant. A partir de 5 eV, les états *d* apparaissent dans la bande de conduction. Cette région est caractérisée par un mélange de caractères (*s*, *p*, *d*) des deux atomes, celles du plomb et des chalcogènes, ou les états *d* prédominent. On sait que, les états occupés sont séparés des états inoccupés par un petit gap d'énergie qui représente la bande interdite dans ces semi-conducteurs.

Nous avons étudié également les structures de bandes de cette série de composés qui sont montrées sur la **Figure 3.2.4**. Ces résultats sont obtenus par un calcul scalaire relativiste en introduisant le couplage spin-orbite, le long des directions de hautes symétries et en utilisant l'approximation de gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof [33] (PBE-GGA).

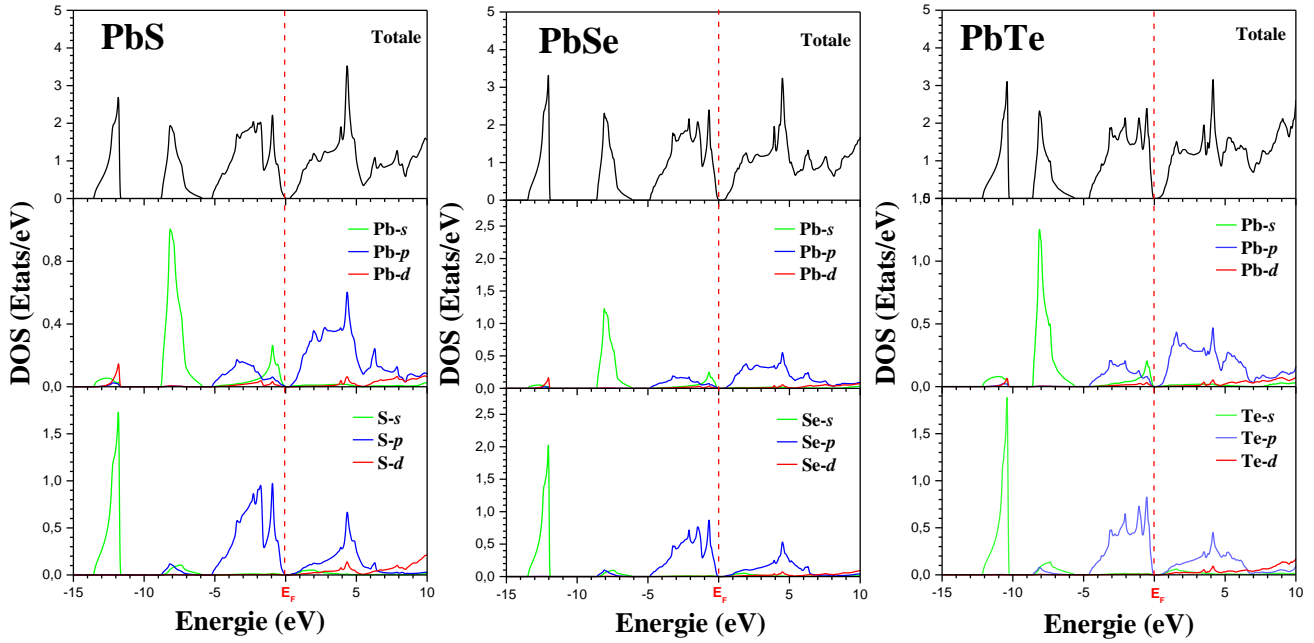


Figure 3.2.3 : Densités d'états totales et partielles des semi-conducteurs PbX (X=S, Se, Te)

On sait que, les calculs basés sur la DFT sous-estiment le gap d'énergie, donc l'utilisation de l'approximation PBE-GGA ne résout pas le problème. Les valeurs des gaps d'énergie pour PbS, PbSe et PbTe avec et sans spin-orbite, comparées avec d'autres données expérimentales et théoriques sont illustrées dans le **Tableau 3.2.3**.

Tableau 3.2.3 : Les gaps d'énergie E_g calculés par la PBE-GGA des composés PbX (X=S, Se et Te), comparés avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

	Avec le couplage spin-orbite			Sans le couplage spin-orbite		
	PbS	PbSe	PbTe	PbS	PbSe	PbTe
E_g (eV)	0.201	0.148	0.245	0.448	0.318	0.645
	0.176 [34]	0.121[34]	0.160[34,38]		0.295[38]	0.730[38]
	0.187[35]	0.214[35]	0.188[35]	0.340[35]	0.380[35]	0.737[35]
Exp.	0.286[39,40]	0.165[39,40]	0.190[39,40]			

Les structures de bandes des trois semi-conducteurs sont très similaires (**Figure 3.2.4**). A travers ces tracés et en utilisant les densités d'états partielles, on remarque que la bande profonde est dominée par les électrons *s*-chalcogènes suivie par une bande dérivée des électrons *s*-Pb. Les électrons *p* des chalcogènes (S, Se ou Te) dominent la troisième bande, au dessus de niveau de Fermi E_F , les électrons *p* du plomb dominent. A partir de 5 eV, les électrons *d* apparaissent avec une faible contribution des électrons *s* et *p* du plomb et des chalcogènes. D'autre part, le maximum de la bande de valence est séparé du minimum de la bande de conduction par un gap d'énergie direct très étroit, qui se situe au point de haute symétrie L.

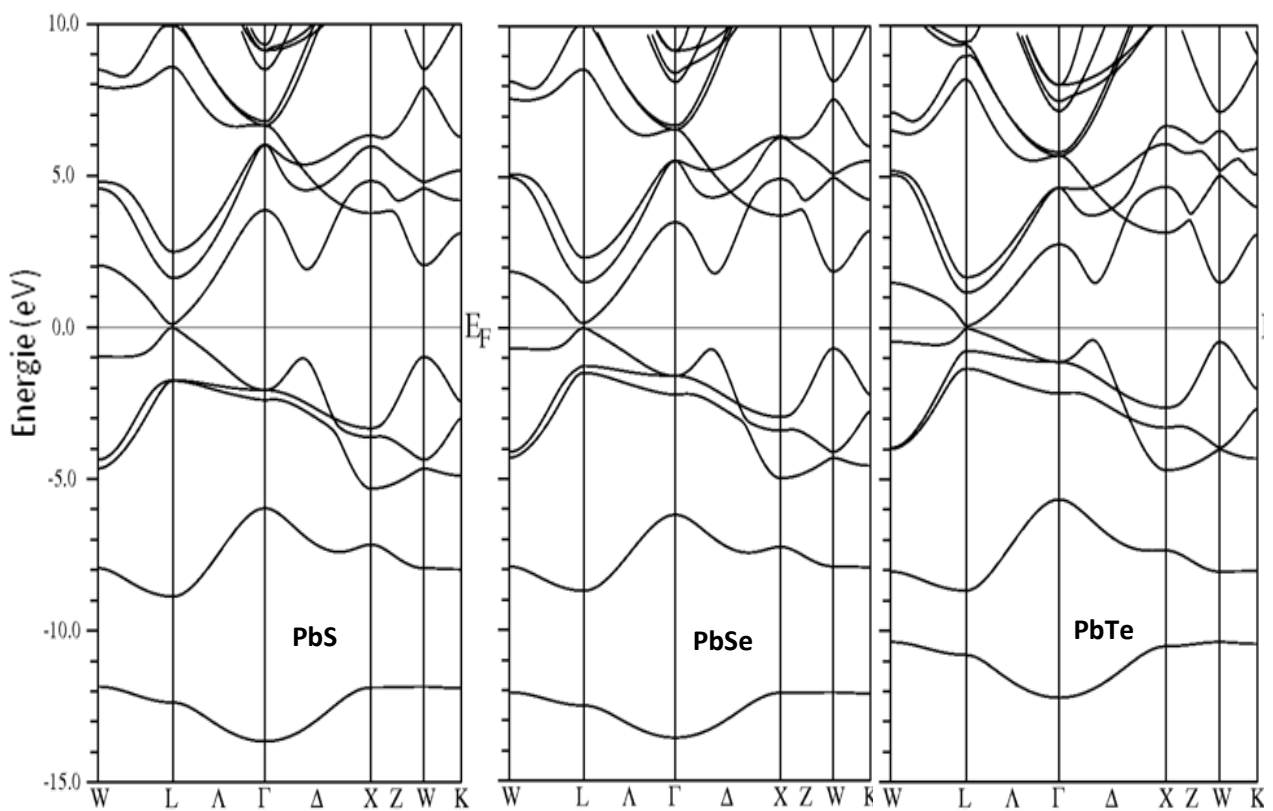


Figure 3.2.4 : Structures de bandes des semi-conducteurs PbX (X=S, Se, Te) au volume d'équilibre.

3.2.5. Les propriétés optiques

La constante diélectrique statique $\epsilon(0)$ de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ qui présente un intérêt technologique très important, l'indice de réfraction $n(0)$ ainsi que la réflectivité $R(0)$ ont été calculés et sont regroupés dans le **Tableau 3.2.4**.

Tableau 3.2.4: Les propriétés optiques statiques.

Composés	$\epsilon(0)$		$n(0)$		$R(0)$
	Notre calcul	Théorie	Notre calcul	Théorie	Notre calcul
PbS	14.84	14.00 [35]	4.15	4.53 [35]	0.34
		18.06 [41]		4.25 [41]	
PbSe	17.88	16.72 [35]	4.42	5.43 [35]	0.38
		23.61 [41]		4.86 [41]	
PbTe	22.69	21.73 [35]	4.65	4.77 [35]	0.41
		22.77 [41]		4.72 [41]	

Les parties imaginaires et réelles de la fonction diélectrique pour les trois matériaux PbX (X=S, Se, Te) sont représentées sur la **Figure 3.2.5**. Les gaps directs au point L sont (PbS: $E_{L \rightarrow L}=0.46$), (PbSe: $E_{L \rightarrow L}=0.345$) et (PbTe: $E_{L \rightarrow L}=0.652$). Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés par les calculs des structures de bande, ainsi que ceux de l'expérience [39, 49].

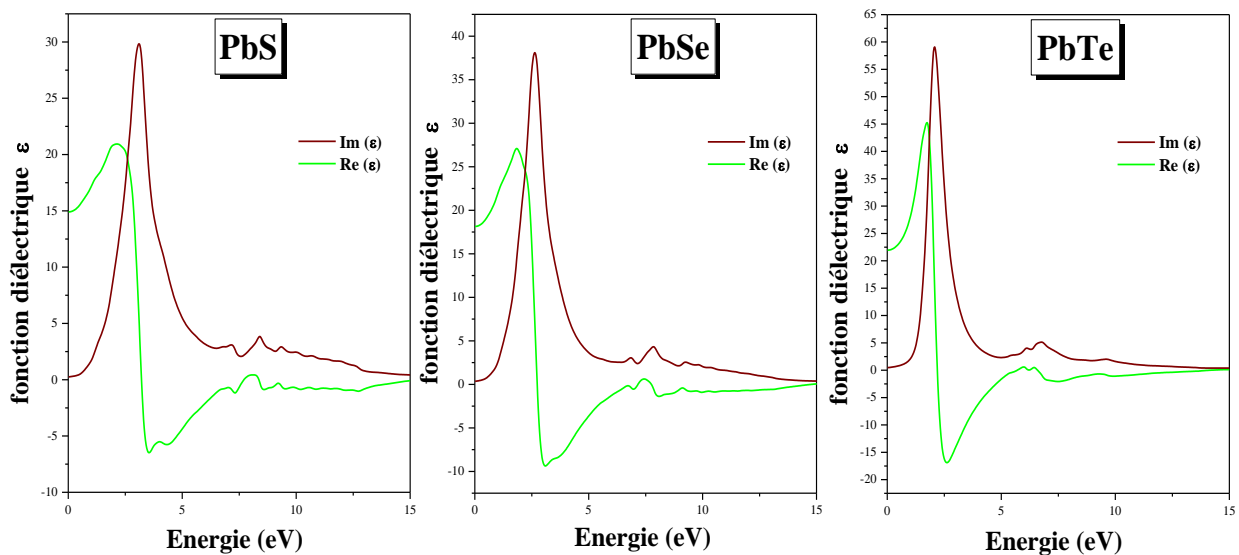


Figure 3.2.5 : Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique des semi-conducteurs PbX (X=S, Se et Te).

On remarque des larges pics dans les parties imaginaires des fonctions diélectriques situés aux 3eV, 2.6eV et 2eV pour PbS, PbSe et PbTe respectivement. Le maximum de l'amplitude de $\varepsilon_2(\omega)$ du PbTe est presque deux fois plus grand que celle du PbS. Le pic intense dans le composé PbTe est plus étroit en comparant avec ceux déterminés dans les deux autres matériaux PbS et PbSe. Nos résultats montrent que le maximum de $\varepsilon_2(\omega)$ calculé coïncide avec celui mesurés expérimentalement [42, 43]. La tendance trouvée dans $\varepsilon_2(\omega)$ en fonction des chalcogènes peut être reliée à celle observée dans les densités d'état DOS et les structures de bande, en comparant la plus haute bande de valence (HBV) et la plus basse bande de conduction (BBC) pour les trois systèmes. Dans le PbTe, ces bandes ont clairement moins de dispersions que dans le PbS. C'est la raison pour laquelle le pic intense se déplace à une basse énergie et devenu plus étroit lorsque on traverse la colonne des chalcogènes en descendant vers le bas, dans le tableau périodique.

A partir des densités d'état partielles, il est évident que les états p jouent un rôle important comme des états initiaux et finals dans ces transitions optiques. Les états s -Pb sont des états initiaux, alors que les états s -chalcogène sont des états finals. Les états d du plomb et des chalcogènes sont présentés comme des états finals. Le comportement de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique est subdivisé en trois régions: (i) des pics principaux situés à 2.51, 2.05 et 1.80 eV pour les composés PbS, PbSe et PbTe respectivement. (ii) commencent à diminuer, deviennent négatifs et atteindront un minimum à 3.41, 2.97 et 2.51 eV pour ces matériaux. (iii) ensuite une légère augmentation vers zéro pour des énergies élevées.

B- La Structure électronique et les propriétés magnétiques des composés PbX ($X=S, Se, Te$) dopé au Gd

Les différents paramètres d'entrés utilisés dans ces calculs (les RMTs, les point- k , $R_{MT} * K_{MAX}$) pour les composés PbX ($X=S, Se, Te$) dopé au Gd sont illustrés dans le **Tableau 3.2.5**. Les structures choisies dans cette étude sont obtenues par la méthode de super-cellules, et sont optimisées pour comparer leurs énergies pour l'étude de la stabilité magnétique.

Tableau 3.2.5 : Paramètres structuraux

Points k	Proche (Near)			Eloignée (Far)		
	FM/AFM			FM/AFM		
	Monkhorst-Pack	3×3×3		3×3×3		
	Points k (IBZ)	40		40		
RMT		Pb	S	Se	Te	Gd
	(en bohr)	2.7	2.0	2.4	2.6	2.5
		$R_{MT} * K_{MAX}$				
		7				

Tout au long de cette étude, nous avons utilisés les paramètres de réseaux expérimentaux de la référence [36]. Pour reproduire les propriétés physiques des super-cellules pures et pour prédire celles des super-cellules défectives en utilisant l'approche GGA+ U avec un paramètre $U_{eff} = 7$ eV.

3.2.6. Les propriétés physiques des super-cellules purs $Pb_{32}X_{32}$ ($X=S, Se, Te$)

Dans cette partie, nous avons en premier lieu refait les calculs des propriétés électroniques des super-cellules de 64 atomes purs pour montrer l'effet du dopage sur la structure électronique de ces systèmes. On note que la structure de 64 atomes est relaxée et que le couplage spin orbite est tenu en compte.

La densité de charge électronique a été calculée dans le plan (100) pour les trois super-cellules $Pb_{32}X_{32}$ ($X=S, Se, Te$), et leurs contours sont présentés sur la **Figure 3.2.6**. On remarque que la densité de charge pour les trois matériaux est similaire à celle de la maille élémentaire. On rappelle que le comportement le plus important est le transfert de charge de l'atome du plomb qui joue le rôle du cation vers les autres atomes des chalcogènes (anion), ceci est du à la différence entre les valeurs d'électronégativité des atomes. La densité de

charge indique le caractère ionique prédominant des liaisons atomiques accompagné d'un transfert de charge entre les atomes.

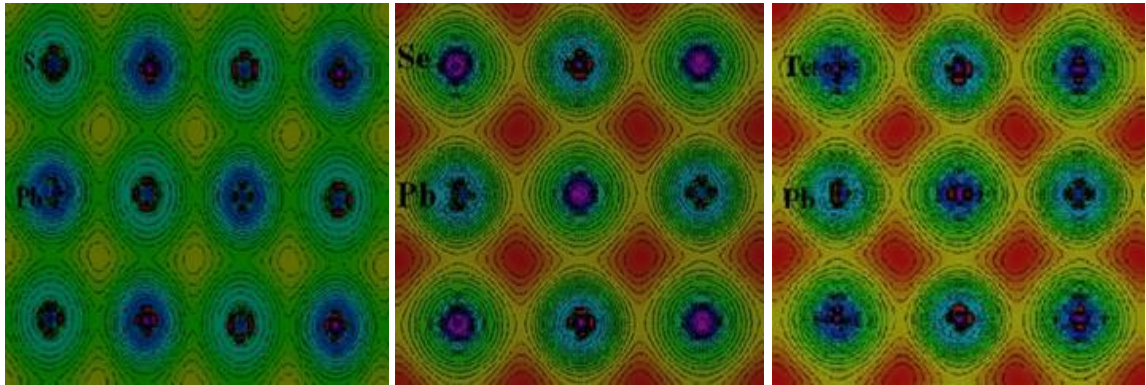


Figure 3.2.6 : Contour de la densité de charge de valence des PbX ($X=S, Se, Te$) dopé au Gd dans le plan (110) en utilisant l'approche PBE-GGA+ SO .

L'étude des propriétés électroniques de nos super-cellules est complétée par le calcul de leurs structures de bande qui sont représentées sur la **Figure 3.2.7**. Les trois matériaux présentent un caractère semi-conducteur avec un gap d'énergie direct étroit au point de haute symétrie Γ de l'ordre de 0.40 eV, 0.32 eV et 0.60 eV pour les composés PbS, PbSe et PbTe respectivement. Nous devons souligner que les gaps d'énergie ont changé de point de haute symétrie de L vers Γ . Ce changement est dû à l'utilisation d'une super-cellule $2 \times 2 \times 2$ plutôt que la cellule primitive et les bandes sont ainsi pliées.

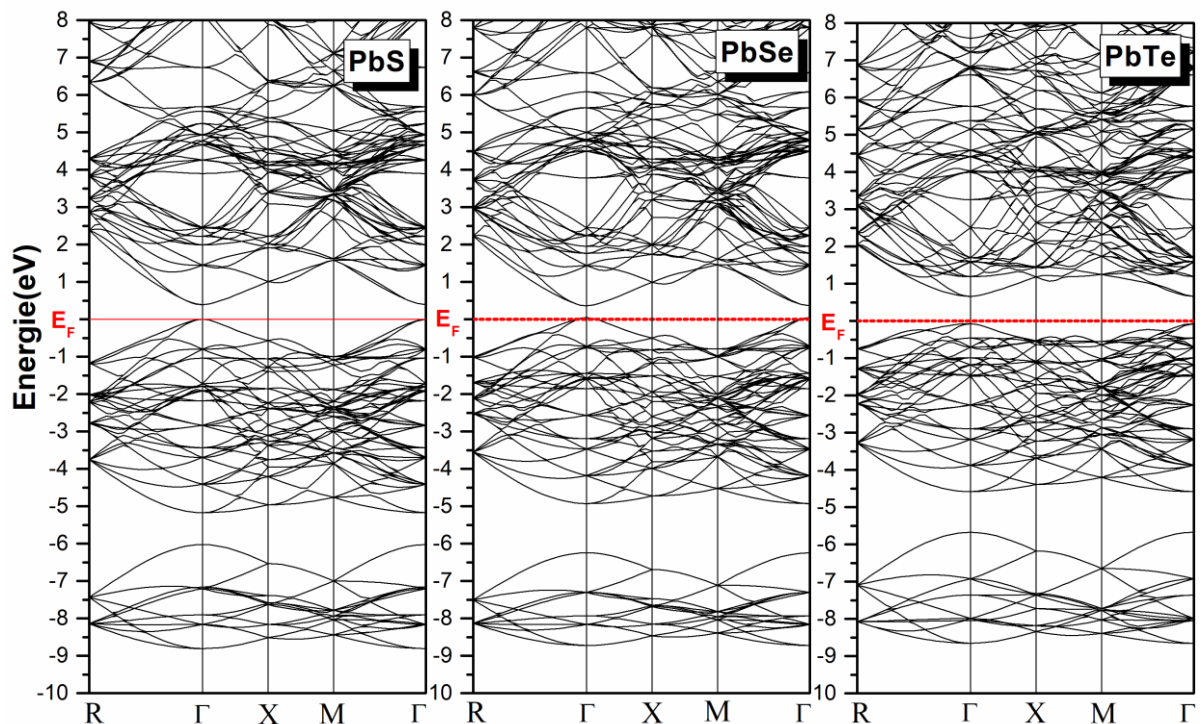


Figure 3.2.7 : Structures de bandes des composés $Pb_{32}X_{32}$ ($X=S, Se, Te$)

Maintenant, on va examiner les densités totales et partielles de super-cellules pures, qui sont illustrés sur la **Figure 3.2.8**. Une ressemblance topologique entre ces calculs est observée. D'après cette figure, la première région de la densité d'état de ces super-cellules est dominée par des états s du plomb, pour la bande qui suit, juste avant le niveau de Fermi E_F , on trouve le caractère p des chalcogènes. La bande de conduction est prédominée par les états p du Plomb et des chalcogènes. On note qu'il y'a un petit gap qui sépare les états occupés des états inoccupés.

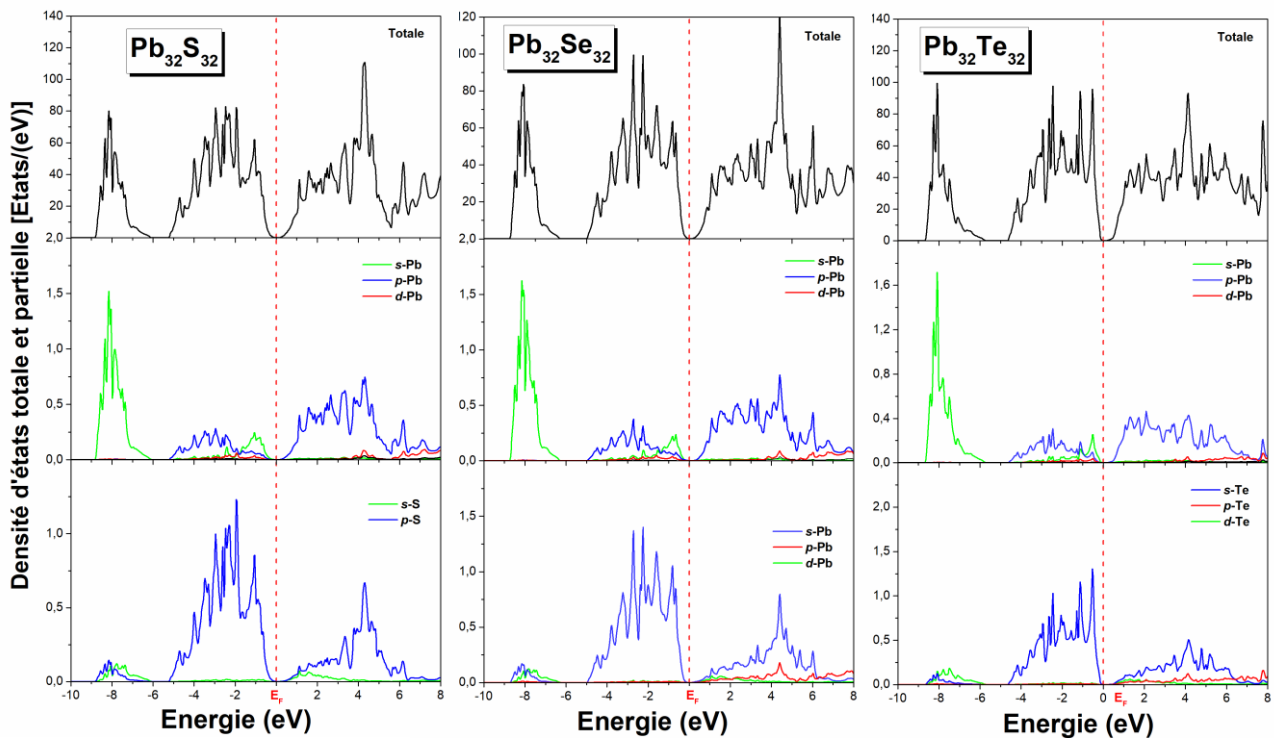


Figure 3.2.8 : Densité d'états totales et partielles des composés purs $Pb_{32}X_{32}$ ($X=S, Se, Te$)

3.2.7. Les propriétés physiques des super-cellules dopées $Pb_{30}Gd_2X_{32}$ ($X=S, Se, Te$)

Dans cette section, les défauts de substitution sont pris en compte. Il est techniquement possible de reproduire l'état ferromagnétique et antiferromagnétique avec une super-cellule de 64 atomes où deux atomes de plomb sont substitués par deux atomes de gadolinium. Cette paire de gadolinium, nous permet d'étudier les deux configurations possibles, proche (Near) et éloignée (Far), comme il est montré sur la **Figure 3.2.9**.

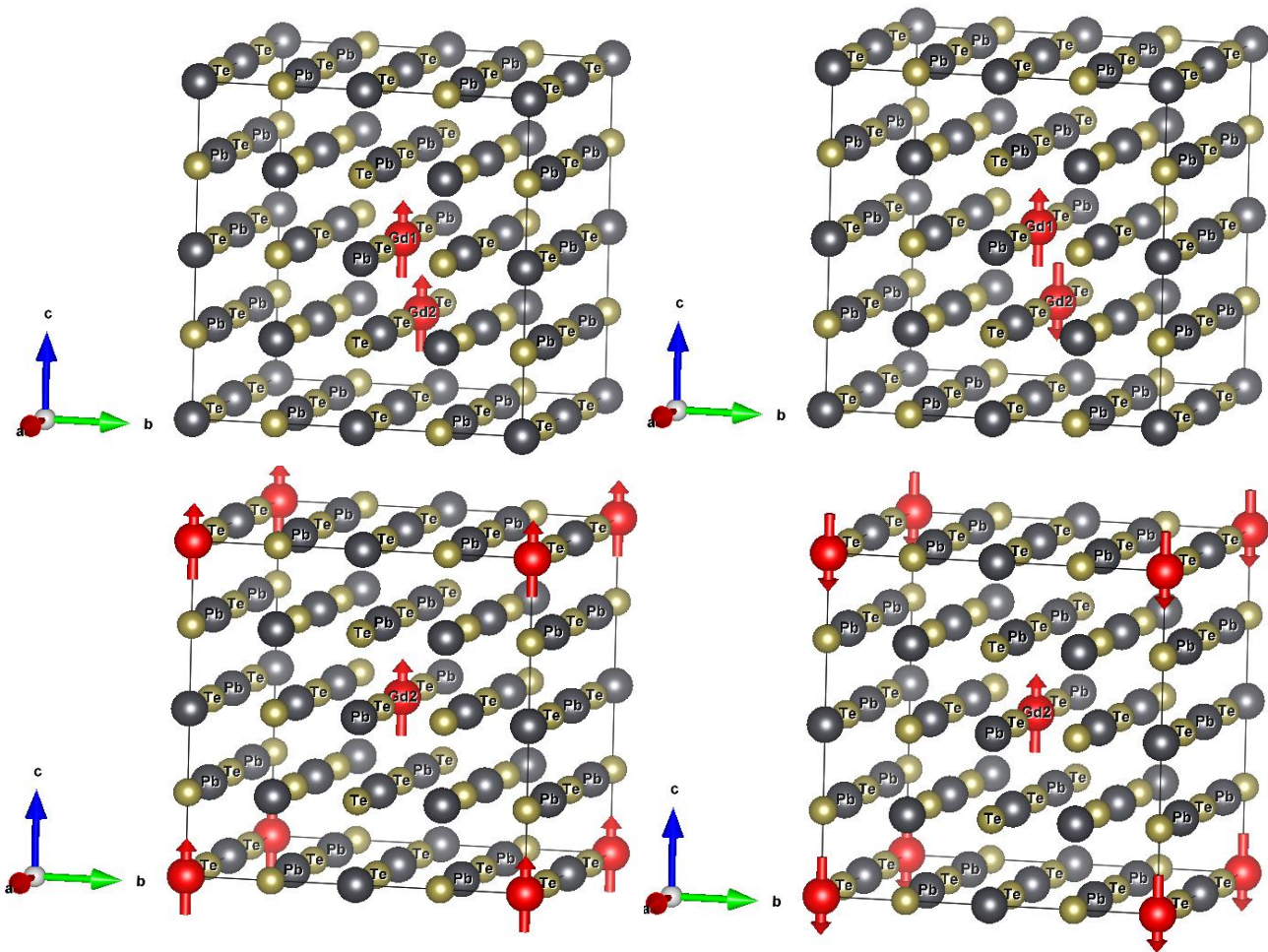


Figure 3.2.9 : Positions proches et éloignées des ions magnétiques Gd dans les composés PbX (X=S, Se, Te) dopés au Gd. Le composé PbTe: Gd est pris ici comme exemple

Les valeurs des énergies totales d'équilibre pour toutes les phases magnétiques considérées sont listées dans le **Tableau 3.2.6**. D'après ce tableau, l'énergie totale d'équilibre obtenue par l'approche GGA+U+SO pour la configuration éloignée indique que la paire de gadolinium dans les composés $\text{Pb}_{30}\text{Gd}_2\text{X}_{32}$ (X=S, Se, Te) favorise le couplage antiferromagnétique. Ce résultat est en bon accord avec les constatations expérimentales [44-46].

Comme on peut le voir, l'ordre antiferromagnétique de la configuration éloignée donne l'énergie la plus basse. Cet état a un moment de Gd de $7.05293\mu_B$, $7.03293\mu_B$ et $7.03007\mu_B$ pour les composés $\text{Pb}_{30}\text{Gd}_2\text{X}_{32}$ (X=S, Se et Te) respectivement et un moment magnétique de spin total nul. Nous avons également porté sur le même tableau les valeurs des moments magnétiques de spin locaux et totaux pour la phase ferromagnétique de la configuration éloignée, qui restent des résultats prédictifs.

Tableau 3.2.6 : Énergies d'équilibre pour divers ordres magnétiques dans les deux configurations, proche et éloignée pour les composés $Pb_{30}Gd_2X_{32}$ ($X=S, Se, Te$). m_{Gd} et m_{Tot} sont les moments magnétiques de spin locaux et totaux.

		Ordre Magnétique	ΔE_{mag} (eV)	M_{Gd} (μ_B)	m_{Tot} (μ_B)
PbS: Gd	Proche	FM	0.0000	7.04978	14.00137
		AFM	-0.0021	7.05082	0.000
	Eloignée	FM	-0.0318	7.04412	14.01014
		AFM	-0.0330	7.05293	0.000
PbSe: Gd	Proche	FM	0.0000	7.03877	14.02307
		AFM	-0.0010	7.04036	0.000
	Eloignée	FM	-0,7155	7.03927	14.01088
		AFM	-0.8031	7.03293	0.000
PbTe: Gd	Proche	FM	0.000	7.02808	13.96532
		AFM	-0.0015	7.03078	0.000
	Eloignée	FM	-0.0556	7.03199	14.00431
		AFM	-0.0570	7.03007	0.000

Les densités de charge de valence totales et les densités de spin calculées par l'approximation GGA+ U +SO pour les trois composés dopés au gadolinium dans le plan (100) contenant les différents atomes sont représentées sur la **Figure 3.2.10**.

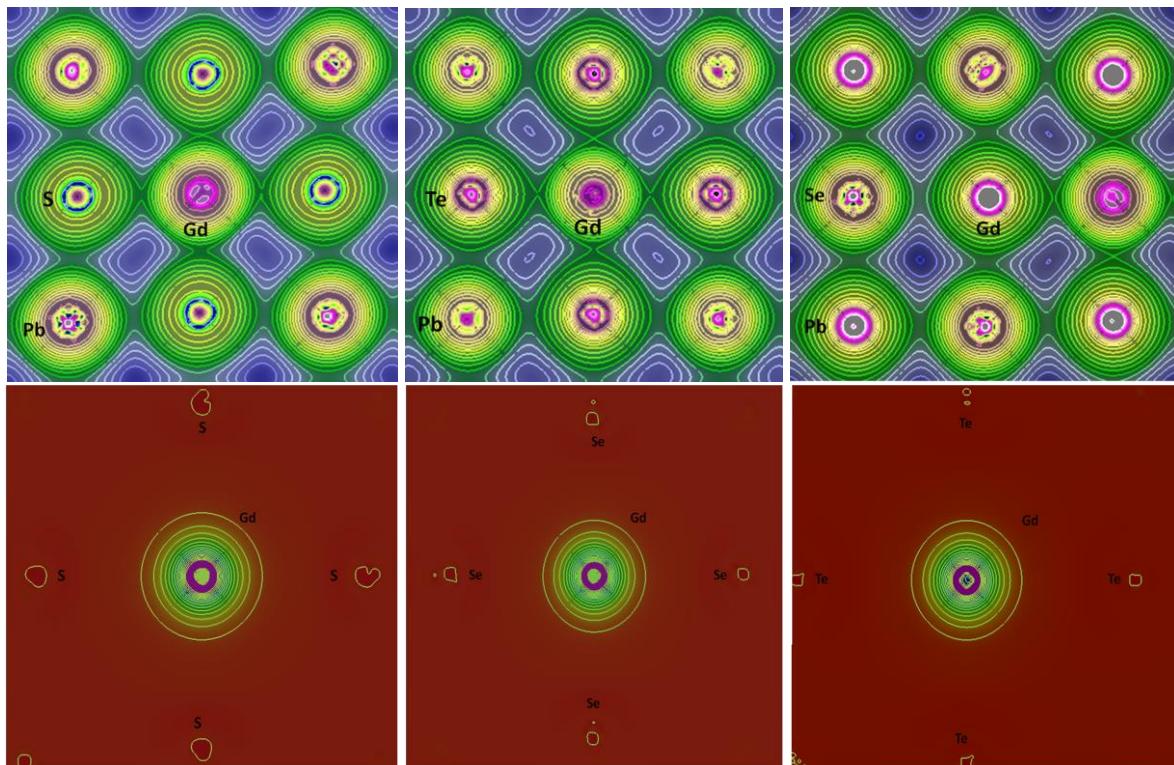


Figure 3.2.10 : Contour des densités de charge de valence et des densités de spin des PbX ($X=S, Se, Te$) dopés au Gd dans le plan (110) en utilisant l'approche PBE-GGA+ U +SO.

Le caractère covalent de la liaison est fort et l'accumulation de charge de liaison le long de la direction de liaison Pb/Gd–X (X= chalcogénides) est forte. Cette caractéristique est cohérente avec les graphiques PDOS, sur la **Figure 3.2.10**, montrant l'importance de l'hybridation Pb(Gd)-d et X-p, associée à la liaison Pb/Gd–X. Le caractère ionique prédominant est du au transfert de charge qui est gouverné par l'électronégativité des atomes constituant ces composé dopés au Gd.

La **Figure 3.2.10** montre aussi la densité de spin (la différence entre la densité électronique de spin-up et spin-down) dans le plan (110) contenant tous les atomes. La densité de spin des chalcogénides au voisinage de la densité de spin de l'atome Gd est de signe opposé. À partir de cette figure, il devient clair pourquoi les moments magnétiques des chalcogénides sont si petits et négatifs: ils résultent de la combinaison de densités de spin orbitales $3/4/5-p$ positives et négatives sur chaque atome de X (X=S, Se et Te) respectivement. Il est également clair que l'origine du magnétisme vient de l'élément Gd, car la densité de spin présente un moment magnétique de spin qui est principalement dû aux orbitales $4f$.

Les structures de bande et les densités d'états totales des composés PbX (X = S, Se et Te) dopés au Gd obtenues par l'approche GGA+ U pour $U_{\text{eff}} = 7$ eV, et en tenant compte des interactions spin orbite sont montrées sur les **Figures 3.2.11-3.2.13**. L'approche GGA+ U +SO montre un comportement conducteur pour les composés PbX dopés au Mn avec X=S, Se et Te. Les états $4f$ -Gd se situent profondément dans la bande de conduction sous l'effet du potentiel d'Hubbard. L'ion Gd^{3+} qui remplace l'atome Pb^{2+} n'a pas la même valence. Par conséquent, le dopage au Gd crée de porteurs de charge et le composé devient métallique. Les états au niveau de Fermi correspondent aux états $5d$ -Gd, p -Pb/X (X=S, Se, Te) en utilisant la méthode GGA+ U +SO.

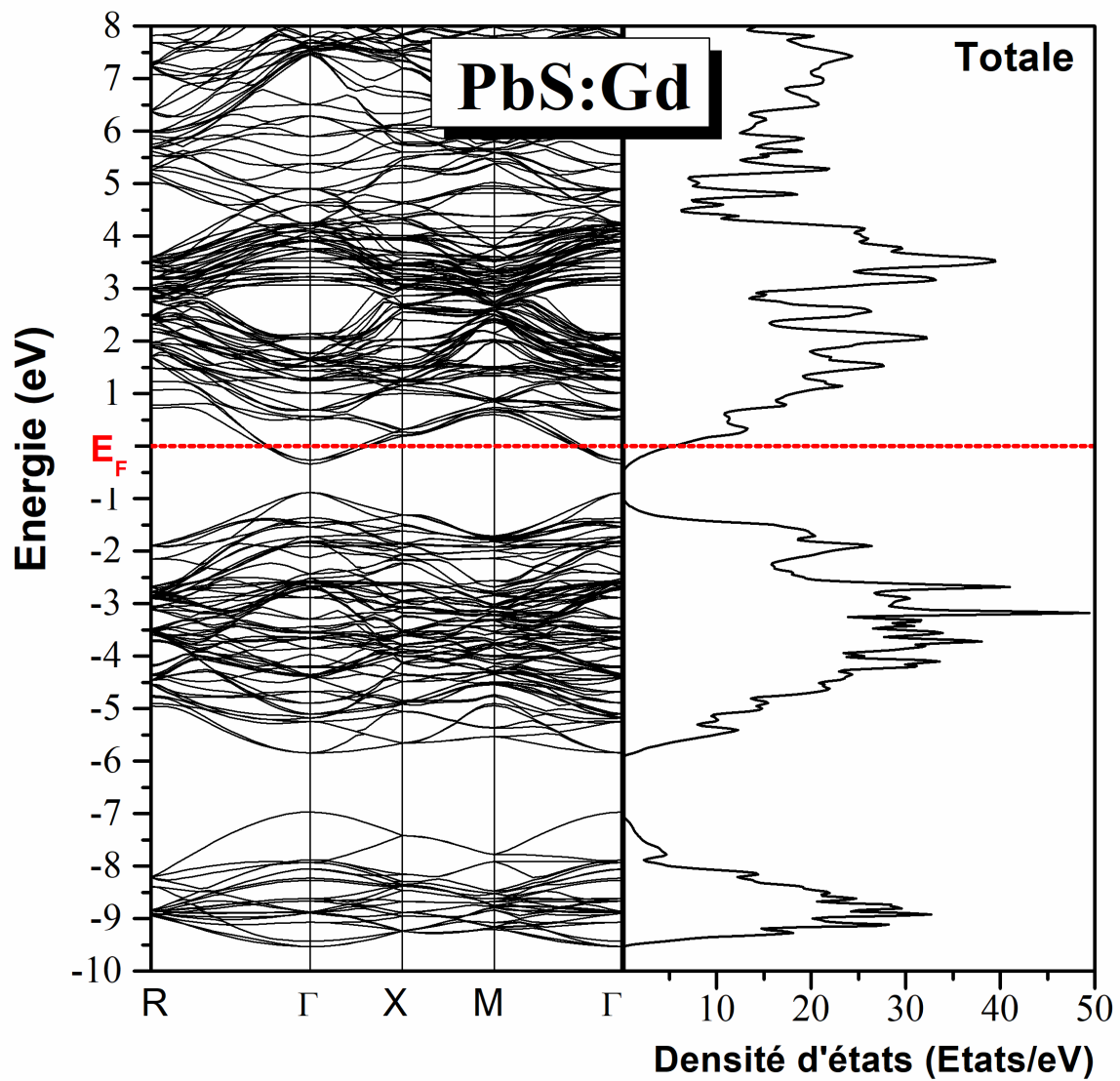


Figure 3.2.11 : Structure de bandes et densité d'états totale du composé PbS dopé au Gd obtenues par l'approche GGA+U+SO.

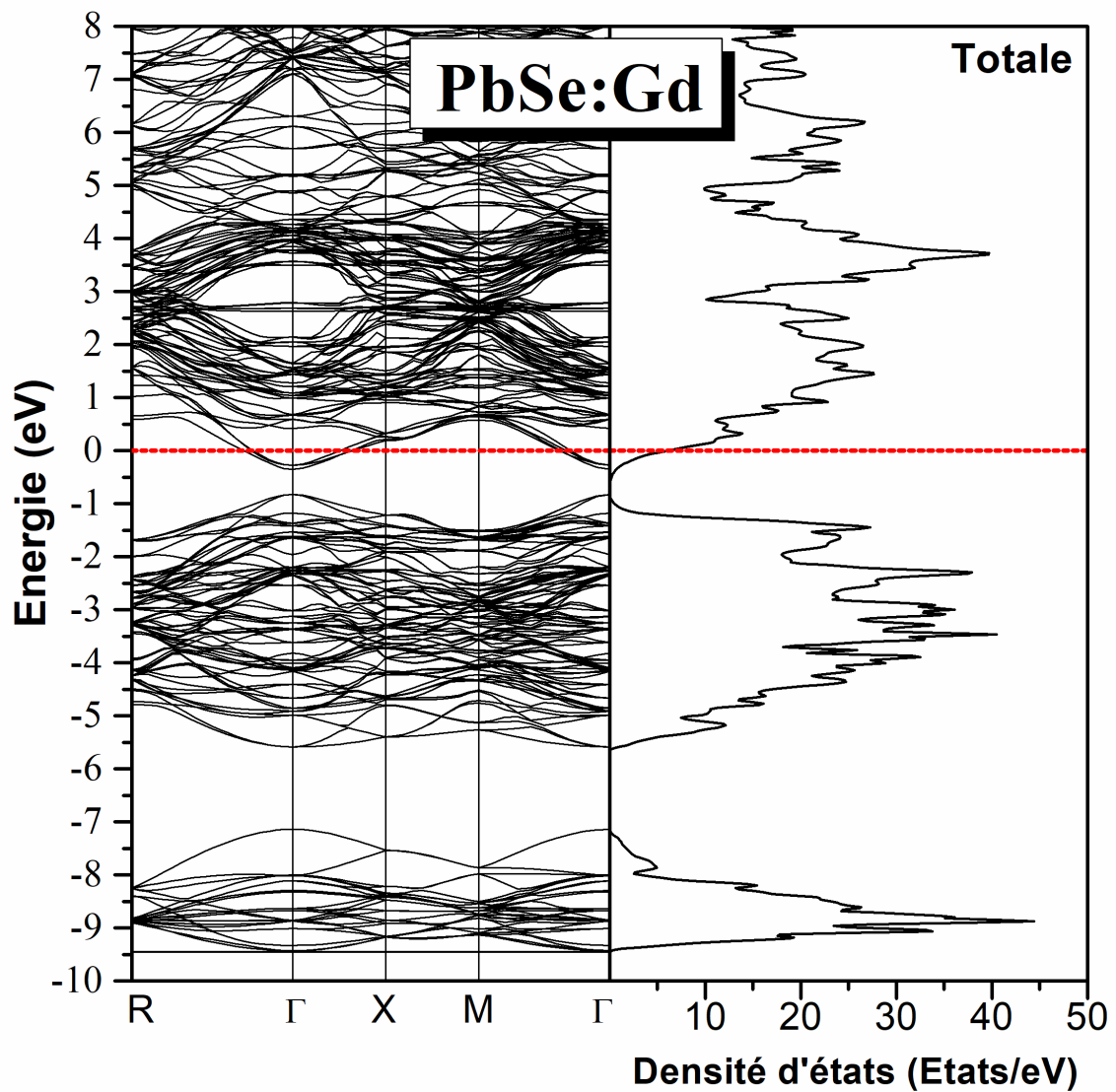


Figure 3.2.12 : Structure de bandes et densité d'états totale du composé PbSe dopé au Gd obtenues par l'approche GGA+U+SO.

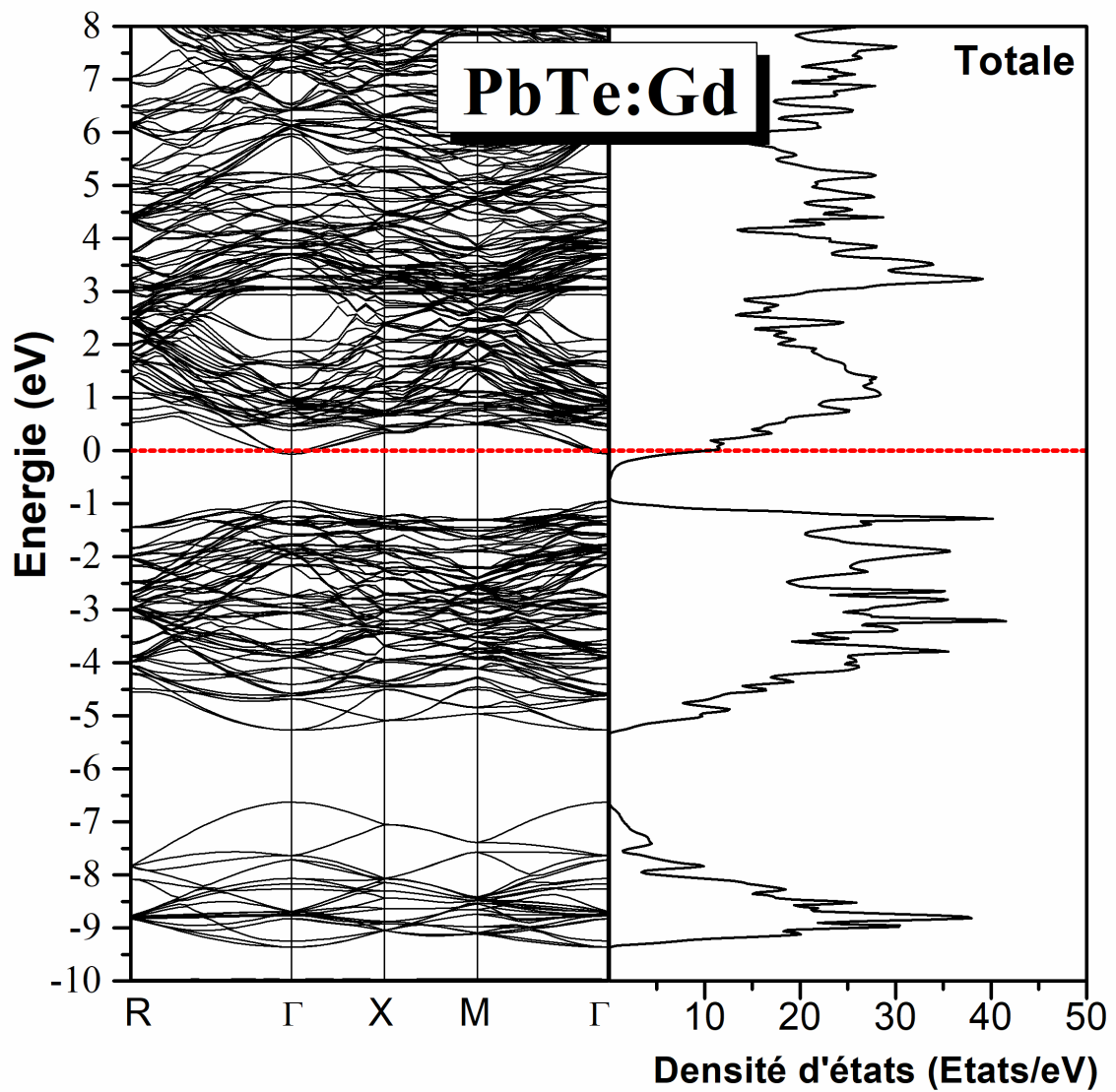


Figure 3.2.13 : Structure de bandes et densité d'états totale du composé PbTe dopé au Gd obtenues par l'approche GGA+U+SO.

Finalement, nous avons calculé la densité d'états partielles des composés PbX dopés au gadolinium pour définir le caractère de chaque région [voir les **Figures 3.2.14-3.2.16**]. A travers ces tracés, la bande profonde de valence est dominée par les états *s*-Pb. La seconde région, just au dessous de niveau de Fermi provient des états *s* et *p* de l'atome de plomb, les états *p* des chalcogénides et les états *d* de l'atome de terre rare (Gd). Le niveau de Fermi est occupé principalement par les états *p* du plomb avec une faible contribution des états *p* des chalcogénides et les états *d* du gadolinium. Cette distribution des états, qui resulte de l'effet du potentiel d'Hubbard et l'interaction spin orbite, permet la formation de différentes hybridations telles que l'hybridation Gd *d-p* X (X=S, Se, Te) et l'hybridation Pb *s-p* des chalcogénides. Le déplacement du niveau de Fermi dans la bande de conduction indique une transition semi-conducteur-métal dans ces composés dopés au Gd. Donc, les porteurs d'électrons qui résultent de la substitution des ions Gd dans les sites du plomb, conduisent à une conductivité (absence de gap d'énergie) dans la région de Fermi.

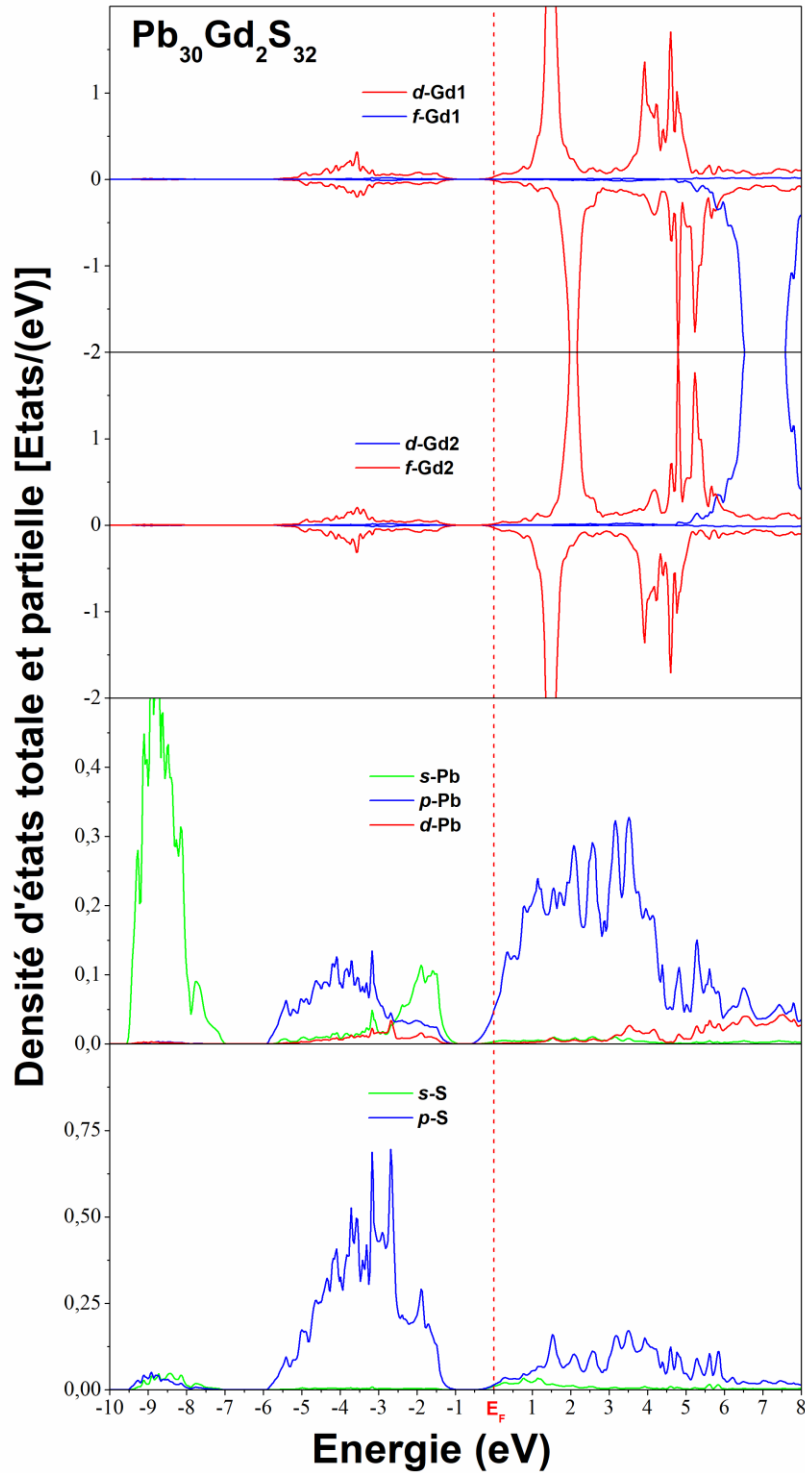


Figure 3.2.14 : Densité d'états partielle du composé PbS dopé au Gd obtenues par l'approche GGA+U+SO.

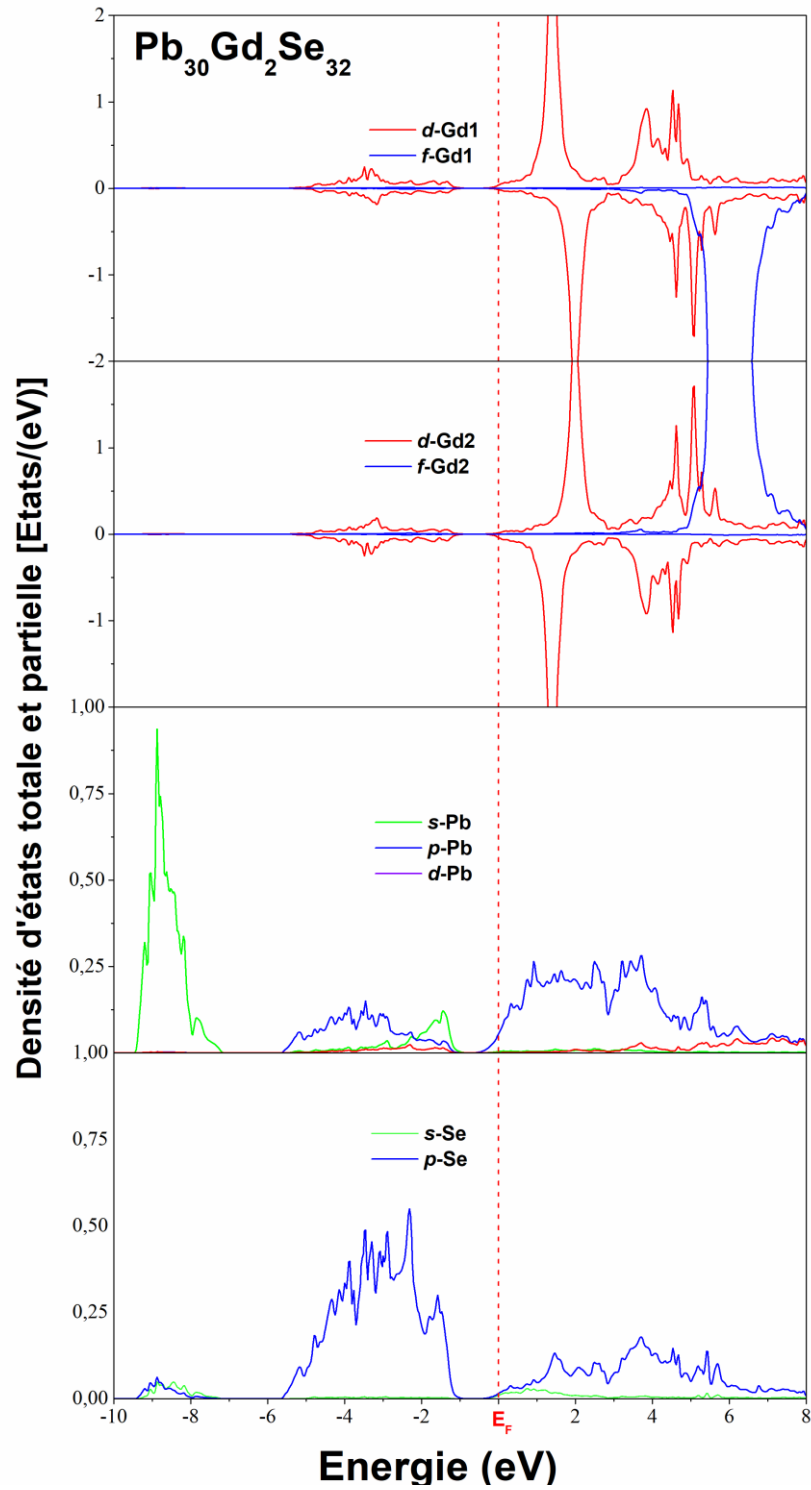


Figure 3.2.15 : Densité d'états partielle du composé PbSe dopé au Gd obtenues par l'approche GGA+U+SO .

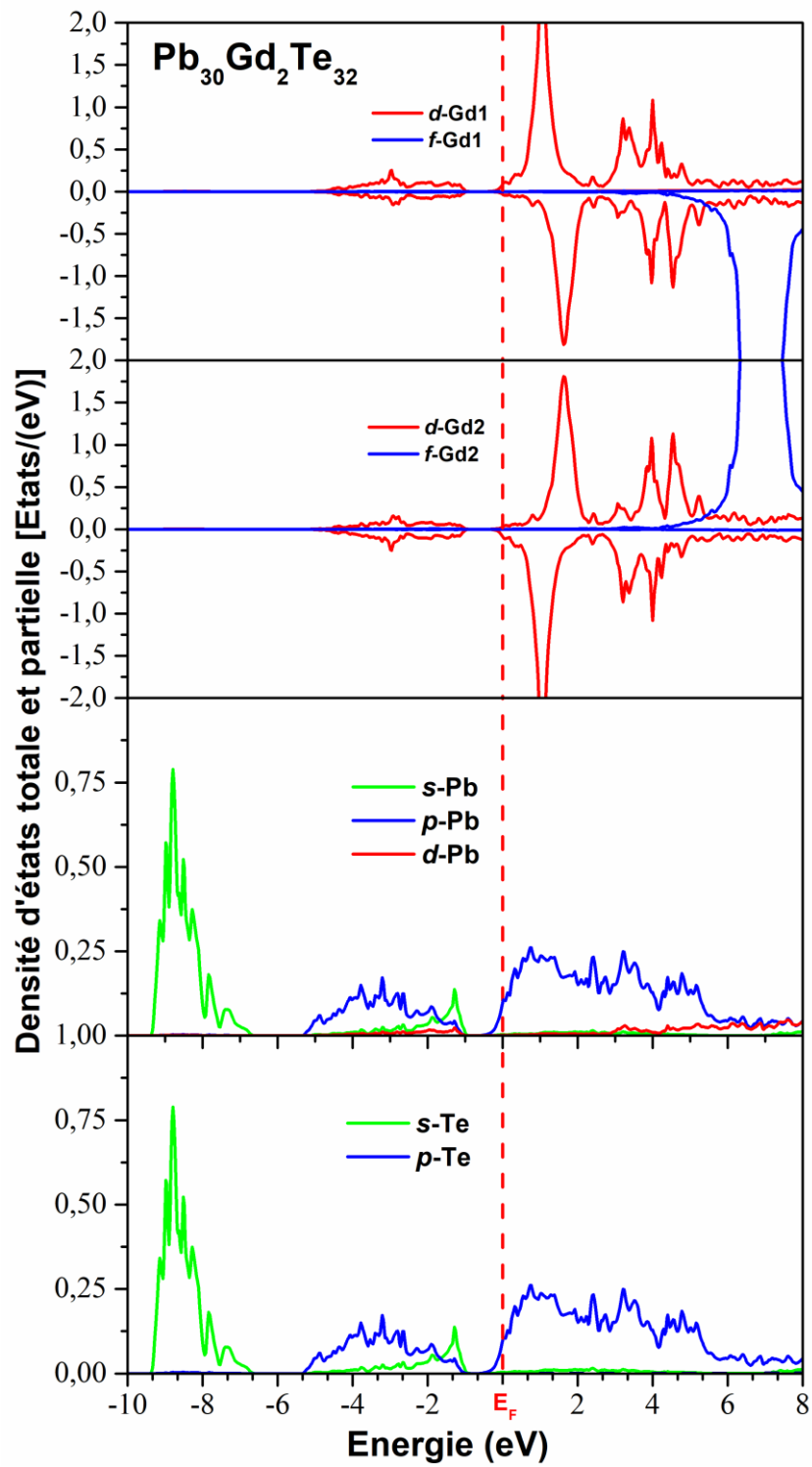


Figure 3.2.16 : Densité d'états partielle du composé PbTe dopé au Gd obtenues par l'approche GGA+U+

3.2.8. Conclusions

Dans cette deuxième partie de thèse de doctorat, nous avons utilisé la méthode FP-L/APW+*lo*, pour étudier et exploiter en premier lieu les propriétés physique (structurales électroniques et optiques) des semi-conducteurs IV-IV PbX (X= S, Se et Te), ensuite examiner l'effet du défaut substitutionnel par l'atome de terre rare dans ces matériaux. Pour une meilleur description de la structure électronique des composés dopés et non dopés, nous avons introduit deux paramètres importants via l'approche PBE-GGA : le potentiel d'Hubbard pour traiter les états 4*f* du gadolinium et le couplage spin orbite pour confiner les effets relativistes que présentent les atomes lourds.

Premièrement, nous avons calculé les propriétés de l'état fondamental des semi-conducteurs binaires. Les constantes de réseau d'équilibre et les modules de compressibilité, sont bien décrits par l'approximation de gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof PBE-GGA, et sont trouvés en excellent accord avec ceux de l'expérience et de la théorie.

Les propriétés électroniques calculées par l'approximation GGA des trois composés binaires sont très similaires. A partir des calculs de la densité de charge, on a observé un transfert de charge de l'atome du plomb vers les atomes de chalcogènes indiquant le caractère ionique prédominant. Une liaison covalente est formée entre l'atome de plomb et les chalcogénides. Les densités d'état partielles et totales et les structures de bandes des composés binaires PbX (X= S, Se et Te) présentent une grande ressemblance topologique. Ces trois matériaux sont des semi-conducteurs avec un gap d'énergie direct et étroits au point de haute symétrie L.

Les propriétés optiques de ces matériaux ont été également calculées à travers une étude qualitative de la fonction diélectrique. Les résultats sont trouvés en bon accord avec ceux des calculs de la structure de bande et de l'expérience. Ces résultats montrent l'importance fondamentale de la nature de la liaison chimique pour déterminer les propriétés physiques de ces matériaux. Cette étude est une partie des grands efforts théoriques pour explorer les différentes propriétés physiques des matériaux à base du plomb. Ces résultats seront d'une grande aide par la suite pour déchiffrer et comprendre la physique induite par le dopage substitutionnel dans les semi-conducteurs IV-IV.

Dans cette partie de thèse, les défauts substitutionnels sont pris en compte. Une super-cellule de 64 atomes est construite en multipliant les vecteurs de réseau a , b et c . Deux ions de Gd ont été substitués dans les sites des chalcogènes en formant deux configurations, proche (Near) et éloignée (Far).

Tout d'abord, nous avons refait les calculs de la structure électronique des composés purs dans une structure de 64 atomes pour pouvoir étudier et montrer l'effet du dopage à travers une comparaison détaillée entre ces deux super-cellules dopées et non dopées. Pour cela, nous avons présenté les densités de charges, les structures de bandes et les densités d'états totales et partielles des super-cellules pures $\text{Pb}_{32}\text{X}_{32}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ et Te) en utilisant l'approche PBE-GGA et en tenant compte du couplage spin orbite (SO). Les résultats obtenus sont très similaires à ceux de la maille élémentaire.

Après la substitution et la relaxation de supercellules dopées au Gd ($\text{Pb}_{30}\text{Gd}_2\text{X}_{32}$ avec $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ et Te), l'étude de stabilité magnétique montre que les matériaux favorisent l'ordre antiferromagnétique pour la configuration éloignée (Far) des deux atomes gadolinium. La structure de bande et la densité d'états des trois semi-conducteurs dopés au Gd présentent un caractère métallique. L'approche GGA+ U +SO montre un comportement conducteur pour les composés PbX dopé au Mn avec $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ et Te . Les états $4f$ -Gd se situent profondément dans la bande de conduction sous l'effet du potentiel d'Hubbard. On peut noter que Gd^{3+} qui remplace le Pb^{2+} agit comme un donneur (résonnant avec une bande de conduction). L'absence de données expérimentales et théoriques rend nos résultats prédictifs.

Références

- [1] G. Bauer and H. Pascher, in *Diluted Magnetic Semiconductors*, edited by M. Jain (World Scientific, Singapore, 1991).
- [2] See, e.g., *Semimagnetic Semiconductors and Diluted Magnetic Semiconductors*, edited by M. Averous and M. Balkanski (Plenum, New York, 1991); *Diluted Magnetic Semiconductors*, edited by J. K. Furdyna and J. Kossut, *Semiconductors and Semimetals Vol. 25* (Academic, New York, 1988); T. Dietl, in *Handbook on Semiconductors*, edited by T. S. Moss (North Holland, Amsterdam, 1994, Vol. **3b**, p. 1251).
- [3] B. Wiendlocha, *Phys. Rev. B* **97**, 205203 (2018).
- [4] C. M. Jaworski and J. P. Heremans, *Phys. Rev. B* **85**, 033204 (2012).
- [5] L. Xu, Y. Zheng and J-C. Zheng, *Phys. Rev. B* **82**, 195102 (2010).
- [6] K. Hoang, S. D. Mahanti and M. G. Kanatzidis, *Phys. Rev. B* **81**, 115106 (2010).
- [7] T. H. Hsieh, H. Lin, J. Liu, W. Duan, A. Bansil and L. Fu, *Nat. Commun.* **3**, 982 (2010).
- [8] E. P. Skipetrov, N. A. Chernova, L. A. Skipetrova, and E. I. Slyn'ko, *Mater. Sci. Eng., B*, **91-92**, 412 (2002).
- [9] I. I. Ivanchik, D. R. Khokhlov, A. V. Morozov, A. A. Terekhov, E. I. Slynko, V. I. Slynko, A. de Visser, and W. D. Dobrowolski, *Phys. Rev. B* **61**, R14889 (2000).
- [10] D. M. Zayachuk and O. A. Dobryanski, *Semiconductors* **32**, 1185 (1998).
- [11] D. M. Zayachuk, V. I. Kempnyk, W. Bednarski, and S. Waplak, *J. Magn. Magn. Mater.* **191**, 207 (1999).
- [12] X. Gratens, E. Ter Haar, V. Bindilatti, N. F. Oliveira, Jr., Y. Shapira, and Z. Golacki, *J. Magn. Magn. Mater.* **226-230**, 2036 (2001).
- [13] X. Gratens, V. Bindilatti, E. ter Haar, N. F. Oliveira, Y. Shapira, and Z. Golacki, *Physica B* **284-288**, 1519 (2000).
- [14] X. Gratens, V. Bindilatti, N. F. Oliveira, and Z. Golacki, *Physica B* **329-333**, 1245 (2003).
- [15] Y. Shapira and V. Bindilatti, *J. Appl. Phys.* **92**, 4155 (2002).
- [16] X. Gratens, V. Bindilatti, V. A. Chitta, and N. F. Oliveira, Jr. *Phys. Rev. B* **79**, 075207 (2009).
- [17] T. Story, C. H. W. Swüste, P. J. T. Eggenkamp, H. J. M. Swagten and W. J. M. de Jonge, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2802 (1986).
- [18] G. Bauer, H. Pascher and W. Zawadzki, *Sci. Technol.* **7**, 703 (1992).

- [19] J. R. Anderson, G. Kido, Y. Nishina, M. Górska, L. Kowalczyk and Z. Golacki, *Phys. Rev. B* **41**, 1014 (1990).
- [20] M. Górska and J. R. Anderson, *Phys. Rev. B* **38**, 9120 (1988).
- [21] R. L. Hota, G. S. Tripathi and J. N. Mohanty, *Phys. Rev. B* **47**, 9319 (1993).
- [22] R. L. Hota, G. S. Tripathi and P. K. Misra, *Appl. Phys.* **75**, 5737 (1994).
- [23] M. Górska, J. R. Anderson, J. L. Peng, Y. Oka, J. Y-Jen, I. Mogi, D. Ravot and Z. Golacki, *Phys. Rev. B* **55**, 4400 (1997).
- [24] R. C. Patnaik, R. K. Das, R. L. Hota and G. S. Tripathi, *J. Phys.* **57**, 795 (2001).
- [25] D. A. Pashkeev, Y. G. Selivanov, F. Felder and I. I. Zasavitskiy, *Semiconductors* **44**, 861 (2010).
- [26] M. L. Peres, V. A. Chitta, and Nei F. Oliveira, Jr. *Phys. Rev. B* **79**, 085309 (2009).
- [27] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *Wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Vienna, (2001).
- [28] E. Sjöstedt, L. Nordstrom and D. J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000).
- [29] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [30] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, B1133 (1965).
- [31] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [32] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **30**, 5390 (1944).
- [33] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Anderson, *Phys. Rev. B* **49**, 16223–16233 (1994).
- [34] E. A. Albanesi, C. M. I. Okoye, C. O. Rodriguez, E. L. Peltzer, Y. Blanca, and A. G. Petukhov, *Phys. Rev. B* **61**, 16589 (2000).
- [35] M. Lach-hab, D. Papaconstantopoulos, and M. J. Mehl, *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 833 (2002).
- [36] *Semiconductors: Group IV Elements, IV-IV and III-IV Compounds*, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. **41**, Pt. A, edited by O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz (SpringerVerlag, Berlin, 2005).
- [37] R. Dornhaus, G. Nimtz, and B. Schlicht, *Narrow-Gap Semiconductors* (Springer-Verlag, Berlin, 1985).
- [38] H. Ehrenreich and H. R. Philips, *Phys. Rev.* **128**, 1622 (1962).
- [39] E. Dalven, H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull, *Solid. State. Physics*, Eds. Academic, New York, **28**, 179 (1973).

- [40] M. L. Cohen and J. R. Chelikowsky, *Electronic Structure and Optical Properties of semiconductors*, second ed. Springer Series in Solids States Sciences, **75** Springer-Verlag, Berlin, (1989).
- [41] S. Wei and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **55**, 13605 (1997).
- [42] N. Suzuki, K. Sawai, and S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **77**, 1249 (1995).
- [43] M. Cardona and D. L. Greenaway, *Phys. Rev.* **133**, A1685 (1964).
- [44] A. Errebbahi, A. Almagoussi, S. Rochefeuille, R. Viennois, S. Charar and D. Ravot, *Materials Science and Engineering B* **81**, 194–197 (2001).
- [45] F. T. Hedgcock, P. C. Sullivan, and J. T. Grembowicz, *Can. J. Phys.* **64**, 1345 (1986).
- [46] P. Tripathi, S. K. Shadangi, S. S. Behera, R. L. Hota, S. K. Nayak and G. S. Tripathi, *Mater. Res. Express* **6**, 106104 (2019).

Intérêt des DMSs

Avec des propriétés de type semi-conducteur et ferromagnétique, le DMS nous aide à manipuler la charge et le spin de l'électron en même temps, et nous aide à innover de nouveaux dispositifs basés sur ce critère. La propriété de certains DMS de contrôler la concentration de porteurs dans la couche semi-conductrice et le couplage magnétique entre les couches magnétiques en réglant la température et la tension peuvent être utilisées pour produire de nouveaux dispositifs opto-magnétiques. Le DMS promet d'être largement utilisé à l'avenir. La diode électroluminescente à polarisation de spin [1] utilise la technique d'éjection de porteurs avec polarisation de spin dans un semi-conducteur non magnétique. Grâce à des études expérimentales et théoriques, une meilleure compréhension des DMS est obtenue et de futures recherches promettent de nouvelles applications de ces matériaux.

[1] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuser, and et *al.*, Nature **402**, 787 (1999).

Abstract

First part

We have investigated the magnetic properties of Mn-doped LiZnAs half Heusler compound using density functional simulations within the gradient generalized approximation (GGA) with the on-site Hubbard U_{eff} parameter (GGA+ U). A detailed study of the magnetism in the two compounds GaAs and LiZnAs doped Mn has been investigated. A supercell of 64 and 96 atoms have been built for the zinc blende and the half-Heusler compounds respectively. GGA+ U calculations predict that the ferromagnetic state in LiZnAs:Mn compound, with a magnetic moment of 3.51 μB per Manganese, is more appropriate in energy than the anti-ferromagnetic state. The topological similarity between GaAs and LiZnAs non-magnetic compounds is also confirmed in these Mn-doped systems. The band structures and densities of states show that the Mn doped half-Heusler LiZnAs has become a dilute magnetic semiconductor (DMS) with a direct gap of 0.43eV. The symmetry cubic and distances between the dopant pairs (Mn) are two key factors to predict the character and the magnetic order of Mn doped LiZnAs system.

Second part

In this part of the thesis, substitutional defects are taken into account. A 64 atom super cell is built by multiplying the lattice vectors a , b , c . Two Gd ions were substituted in the chalcogenide sites forming two configurations, Near and Far. After the substitution and relaxation of Gd-doped supercells ($\text{Pb}_{30}\text{Gd}_2\text{X}_{32}$ with $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ and Te), the magnetic stability study shows that materials favor the antiferromagnetic order for the distant configuration (Far) of the two gadolinium atoms. The band structure and density of states of the three Gd-doped semiconductors exhibit a metallic character. The GGA+ U + SO approach shows a conductive behavior for PbX compounds doped with Mn with $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ and Te . The 4f-Gd states lie deep in the conduction band under the influence of Hubbard potential. It can be noted that Gd^{3+} which replaces Pb^{2+} acts as a donor (resonating with a conduction band). The lack of experimental and theoretical data makes our results predictive.

Résumé

Première partie

Nous avons étudié les propriétés magnétiques du composé demi-Heusler LiZnAs dopé au Mn en utilisant des simulations fonctionnelles de densité via l'approximation du gradient généralisée (GGA) avec le paramètre Hubbard U_{eff} (GGA+ U). Une étude détaillée du magnétisme dans les deux composés GaAs et LiZnAs dopés Mn a été effectuée. Une supercellule de 64 et 96 atomes a été construite pour la structure zinc blende et les composés demi-Heusler respectivement. Les calculs GGA+ U prédisent que l'état ferromagnétique dans le composé LiZnAs: Mn, avec un moment magnétique de $3,51 \mu_B$ par manganèse, est plus approprié en énergie que l'état antiferromagnétique. La ressemblance topologique entre les composés non magnétiques GaAs et LiZnAs est également confirmée dans ces systèmes dopés au Mn. Les structures de bande et les densités d'états montrent que le demi-Heusler LiZnAs dopé au Mn devient un semi-conducteur magnétique dilué (DMS) avec un gap direct de 0,43 eV. La symétrie cubique et les distances entre les paires de dopants (Mn) sont deux facteurs clés pour prédire le caractère et l'ordre magnétique du système LiZnAs dopé au Mn.

Deuxième partie

Dans cette partie de thèse, les défauts substitutionnels sont pris en compte. Une super-cellule de 64 atomes est construite en multipliant les vecteurs de réseau a , b , c . Deux ions de Gd ont été substitués dans les sites des chalcogénides en formant deux configurations, proche (Near) et éloignée (Far). Après la substitution et la relaxation de supercellules dopées au Gd ($\text{Pb}_{30}\text{Gd}_2\text{X}_{32}$ avec $X = \text{S}, \text{Se}$ et Te), l'étude de la stabilité magnétique montre que les matériaux favorisent l'ordre antiferromagnétique pour la configuration éloignée (Far) des deux atomes gadolinium. La structure de bande et la densité d'états des trois semi-conducteurs dopés au Gd présentent un caractère métallique. L'approche GGA+ U +SO montre un comportement conducteur pour les composés PbX dopé au Mn avec $X = \text{S}, \text{Se}$ et Te . Les états $4f$ -Gd se situent profondément dans la bande de conduction sous l'effet du potentiel d'Hubbard. On peut noter que Gd^{3+} qui remplace le Pb^{2+} agit comme un donneur (résonnant avec une bande de conduction). L'absence de données expérimentales et théoriques rend nos résultats prédictifs.

ملخص

الجزء الاول

لقد درسنا الخصائص المغناطيسية لمركب LiZnAs نصف أوسليير مع إدماج ذرة Mn باستخدام المحاكاة الوظيفية للكثافة ضمن التقريب (GGA) مع إضافة معامل هوبارد (GGA+U). دراسة مفصلة للمغناطيسية في المركبين GaAs و LiZnAs مع إدماج ذرة Mn . تم بناء خلية خارقة من 64 و 96 ذرة لمزيج الزنك ومركبات نصف Heusler على التوالي. تتنبأ حسابات GGA+U بأن الحالة المغناطيسية في مركب Mn:LiZnAs ، مع عزم مغناطيسي قدره $3.51 \mu_B$ لكل منجنيز، هو أكثر ملاءمة في الطاقة من الحالة المضادة للمغناطيسية AFM . تم تأكيد التشابه الطوبولوجي بين المركبات غير المغناطيسية GaAs و LiZnAs أيضاً في هذه الأنظمة مع إدماج ذرة Mn . تُظهر هيكل النطاق والكثافة للحالات أن نصف أوسليير LiZnAs مع إدماج ذرة Mn أصبح شبه موصل مغناطيسي مخفف (DMS) بفجوة مباشرة تبلغ 0.43 eV. التماثل المكعب والمسافات بين الزوج Mn هما عاملان رئيسيان للتنبؤ بالطابع والنظام المغناطيسي لنظام LiZnAs مع إدماج ذرة Mn.

الجزء الثاني

في هذا الجزء من الأطروحة ، يتم أخذ عيوب الاستبدال في الاعتبار . يتم بناء خلية عملاقة ذات 64 ذرة بضرب أشعة الشبكة a ، b ، c. تم استبدال اثنين من أيونات Gd في مواقع الكالوجينيد لتشكيل تكوينين ، قريب وبعيد. بعد استبدال واسترخاء الخلايا الفائقة $Pb_{30}Gd_2X_{32}$ (X= S, Se, Te) ، تُظهر دراسة الثبات المغناطيسي أن المواد تفضل الترتيب المغناطيسي المضاد للتكوين البعيد (Far) لذرات الجادولينيوم. تُظهر بنية النطاق وكثافة حالات أشباه الموصلات الثلاثة مع إدماج ذرة Gd طابع معدني. يُظهر نهج GGA+U+SO سلوكاً موصلاً لمركبات PbX مع إدماج ذرة Gd (X= S, Se, Te). تقع حالات f-Gd في عمق نطاق التوصيل تحت تأثير إمكانات هوبارد. يمكن ملاحظة أن Gd^{3+} الذي يحل محل Pb^{2+} يعمل كمانح (يتردد صداها مع نطاق توصيل). إن نقص البيانات التجريبية والنظرية يجعل نتائجنا تنبؤية.