

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

Thèse de Doctorat

Présentée par

Mlle MEDINA Souad

Spécialité: Physique

Option: Sciences des Matériaux

Intitulé

**Étude par la technique DFT+U de la structure
électronique et magnétique des chalcogénures
quaternaires de type $\text{CuFe}_2\text{-III-VI}_4$**

Soutenu le.....2015 devant le jury composé de :

Président : SEBANE Mokhtar Professeur, U. SBA

Examineurs: RUTERANA Pierre DR, CNRS, Caen (France)
CHEN Jun Professeur, U. de Caen (France)
FERHAT Mohammed Professeur, USTO
ABBAR Boucif Professeur, U. SBA

Encadreur : BOUHAFS Bachir Professeur, U. SBA

Année universitaire 2014-2015

Sommaire

LISTE DES FIGURES	iii
LISTE DES TABLEAUX	vi
INTRODUCTION GENERALE	01
CHAPITRE I:Spintronique-etat de l'art	07
I.1 Introduction a la spintronique	07
I.2 Fondement de la spintronique	09
I.3 Les semi-conducteurs magnétiques	10
I.3.1 Les alliages CMS	11
I.3.2 Les alliages DMS	12
I.4 La demi-métallicité	13
I.5 Application des matériaux demi-métalliques	14
I.6 Le magnétisme dans la matière	16
I.6.1 Rappel du magnétisme	16
I.6.2 États magnétiques de la matière	17
I.6.3 Propriétés des matériaux magnétiques	22
I.6.4 Les interactions magnétiques	23
I.6.4.1 Les interactions magnétiques dipolaires	23
I.6.4.2 Interactions d'échanges entre ions magnétiques	23
I.7 Champ cristallin	26
I.8 Conclusion	29
I.9 Références	30
CHAPITRE II : Etude bibliographique des matériaux étudiés	32
II.1 Introduction	33
II.2 La structure à empilement tétraédrique	33
II.3 Structure de composés ternaires I-III-VI ₂	34
II.4 Importance des composés chalcopyrites ternaires	35
II.5 Généralités sur les chalcogénures quaternaires I-II ₂ -III-VI ₄	36
II.6 Les chalcogénures quaternaires de type Cu-Fe ₂ -III-Se ₄	39
II.7 Références	41
Chapitre III : Méthodologie	43
III.1 Problème à plusieurs corps	44
III.2 Approximation de Born-Oppenheimer	45
III.3 Approximation du champ auto-cohérent	46
III.3.1 Approximation d' Hartree	46

III.3.2	Approximation d' Hartree-Fock	47
III.4	La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	48
III.4.1	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	49
III.4.2	Principe de Kohn-Sham	50
III.4.3	Traitement de l'échange et de la corrélation	55
III.4.3.1	Approximation de la Densité Locale (LDA)	55
III.4.3.2.	Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	57
III.4.3.3	Approximations LSDA et GGA avec polarisation de spin	57
III.4.3.4.	La méthode DFT+ <i>U</i>	58
III.5	Implémentation pratique de la DFT	60
III.5.1	Les principaux choix d'implémentation	61
III.5.2	Potentiel périodique et théorème de Bloch	62
III.5.3	Maillage de l'espace réciproque	63
III.6	Résolution des équations de Kohn-Sham	64
III.6.1	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	65
III.6.2	Rôles des énergies de linéarisation (E_l)	69
III.6.3	Construction des fonctions radiales	69
III.6.4	Détermination des potentiels	70
III.6.5	Amélioration de la méthode FP-LAPW	74
III.7	Le code WIEN2K	77
III.8	Conclusion	80
III.9	Références	81

CHAPITRE IV : Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux

	CuFe₂IIISe₄ (III=Al, Ga et In)	84
IV.1	Introduction	85
IV.2	Détails de la procédure de calculs	85
IV.3	Analyse structurale	87
IV.3.1	Introduction	87
IV.3.2	Résultats d'analyse structurale	91
IV.4	Propriétés électroniques et magnétiques	95
IV.4.1	Propriétés électroniques et magnétiques de la structure stannite	95
IV.4.1.1	Propriétés électroniques de la structure stannite	95
IV.4.1.2	Propriétés magnétiques de la structure stannite	109
IV.4.2	Propriétés électroniques et magnétiques de la structure kesterite	110
IV.4.2.1	Propriétés électroniques de la structure kesterite	110
IV.4.2.2	Propriétés magnétiques de la structure kesterite	122
IV.5	Conclusion	123
IV.6	Références	124

	CONCLUSION GENERALE	125
--	----------------------------	------------

Liste des figures

I.1 : Principe de fonctionnement d'une vanne de spin utilisant l'effet GMR	08
I.2 : (a) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques, (b) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique (CMS) et (c) Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire d'après H. Ohno [8].	12
I.3 : Représentation schématique de la densité d'états d'un demi métal comparée à celle d'un métal et d'un semi-conducteur.	14
I.4 : Progression de la densité de stockage sur disque dur.	15
I.5 : Schéma d'une mémoire magnétique de type MRAM. Chaque élément de mémoire est lu à l'aide d'un transistor. L'écriture est réalisée par l'application d'un courant dans la piste correspondante [29].	16
I.6 : (a) Variations sous champ magnétique de l'aimantation. (b) variation thermique de la susceptibilité magnétique d'une substance diamagnétique.	18
I.7 : Paramagnétisme : (a) paramagnétisme des atomes libres, (b) variation de l'aimantation en fonction du champ, (c) variation thermique de l'inverse de la susceptibilité.	19
I.8 : Ferromagnétisme : (a) Réseau de spins, (b) Variation sous champ de l'aimantation ($T_c < T_2 < T_3$), (c) Variation thermique de $1/\chi$, (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.	20
I.9 : Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins, (b) variation de l'aimantation $M(H)$, (c) variation de l'inverse de la susceptibilité $1/\chi$ en fonction de la température.	21
I.10 : Ferrimagnétisme (a) Réseau de spins, (b) Variation sous champ de l'aimantation, (c) Variation thermique de $1/\chi$, (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.	21
I.11 : Schéma des densités d'états électroniques pour un métal non ferromagnétique à gauche (Cu) et ferromagnétique à droite (Co).	22
I.12 : Illustration schématique des interactions d'échange. a) échange direct, b) super échange, par l'intermédiaire d'électrons d'ions non magnétiques. c) échange indirect par l'intermédiaire des porteurs de charge itinérants [34].	23
I.13 : Interaction de super-échange entre deux orbitales d des ions de métal de transition M1 et M2 via l'orbitale p de l'oxygène.	24
I.14 : Configurations possibles de M1 et M2.	25
I.15 : Représentation des cinq orbitales d des éléments de transition.	28
I.16 : Influence du champ cristallin sur les niveaux d'énergie des orbitales d , (a) Levée de dégénérescence des orbitales $3d$ en champ octaédrique, (b) Levée de dégénérescence des orbitales $3d$ en champ tétraédrique.	29
II.1 : La dérivation de la structure chalcopyrite à partir de la structure diamant d'après [15].	35
II.2 : Diagramme de substitution cationique avec les structures correspondantes à partir des binaires (II-VI) zinc blende.	38
II.3: La structure cristalline de $\text{Cu-II}_2\text{-III-Se}_4$ en (a) Kesterite (KS) et (b) Stannite (ST) (Bleu: groupe I, mauve: groupe III, bleu clair (cyan): groupe II et le jaune pour groupe VI) [26].	38
III.1 : Représentation schématique de l'approche de Kohn-Sham (a) Système réel constitué	51

de plusieurs électrons en interaction mutuelle; (b) : système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel se déplaçant dans un potentiel effectif (Réf. [56]).

III.2 : Schéma de résolution auto-cohérente du système des équations de Kohn-Sham.	54
III.3 : Partition de l'espace selon la méthode APW : Zone I « sphère Muffin-Tin » et zone II « région interstitielle ».	68
III.4 : Solution de l'équation de poisson en utilisant l'approche de la pseudo-charge.	71
III.5 : Organigramme de calcul du potentiel d'échange et de corrélation.	73
III.6 : Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.	75
III.7 : Structure du programme WIEN2K.	79
IV.1 : Représentation schématique de la structure stannite de $\text{CuFe}_2\text{IIISe}_4$.	89
IV.2 : Représentation schématique de la structure kesterite de $\text{CuFe}_2\text{IIISe}_4$.	90
IV.3 : La variation d'énergie totale en fonction du volume pour la structure stannite : (a) $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$, (b) $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ et (c) $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ pour les deux phases.	92
IV.4 : La variation d'énergie totale en fonction du volume pour la structure kesterite : (a) $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$, (b) $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ et (c) $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ pour les deux phases NM et FM.	94
IV.5 : La structure de bande du $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$ pour les spins majoritaires et les spins minoritaires en utilisant l'approche LSDA.	97
IV.6 : La structure de bande du $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$ pour les spins majoritaires et les spins minoritaires en utilisant l'approche LSDA+ U .	97
IV.7 : La structure de bande du $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ pour les spins majoritaires et les spins minoritaires en utilisant l'approche LSDA.	98
IV.8 : La structure de bande du $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ pour les spins majoritaires et les spins minoritaires en utilisant l'approche LSDA+ U .	98
IV.9 : La structure de bande du $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ pour les spins majoritaires et les spins minoritaires en utilisant l'approche LSDA.	99
IV.10 : La structure de bande du $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ pour les spins majoritaires et les spins minoritaires en utilisant l'approche LSDA.	99
IV.11 : Densité d'état partielle et totale de $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$ en utilisant LSDA et LSDA+ U .	101
IV.12 : Densité d'état totale et partielle de $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ en utilisant LSDA et LSDA+ U .	102
IV.13 : Densité d'état totale et partielle de $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ en utilisant LSDA et LSDA+ U .	103
IV.14 : La comparaison entre les densités d'état obtenues par LSDA et LSDA+ U .	104
IV.15 : Densité d'état partielle des sous couches e(a) et t_2 (b) de Fe-3d dans le composé $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$ en utilisant LSDA+ U .	106
IV.16 : Densité d'état partielle des sous couches e(a) et t_2 (b) de Fe-3d dans le composé $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ en utilisant LSDA+ U .	107
IV.17 : Densité d'états partielles des sous couches e(a) et t_2 (b) de Fe-3d dans le composé $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ en utilisant LSDA+ U .	108
IV.18 : La structure de bande de $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$ en symétrie kesterite pour les spins majoritaires et les spins minoritaires en utilisant l'approche LSDA.	111
IV.19 : La structure de bande de $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$ en symétrie kesterite pour les spins majoritaires et les spins minoritaires en utilisant l'approche LSDA+ U .	111
IV.20 : La structure de bande de $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ en symétrie kesterite pour les spins majoritaires et les spins minoritaires en utilisant l'approche LSDA.	112

IV.21 : La structure de bande de $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ en symétrie kesterite pour les spins majoritaires et les spins minoritaires en utilisant l'approche $\text{LSDA}+U$.	112
IV.22 : La structure de bande de $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ en symétrie kesterite pour les spins majoritaires et les spins minoritaires en utilisant l'approche LSDA .	113
IV.23: La structure de bande de $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ en symétrie kesterite pour les spins majoritaires et les spins minoritaires en utilisant l'approche $\text{LSDA}+U$.	113
IV.24 : Densité d'état totale et partielle de $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$ en utilisant LSDA et $\text{LSDA}+U$.	116
IV.25 : Densité d'état totale et partielle de $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ en utilisant LSDA et $\text{LSDA}+U$.	117
IV.26 : Densité d'état totale et partielle de $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ en utilisant LSDA et $\text{LSDA}+U$.	118
IV.27 : Densité d'états partielles des sous couches $e(a)$ et $t_2(b)$ de Fe-3d dans le composé $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$ en utilisant $\text{LSDA}+U$.	119
IV.28 : Densité d'états partielles des sous couches $e(a)$ et $t_2(b)$ de Fe-3d dans le composé $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ en utilisant $\text{LSDA}+U$.	120
IV.29 : Densité d'états partielles des sous couches $e(a)$ et $t_2(b)$ de Fe-3d dans le composé $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ en utilisant $\text{LSDA}+U$.	121

Liste des tableaux

II.1 : Position Wyckoff des atomes dans la structure stannite de groupe d'espace $I\bar{4}2m$ du matériau $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ [32].	40
II.2 : Paramètres de la cellule unité des composés $\text{CuFe}_2\text{IIISe}_4$ comparés a ceux de CuIIISe_2 et CuFeIIISe_3 .	40
IV.1 : Les rayons muffin-tin R_{MT} correspondants a chaque type d'atome de nos composés.	87
IV.2: Les paramètres du réseau a et c , le module de compressibilité B et la première dérivée du module de compressibilité B' , le volume et les paramètres internes pour les composés $\text{CuFe}_2\text{IIISe}_4$ en structure stannite (III= Al, Ga et In) dans les phases non-magnétique (NM) LDA et ferromagnétique (FM) LSDA et LSDA+ U .	93
IV.3: Les paramètres du réseau a et c , le module de compressibilité B et la première dérivée du module de compressibilité B' , le volume et les paramètres internes pour les composés $\text{CuFe}_2\text{IIISe}_4$ en structure kesterite (III= Al, Ga et In) dans les phases non-magnétique (NM) LDA et ferromagnétique (FM) LSDA et LSDA+ U .	95
IV.4 : Les moments magnétiques des matériaux chalcogénures $\text{CuFe}_2\text{IIISe}_4$ (III=Al, Ga, In) en structure stannite.	110
IV.5 : Les moments magnétiques des matériaux chalcogénures $\text{CuFe}_2\text{IIISe}_4$ (III=Al, Ga, In) en structure kesterite.	122

Introduction générale

Introduction générale

Pendant la définition du présent projet de recherche, un sujet a été focalisé : l'étude des propriétés des composés chalcopyrites potentiellement intéressantes pour le domaine d'optique non linéaire et la photovoltaïque [1-3], une nouvelle problématique nous a poussés à orienter notre réflexion pour contribuer à la prédiction de nouveaux matériaux présentant une extension des matériaux chalcopyrite désignés pour les applications spintroniques vu l'intérêt qu'a présenté ce nouveau domaine de la physique.

Au cours des 20 dernières années, Les phénomènes de transport reliés au spin dans les structures magnétiques ont suscité un intérêt considérable en recherche. Ceci est dû principalement à la mise en évidence de la magnétorésistance géante (GMR : Giant Magneto Resistance) par Albert Fert et Peter Grünberg en 1988 [4,5] qui a incité la création d'un nouveau domaine scientifique intéressant autant l'industrie que la recherche fondamentale : l'électronique de spin, appelée spintronique. Une discipline récente de la physique, propose de nouveaux concepts de composants électroniques. A la frontière entre le magnétisme et l'électronique, elle cherche à tirer partie du degré de liberté supplémentaire à l'effet de charge qu'apporte le contrôle du spin de l'électron [6-8].

L'évolution rapide de la GMR a ensuite permis à un autre type de composant magnéto-résistif de voir le jour : une jonction tunnel dépendante du spin. L'effet mis en jeu est appelé magnétorésistance tunnel (TMR) qui a générée à son tour des fonctionnalités inédites. La GMR et la TMR sont des phénomènes qui se basent sur la variation de la résistance de la multicouche sous l'influence d'un champ magnétique extérieur. La spintronique est maintenant plus qu'une technologie émergente puisque ses premières applications sont déjà sur le marché. Les dispositifs les plus connus à ce jour sont sans doute les têtes de lecture des disques durs modernes ainsi que les mémoires magnétiques non volatiles à accès aléatoire (MRAM : Magnetic Random Access Memory), dont le principe repose sur le phénomène de la magnétorésistance GMR et ou TMR dans les multicouches [4, 5,9]. La sensibilité accrue des têtes de lecture utilisant l'effet magnéto-résistif a permis de détecter des bits de plus petite taille et par conséquent d'augmenter considérablement les densités de l'enregistrement magnétique des disques durs, les capacités de stockage ont évoluées de quelques Giga-octets en 1990 à 1 Téraoctet pour les disques durs actuels. En 2006, les premières générations de mémoires magnétiques non volatiles MRAM ont été industrialisées par Freescale, avec une capacité de stockage de 4 Mo, puis de 16 Mo en 2010.

Sans doute la spintronique est une avancée de l'électronique classique des semi-conducteurs basée sur la charge d'électron et combinée aux propriétés magnétiques de spin. La spintronique s'attache à développer une électronique où l'information est encodée non plus sous forme de charges électriques mais sous forme de spins. Ce domaine suscite un effort de recherche très important du fait des limitations de la technologie du silicium [10-12]

Par ailleurs, l'encodage des informations sous forme de spins pourrait présenter de nombreux avantages. Les spins peuvent aisément être manipulés par un champ magnétique extérieur, cette propriété étant déjà mise à profit dans les dispositifs mémoire. Le couplage spin-

orbite permet également de manipuler les spins sous l'effet d'un simple champ électrique. Un dispositif spintronique devrait idéalement pouvoir permettre de lire, écrire et stocker l'information simultanément au même endroit, augmentant ainsi la rapidité des étapes logiques. De plus, les énergies engagées dans la dynamique de spin sont inférieures de plusieurs ordres de grandeur à celles engagées dans la manipulation de charges électriques, la consommation électrique de ces dispositifs devrait donc être nettement réduite. La littérature prévoit également des densités d'intégration sur puces accrues par rapport aux dispositifs classiques à base de semi-conducteur.

Cependant, le développement de ce domaine rencontre des contraintes [10, 11,13] qui limitent son intégration dans l'électronique actuelle. Ces contraintes résident dans la difficulté d'injecter efficacement des spins polarisés de l'électrode ferromagnétique métallique vers le semi-conducteur, en raison de différence de conductivité des deux matériaux. Pour s'affranchir à cette problématique d'interface métal ferromagnétique-semi-conducteur [10,13], l'idée été de remplacer le métal ferromagnétique par un semiconducteur magnétique dilué(DMS) dont une proportion des atomes du semi-conducteur est remplacée par des atomes magnétiques. Ceux-ci peuvent être ordonné périodiquement, comme dans les chalcogénures d'euporium ou de chrome ou dans les manganites, mais également être disposés aléatoirement dans le réseau cristallographique. Ceci est notamment le cas des semi-conducteurs classiques II-VI, IV et III-V. On compte notamment les demi métaux «HM : half-metals », dont la structure de bande est de comportement semi-conducteur pour une polarité de spin et métallique pour l'autre polarité de spin, le courant résultant présente avantageusement une polarisation de spin complète. Puisqu'il est isolant dans une des deux directions de spin, une structure tunnel ou GMR à base d'un tel matériau devrait avoir une résistance infinie dans le cas défavorable au transport. Ces caractéristiques les sélectionnent comme de bons candidats pour être utilisés comme des matériaux d'électrodes dans des vanes de spin ou des jonctions tunnel aux propriétés de magnéto-transport. Les demi-métaux ont donc suscité beaucoup d'intérêt en électronique de spin. Le premier matériau pour lequel un comportement demi-métallique fut prédit est le demi-Heusler NiMnSb [14] et les capteurs magnétiques (senseurs de position ou potentiomètres sans contact) correspondants aux premiers dispositifs spintroniques fonctionnant à température ambiante réalisés à base d'un demi métal ferromagnétique $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($T_C \leq 360$ K) [15].

Ce travail de thèse s'inscrit dans ce contexte et cible les matériaux chalcogénures quaternaires de formule chimique I-II₂-III-VI₄. D'après de nombreux travaux [16-20], le dopage des semi conducteurs ternaires de structure chalcopyrite par les atomes de transitions notamment le manganèse (Mn) leurs confèrent les propriétés des matériaux ferromagnétiques (antiferromagnétiques) toute en conservant le caractère semi-conducteur.

Les chalcopyrites de formule chimique I-III-IV₂ sont des semi conducteurs de très grand intérêt technologique, on les trouve comme émetteurs dans le domaine du visible, l'infrarouge, les détecteurs et l'optique non linéaire. Ces matériaux I-III-IV₂ présentent une matrice intéressante pour la génération des nouveaux matériaux destinés pour les applications spintroniques [16, 21-25].

Les méthodes numériques employées dans ce travail sont issues principalement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui s'appuie sur les lois de la mécanique quantique. Cette théorie a montrée sa capacité pour le traitement des problèmes à N corps en matière condensée et a permis de générer des procédures de résolution numérique puissantes. Afin d'explorer la demi métalllicité dans les nouveaux systèmes $\text{CuFe}_2\text{IIISe}_4$ ou $\text{III} = \text{Al, Ga, In}$, nous présentons une investigation théorique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité de ces composés dans la structure stannite et kesterite. Ce manuscrit se concentre sur les aspects structuraux, électroniques et magnétiques de cette nouvelle classe des matériaux notamment l'importance des effets de corrélations sur les propriétés physiques. Il s'articule autour de quatre chapitres.

Le premier chapitre est dédié à l'état de l'art de la spintronique, dressera la naissance, les fondements théoriques et les grandeurs pertinentes pour l'étude de ce domaine de l'électronique. Les matériaux demi-métalliques et leurs applications sont également évoqués. Il introduira les matériaux magnétiques et les différentes interactions mises en jeu.

Le deuxième chapitre présentera une brève étude bibliographique des matériaux chalcogénures quaternaires de formule $\text{CuFe}_2\text{IIISe}_4$ ($\text{III} = \text{Al, Ga, In}$).

Le troisième chapitre quand a lui présente les méthodes théoriques qui ont été adoptés dans ce travail, on y présente la théorie de la fonctionnelle de densité DFT, ses approximations courantes et les différents formalismes utilisées pour le traitement des fonctions d'onde.

Le quatrième chapitre décrit le cœur de notre travail. Il présente les résultats des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de nos composés.

Enfin, nous clôturons ce travail par une synthèse globale des résultats obtenus, donnée sous forme de conclusion générale.

Références:

- [1] J. L and J. H. Wernik, ternary chalcopyrite semiconductors: Growth, Electronic properties and application (Pergamon press, Oxford, 1974).
- [2] J. E. Jaffe and A. Zunger, Phys. Rev. B **29**, 1882 (1984).
- [3] S. H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. B **42**, 9622 (1990).
- [4] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).
- [5] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach and W. Zinn, Phys. Rev. B **39**, 4828 (1989).
- [6] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova and D. M. Treger, Science **294**, 1488 (2007).
- [7] I. Zutic, J. Fabian and S. D. Sarma, Rev. Mod. Phys. **76**, 323 (2004).
- [8] G. A. Prinz, Phys. Today **48**, 58 (1995).
- [9] J. D. Boeck, W. Van Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessein and G. Borghs, Semicond. Sci. Technol. **17**, 342 (2002).
- [10] S. D. Sarma, American Scientist, **89**, 516 (2001).
- [11] J. F. Gregg, Nature Materials, **6**, 798 (2007).
- [12] I. Zutic and J. Fabian, Nature, **447**, 269 (2007).
- [13] C. Felser, G. H. Fecher and B. Balke, Angewandte Chemie-International Edition, **46**, 668 (2007).
- [14] R. A. de Groot, F. M. Muller, P. G. van Engen, and K. H. Buschow, Phys. Rev. Lett. **50**, 2024 (1983).
- [15] J. Fontcuberta, L. Balcells, M. Bibes, J. Navarro, C. Frontera, J. Santiso, J. Fraxedas, B. Martinez, S. Nadolski, M. Wojcik, E. Jedryka and M. J. Casanove, J. Magn. Magn. Mater. **242**, 98 (2002).
- [16] Y. J. Zhao and A. Zunger, Phys. Rev. B **69**, 104422 (2004).
- [17] T. Kamatani, H. Akai, Mater. Sci. Semicond. Process **6**, 389 (2003).
- [18] S. Picozzi, Y. J. Zhao, A. J. Freeman and B. Delly, Phys. Rev B **66**, 205206 (2002).
- [19] P. Mehadven and A. Zunger, Phys. Rev. Lett. **88**, 047205 (2002).
- [20] Y. J. Zhao and A. J. Freeman, J. Magn. Magn. Mater. **246**, 145 (2002).
- [21] T. Kamatani, H. Akai Mater. Sci. Semicond. Process **6**, 389 (2003).
- [22] A. J. Freeman, Y. J. Zhao. J. Phys. Chem. Sol. **64**, 1453 (2003).
- [23] J. K. Furdyna, J. Kossut, J., Eds., Semicond. Semimet, vol **25**, (1988).
- [24] Y. J. Zhao, A. Zunger, Phys. Rev. B **69**, 075208 (2004).
- [25] P. Grima-Gallardo, M. Munoz-Pinto, S. Duran-Pina, M. Quintero, G.E. Delgado, J. M. Briceno, H. Romero, J. Ruiz, and J. Fernandez, Rev. Mex. Fis. S **53**, 259 (2007).

Chapitre I: Spintronique - état de l'art

I. Introduction

Ce chapitre porte sur la présentation du nouveau domaine de la physique : la spintronique. Le spin de l'électron est utilisé, en plus de sa charge, comme second degré de liberté pour la conduction du courant électrique ce qui permet d'imaginer de nouveaux composants avec des fonctionnalités inédites. Les concepts théoriques et les fondements de l'électronique de spin seront évoqués. Puis les différents types de matériaux couramment utilisés comme dispositifs spintroniques et leurs applications seront ainsi rappelés.

I.1 Introduction a la spintronique

Depuis plus d'une vingtaine d'années c'est induit a la frontière entre l'électronique et le magnétisme une nouvelle technologie appelée électronique de spin, ou spintronique (Spin transport electronics). La spintronique est présentée comme une solution complémentaire ou même alternative à la microélectronique pour la production de composants logiques [1].

La naissance de cette discipline est due à l'invention de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988 [2,3], son principe repose sur la manipulation du spin ou moment cinétique intrinsèque des porteurs des charges comme un degré de liberté supplémentaire ou comme un nouveau vecteur d'information. Il s'appuie sur le fait que le courant électrique dans une couche magnétique peut être polarisé en spin.

L'intégration du spin de l'électron qui a été quasiment ignorais par l'électronique classique jusqu'aux années 90, pour agir sur la mobilité des électrons a générer des nouvelles fonctionnalités qui offrent des dispositifs plus performants, que ce soit au niveau des fonctions, de la rapidité ou de la consommation dans le domaine de la miniaturisation des systèmes de stockage et de détection de l'information. Depuis, la spintronique a gagnée un intérêt croissant dans la communauté scientifique.

L'un de ses premiers succès a été la découverte à la fin des années 1980 d'un effet résistif dépendant de l'aimantation dans un système multicouche : la magnétorésistance géante (GMR - Giant Magneto Resistance) par Albert Fert et Peter Grünberg qui ont été récompensés par le prix Nobel de physique en 2007. L'intérêt pour ce phénomène physique a pris une ampleur considérable une dizaine d'années plus tard avec son exploitation progressive pour la réalisation de capteurs magnétiques dans des dispositifs commerciaux très courants comme les têtes de lecture des disques durs des ordinateurs dont les capacités ont augmenté de manière très remarquable passant de quelques Giga-octets au début des années 1990 aux capacités actuelles pouvant atteindre le Téraoctet.

La magnétorésistance géante est un phénomène induit par le transport d'électrons à travers un empilement de couches métalliques, ferromagnétiques et non magnétiques. On observe une variation de la résistance de l'empilement selon que les couches magnétiques sont alignées de manière ferromagnétique ou antiferromagnétique (Fig. I.1). Ainsi, la présence d'un champ magnétique extérieur, en perturbant la configuration magnétique de l'une des couches change la résistance de l'empilement de façon notable. C'est ce phénomène qui est à la base des vanes de spin qui constituent les têtes de lecture des disques durs actuels [2].

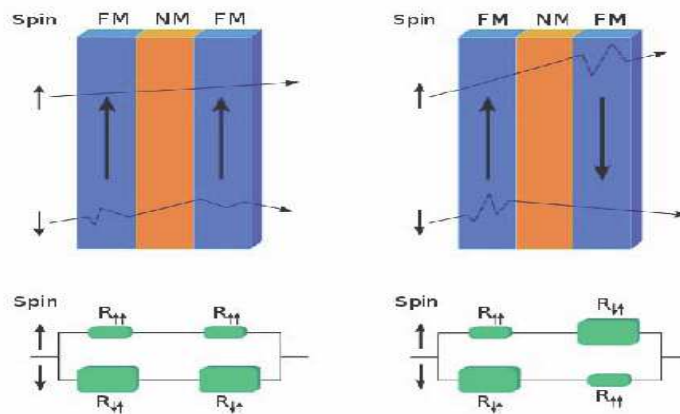


Fig. I.1 : Principe de fonctionnement d'une vanne de spin utilisant l'effet GMR

Le succès de la GMR a été suivi par celui de la magnétorésistance tunnel (TMR - Tunnel Magneto Resistance) qui avait été observée en 1975 par Michel Jullière grâce à des mesures de conductance sur une jonction Fe/Ge/Co [4] (la couche métallique pour la GMR a été remplacée par une couche isolante pour avoir la TMR). Avec la TMR apparaissent de nouvelles perspectives comme la création de capteurs similaires à ceux utilisant la GMR mais possédant une sensibilité accrue.

Des développements présentant de grands enjeux sont également encore en cours pour utiliser la TMR dans la fabrication de mémoires non-volatiles (qui ne nécessitent pas d'être alimentées pour garder l'information) appelées MRAM (Magnetic Random Access Memory). Des propriétés très intéressantes sont attendues pour ces mémoires, qui devraient allier les avantages des autres types de mémoires (Flash, SRAM, DRAM) : non-volatilité, vitesses d'écriture et de lecture élevées, durée de vie quasi-illimitée et coût de production relativement faible. L'information dans les mémoires MRAM n'est plus stockée sous forme de charges électriques, comme c'est le cas des autres mémoires RAM (de type DRAM ou Flash), mais sous forme de moments magnétiques grâce à la technologie des jonctions magnétiques tunnels. Ce type de mémoire non-volatile n'a pas besoin d'un rafraîchissement constant des données et consommera donc beaucoup moins d'énergie que les mémoires RAM actuelles, donc un atout décisif pour accroître l'autonomie de toutes les applications électroniques comme le cas des ordinateurs portables. Les premières générations de MRAM ont été fabriquées par Everspin (anciennement Freescale ou Motorola), avec une capacité limite de 4 Mo en 2006 et 16Mo en 2010. Une seconde génération de MRAM devrait voir le jour avec l'apparition de mémoires dont le renversement de l'aimantation serait thermiquement assisté (TAS - Thermal Assisted Switching) ou s'effectuerait grâce à des courants fortement polarisés en spin. La maîtrise de ces nouvelles techniques devrait permettre une diminution des tailles et donc une diminution des coûts, ainsi qu'une meilleure stabilité de ces technologies. Dans ce cadre, on trouve la contribution des groupes Cypress, Hitachi, Hynix, IBM, Motorola, NEC, Samsung, Toshiba et Crocus dans la recherche et le développement des MRAM. Ces travaux prouvent bien la

potentialité de la spintronique et que ce domaine a déjà franchi le stade des perspectives vers celui de l'intégration dans l'électronique moderne.

Les réalisations que nous venons de voir utilisent des métaux, tels que le fer ou le chrome. L'étape suivante est naturellement l'intégration de la spintronique à la technologie des semi-conducteurs qu'a suscitée une vive activité de recherche ces dernières années. Cette association conduit à des composants plus futuristes actuellement développés en laboratoire comme le transistor à spin Spin-FET (Spin Field Effect Transistor) et la spin-LED (Spin Light Emitting Diode) [5].

La réalisation de telles structures nécessite l'injection d'un courant polarisé en spin dans un semi-conducteur et la conservation de l'information de spins dans ce semi-conducteur. Depuis plusieurs années, cette injection en spin constitue un nouveau défi pour la réalisation des dispositifs spintroniques et elle nécessite de surmonter certains problèmes physiques.

I.2 Fondement de la spintronique

L'électronique de spin est la branche de l'électronique qui exploite le degré de liberté de spin de l'électron, cette propriété a permis à cette discipline de se reposer sur les piliers suivants :

- L'asymétrie de spin

L'asymétrie de spin est due au fait que le nombre d'électrons de spin majoritaires est différent de celui des spins minoritaires dans un matériau magnétique. En effet dans un matériau non magnétique le nombre des électrons des deux spins est le même. Cette différence donnera lieu à un moment magnétique non nul. Dans les métaux magnétiques usuels (fer, cobalt, nickel et leurs alliages), les électrons responsables du magnétisme sont les mêmes que les électrons mis en jeu dans le transport électrique.

- L'approximation de Mott

Lors du passage d'un courant électrique dans un matériau, les électrons subissent des collisions avec d'autres particules (électrons, impuretés), avec des excitations collectives (phonons, magnons) ou encore avec les défauts cristallins (dislocations, joints de grains). Il est possible de définir une longueur caractéristique λ , appelé libre parcours moyen, sur laquelle les collisions ont lieu. Cette longueur contribue à la résistance électrique d'un matériau donné. En effet, la résistivité ρ dans un solide est définie par :

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau}$$

où m est la masse effective de l'électron, n nombre d'électrons par unité de volume, e la charge d'électron et τ le taux de relaxation qui est directement lié au libre parcours moyen λ par la relation :

$$v_F = \frac{\lambda}{\tau}$$

où v_F est la vitesse des électrons au niveau de Fermi. Une grandeur importante dans le transport électronique est la diffusion électronique qui correspond au changement de l'état de l'électron qui a lieu lors des collisions entre l'électron et une autre particule. En ce qui concerne le transport dépendant du spin, nous sommes amenés à définir une longueur de diffusion de spin l_{sf} correspondant à la distance moyenne parcourue entre deux collisions n'affectant pas le spin de l'électron. En général l_{sf} est supérieur à λ ce qui veut dire que le spin des électrons est conservé entre deux collisions. L'approximation de Mott consiste à supposer que le spin des électrons est conservé et donc que les électrons de spin up et de spin down conduisent le courant par deux canaux indépendants en parallèle.

- La diffusion dépendant du spin

Tout phénomène de diffusion nécessite un état final vers lequel la particule peut être diffusée. Dans un matériau magnétique le nombre d'électrons est différent pour les électrons de spin up et de spin down, c'est-à-dire, la densité d'états non occupés est différente pour ces deux états. Or nous avons vu que la résistivité dépend de la densité d'états au niveau de Fermi. Donc, en fonction du spin des électrons, la probabilité de diffusion sera différente si les spins des électrons ont la même orientation que l'aimantation du matériau magnétique ou non. Si les spins des électrons sont orientés dans la même direction que l'aimantation du matériau, la résistance sera plus faible que si l'orientation est antiparallèle.

- Accumulation de spin

Dans une hétérojonction, lors du passage du courant d'un matériau magnétique vers un matériau non magnétique, un désaccord apparaît à l'interface puisque le nombre d'électrons de spin up et de spin down est différent dans le métal magnétique alors qu'il est identique dans le métal non magnétique. Alors le système passe d'un état de déséquilibre de spin vers un état d'équilibre de spin, ce qui induit l'apparition d'une zone de transition dans laquelle l'asymétrie de spin décroît progressivement. La faible probabilité des diffusions avec renversement du spin, conduit à une longueur de transition, appelée longueur de diffusion de spin. Cet effet mène à une accumulation de spin.

I.3 Les semi-conducteurs magnétiques

Un semi-conducteur magnétique idéal serait un matériau qui aurait une température de Curie T_c élevée et qui possède une polarisation de spin de 100%. Deux classes de matériaux ont été envisagées pour avoir ce genre de propriétés. La première consiste à utiliser des alliages où les éléments magnétiques forment un réseau périodique (CMS) et la deuxième correspond aux semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations (DMS). La spintronique repose essentiellement sur des matériaux ferromagnétiques comme électrodes magnétiques, tels que les métaux de transition $3d$ (Co, Fe ou Ni) ou des alliages contenant des métaux $3d$.

I. 3.1 Les alliages CMS

Cette classe est constituée de matériaux semi-conducteurs dans lesquels on introduit en grande quantité des éléments magnétiques (métaux de transitions ou terres rares) de sorte que les atomes magnétiques s'ordonnent sur un réseau périodique formant avec les atomes de la matrice un réseau cristallin parfaitement défini (fig. I.2.b). Ces matériaux sont parfois appelés CMS (Concentrated Magnetic Semiconductors). Les chalcogénures à base de chrome ou d'euporium et les manganites sont les principaux représentants de cette catégorie.

Les chalcogénures à base de chrome (ACr_2X_4 , $A=Zn, Cd$ et $X=S$ ou Se par exemple) ont été étudiés au début des années 50 et plus récemment en couches minces pour le composé ferromagnétique $CdCr_2Se_4$ [6] et le ferrimagnétique $FeCr_2S_4$ [7]. Dans ces composés, il existe une compétition entre l'interaction ferromagnétique entre les ions Cr^{3+} et le super-échange antiferromagnétique $Cr-X-X-Cr$ à plus grande distance.

Les chalcogénures à base d'euporium (EuO, EuS) ont été étudiés dès les années soixante. Il existe, pour ces composés, une compétition entre les interactions antiferromagnétiques (cation-anion-cation) et ferromagnétiques (cation-cation). Les manganites peuvent être aussi présentés comme des semiconducteurs magnétiques. L'ordre ferromagnétique de ces composés réside dans la compétition entre l'interaction ferromagnétique de double échange et l'interaction antiferromagnétique de super échange. Cette catégorie de matériaux est intéressante car elle est constituée de composés stables.

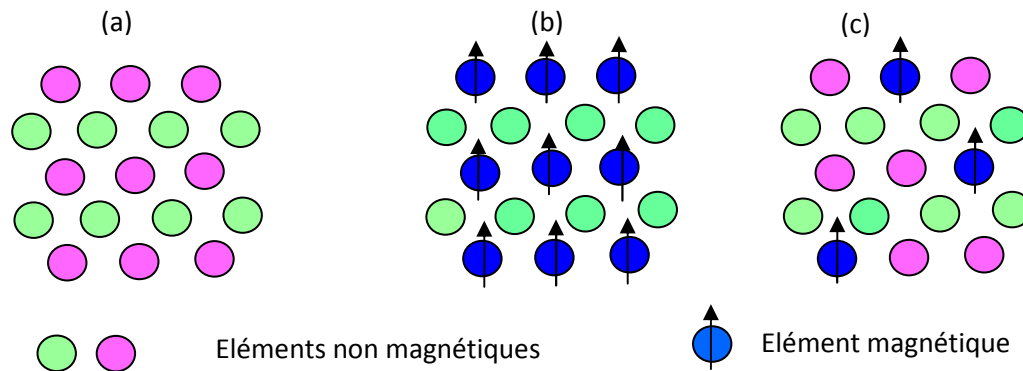


Fig. I.2 : (a) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques, (b) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique (CMS) et (c) Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire d'après H. Ohno [8].

I.3.2 Les alliages DMS

Cette classe correspond à un semi-conducteur dans lequel on substitue une fraction d'atomes du semi-conducteur hôte par des atomes portant un moment magnétique, par exemple des ions de la série des métaux de transition ou les terres rares. La combinaison des propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs avec les propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique donne naissance à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités optiques, électroniques et magnétiques. C'est une des thématiques en plein essor dans le domaine de l'électronique de spin. Les matériaux obtenue par cette substitution sont appelés les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS diluted magnetic semiconductors) (Figure I.2.c). En fonction de la matrice semi-conductrice hôte, nous distinguerons plusieurs types des matériaux DMS. Au premier lieu, les études ont commencées par les semiconducteurs II-VI, IV-VI ensuite les travaux se sont étendues vers les semi-conducteurs magnétiques III-V, IV et plus récemment les II-IV-VI₂ et I-III-VI₂.

A propos des semi-conducteurs II-VI, essentiellement tellurure et sélénure, dopés au Mn, Fe ou au Co (cobalt), ces matériaux ont été intensivement étudiés au cours des années 70-80 [9]. Les études ont met en évidence que les propriétés magnétiques de ces semi-conducteurs II-VI sont dominées par les interactions de super-échange antiferromagnétiques entre les spins localisés. Ceci induit un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorporés. On cite l'exemple du matériau $\text{Cd}_{1-x}\text{TM}_x\text{Te}$ (TM = ion de la série des métaux de transition) pour cette classe.

Plusieurs travaux ont reportés l'existence de phases ferromagnétiques pour les semiconducteurs IV (semiconducteurs de base de l'électronique) notamment pour le Ge dopé Mn [10-13] ou Cr [14].

Les recherches se sont ensuite orientées vers d'autres classes de DMS de type III-V (essentiellement dopés au manganèse) qui ont été l'objet de nombreuses publications théoriques et expérimentales, spécialement les travaux de H. Ohno et ces collaborateurs sur le composé $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ (ferromagnétique) [15].

Une autre famille de semi-conducteurs magnétiques, plus "exotiques", sont les Chalcopyrites dont nous portant intérêt a leurs dérivés. Les chalcopyrites présentent l'avantage d'avoir des températures de Curie supérieures à 300K mais ces composés sont difficilement incorporables dans les structures IV ou III-V. Cependant, ces chalcopyrites ont la particularité de posséder une phase ferromagnétique pour des composés de type p ou n. A propos de la classe I-IV-VI₂, les travaux ont montrés que les composes $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ et $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ sont des semi-conducteurs ferromagnétiques possédant une température de Curie $T_c > 310\text{K}$ [16-20]. On note également dans ces classes les demi-métaux qui seront développés en ce qui suit et qui ont suscité beaucoup d'intérêt en électronique de spin.

I.4 La demi-métallicité

Le concept de la demi-métallicité date depuis 1983 et a été découvert par De Groot et ses collaborateurs [21]. Un demi métal est un matériau dans lequel une seule direction de spin existe au niveau de Fermi, ainsi la conduction est assurée soit par les spins majoritaires (ou minoritaires) ; le courant est ainsi polarisé en spin. Un tel matériau a donc une polarisation de + ou - 100%.

Dans un composé demi métallique la structure de bande se caractérise par un comportement métallique pour les spins up (down) et semi conducteur (isolant) pour le spin down (up). La figure I.3 montre schématiquement la structure de bande d'un demi-métal ferromagnétique avec un gap dans la densité d'état de spin minoritaire. Ces composés présentent donc une conductivité nulle pour une des directions de spin. La découverte de cette propriété découle des calculs ab-initio sur le composé NiMnSb de la famille demi-Heussler qui illustre le premier demi métal prédit par un calcul de structure de bandes [22].

Les demi-métaux se rencontrent donc dans les oxydes conducteurs Fe_3O_4 [23], CrO_2 [24] et $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [25], ou dans des alliages lacunaires (alliages demi-Heussler, par ex. NiMnSb), ou seule la bande d est présente au niveau de Fermi. Il est à remarquer que ces matériaux sont ordinairement moins bons conducteurs que les métaux usuels, puisque les électrons d sont plus localisés.

Théoriquement, un demi-métal devrait en effet produire des effets magnéto résistifs exceptionnellement grands. Puisqu'il est isolant dans une des deux directions de spin, une

structure tunnel ou GMR à base d'un tel matériau devrait avoir une résistance infinie dans le cas défavorable au transport. Les demi-métaux ont donc suscité beaucoup d'intérêt en électronique de spin.

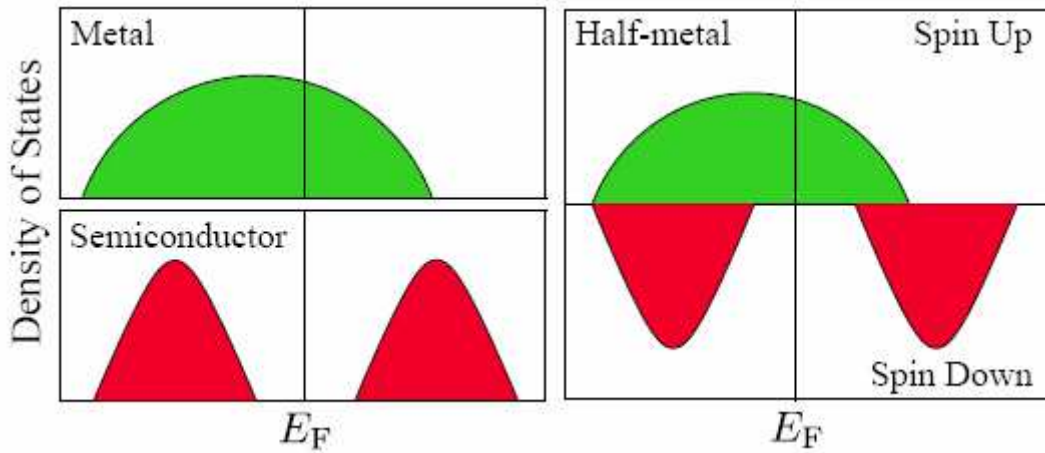


Fig. I. 3 : représentation schématique de la densité d'états d'un demi métal comparée à celle d'un métal et d'un semi-conducteur.

I.5 Application des matériaux demi-métalliques

La propriété conducteur pour une direction de spin et isolant pour l'autre, a permis aux demi métaux d'avoir des effets magneto résistifs importants. Ceci a ouvert un champ d'application très prometteur et inattendus pour le nouveau domaine, qui a connaît un développement rapide, la spintronique. L'utilisation de la GMR et la TMR été a la base de tous les dispositifs réalisés :

- 🚦 stockage de l'information : Les têtes de lecture sur les disques durs sont parmi les premières applications de la spintronique. Leur principe se base sur la magnétorésistance et sont en réalité des détecteurs ultra-sensibles de champ magnétique. L'information à détecter est quant à elle stockée sur les disques durs sous forme des domaines magnétiques dans une couche mince magnétique. Quand l'aimantation change au passage d'un domaine à un autre, une fuite de champ magnétique à proximité de la surface aura lieu agissant sur la tête de lecture qui voit sa magnétorésistance modifiée. Cela permet de lire l'information. Les avantages de ces dispositifs sont :
 - La réduction de la taille des têtes de lecture
 - La grande densité d'informations sur les disques

L'introduction des têtes magnéto résistives a permis d'augmenter la capacité de stockage des disques durs, la progression de cette capacité est d'environ 60% (figure I.4).

Les densités des disques durs commercialisés aujourd'hui sont de 20 Gigabits par Pouce carré et des prototypes avec des densités de 160 Gigabits par pouce carré ont été présentés par Motorola.

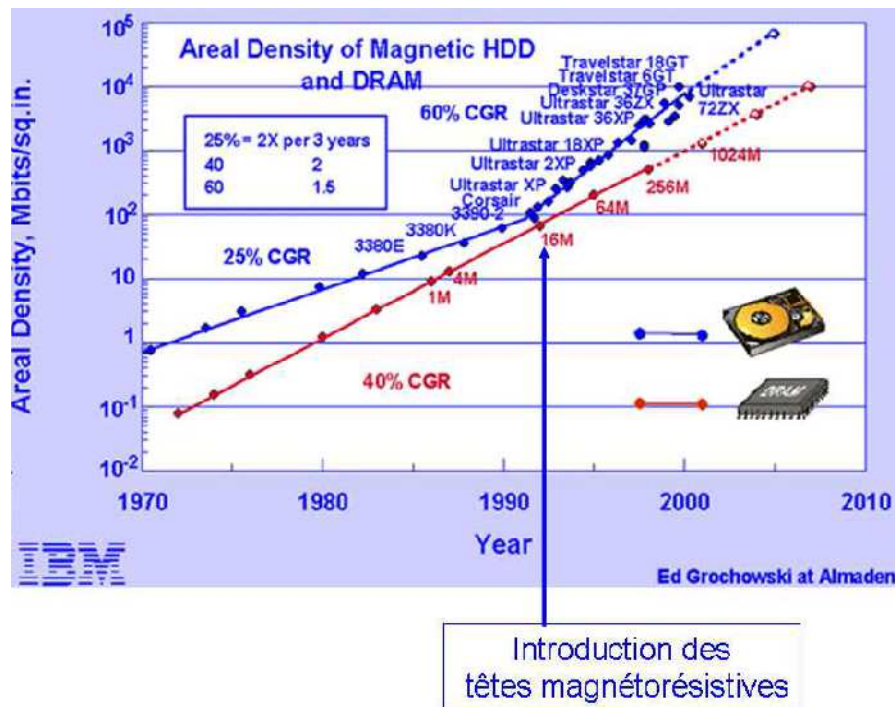


Fig. I.4 : Progression de la densité de stockage sur disque dur.

- ✚ Les capteurs magnétiques : La magnétorésistance à champ faible (LFMR) a permis la construction des capteurs magnétiques tel que les senseurs de position et les potentiomètres sans contact en utilisant le matériau $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ fonctionnant à la température ambiante. La réalisation de ces dispositifs a été rapportée par Fontcuberta et al. [26]. Cependant, l'inconvénient majeur est que la magnétorésistance de ces matériaux décroît rapidement avec la température et atteint la valeur zéro à leur température de Curie 360K. Cet obstacle a poussé les recherches à s'orienter vers d'autres matériaux demi métalliques ayant des températures de Curie plus élevées, parmi eux on trouve $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (SFMO) qui présente une température de Curie de 415K et dont le caractère demi métallique a été prédit par des calculs de structure de bande de Kobayashi [27]. Le premier senseur magnétique est sur le marché depuis 1994 (Honeywell).
- ✚ Les mémoires MRAM (Magnetic Random Access Memory) : L'application la plus remarquable est celle de la réalisation des mémoires RAM Magnéto résistives (MRAM) schématisée sur la figure I.5 qui sont des mémoires basées sur le phénomène de la magnétorésistance tunnel (TMR). Elles sont composées de deux couches demi-métalliques ferromagnétiques séparées par une barrière tunnel isolante. La MRAM a été proposée par Engel et al. en 2002 [28], rassemble potentiellement tous les avantages des autres mémoires classiques :

- i) Haute densité : les mémoires DRAM sont certes denses, mais volatiles (l'information est perdue si le courant coupé).
- ii) Rapidité : les mémoires SRAM sont rapides, mais peu denses et également volatiles.
- iii) Non volatilité : les mémoires Flash sont non volatiles mais gourmandes en énergie et Lentes en écriture.

En 2006, les premières générations de mémoires magnétiques non volatiles MRAM ont été industrialisées par Freescale, avec une capacité de stockage de 4 Mo, puis de 16 Mo en 2010. Une autre qualité des MRAM est leur insensibilité aux radiations. Avec leur faible consommation d'énergie, cela constitue deux avantages pour leur intégration dans l'avionique et l'aérospatial.

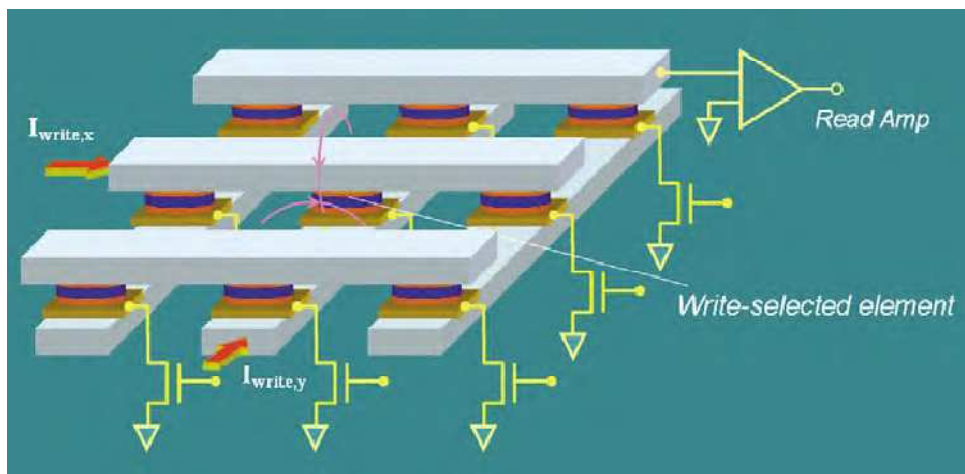


Fig. I.5 : Schéma d'une mémoire magnétique de type MRAM. Chaque élément de mémoire est lu à l'aide d'un transistor. L'écriture est réalisée par l'application d'un courant dans la piste correspondante [29].

I.6 Le magnétisme dans la matière

I.6.1 Rappel du magnétisme

Le magnétisme à l'échelle atomique provient du moment cinétique des particules chargées. En effet, on peut associer à une particule de charge q , de masse m et de moment cinétique \vec{p} le moment magnétique $\vec{\mu}$ donné par:

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m} \vec{p} \tag{I.1}$$

Le rapport $\gamma = \frac{q}{2m}$ est appelé rapport gyromagnétique. Ainsi, pour l'électron, le moment orbital et de spin contribuent au moment magnétique total :

$$\vec{\mu}_L = \gamma \vec{L} \tag{I.2}$$

$$\vec{\mu}_S = g\gamma \vec{S} \tag{I.3}$$

où g est un nombre pur, appelé facteur de Landé. Ce nombre prend la valeur 2 dans le cas de l'électron. Par ailleurs, le spin d'un électron vaut $\frac{\hbar}{2}$, et le magnéton de Bohr $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$. Alors chaque électron possède un moment magnétique de $1\mu_B$.

Le moment orbital de l'électron est directement influencé par la géométrie du système, contrairement au spin. Ce dernier n'est relié à l'espace réel qu'indirectement via le couplage spin-orbite et le moment orbital. Les moments orbitaux des électrons des couches supérieures et l'interaction spin-orbite sont d'autant plus forts que le numéro atomique de l'élément est grand. Cet effet est par exemple mis à profit dans les alliages de lanthanides (numéros atomiques 57 - 71) comme le néodyme-fer-bore ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). Le moment magnétique y est créé en grande partie par le moment orbital des électrons des orbitales f (donc à fort moment orbital) du néodyme, et ces moments magnétiques orbitaux individuels sont couplés entre eux via le spin des électrons et l'interaction d'échange. Dans le système que nous étudions, l'élément magnétique est le Fer ($Z=26$). Le moment orbital des électrons et l'interaction spin-orbite y étant faibles, les moments faibles orbitaux se compensent de manière statistique. Ainsi, le moment magnétique total se réduit essentiellement à la contribution des moments de spin. Nous voyons donc que la répartition des électrons selon leurs spins va nous permettre de déduire le moment magnétique des systèmes que nous étudions.

I.6.2 États magnétiques de la matière

Comme mentionné précédemment le magnétisme est un phénomène qui provient des charges en mouvement. Trois sources sont à l'origine du moment magnétique dans un atome : l'état quantique de spin des électrons, le mouvement orbital autour du noyau des électrons et l'état quantique de spin du noyau. Dans un atome magnétique, la contribution prédominante a son moment total, provient du spin et du moment orbital des électrons. Toutefois, le spin du noyau peut être exploité, notamment via la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), qui est à la base des techniques d'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM).

De manière générale, les électrons au sein d'un atome ont tendance à s'arranger suivant le principe d'exclusion de Pauli et les règles de Hund. Il s'avère que certains atomes présentent un moment magnétique total non nul comme le Fe, le Ni ou le Co, même sous forme de massif ou d'alliage. L'aimantation \vec{M} est la grandeur macroscopique qui décrit le caractère magnétique d'un matériau. Elle est définie comme le moment magnétique total par unité de volume.

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (\text{I.4})$$

où V volume du matériau

Une caractéristique fondamentale des matériaux magnétiques est leur réponse face à un champ magnétique \vec{H} qui leur est appliqué. La susceptibilité magnétique χ est la grandeur qui permet de décrire cette réponse. Elle est définie comme suit :

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\delta \vec{M}}{\delta \vec{H}} \quad (\text{I.5})$$

Les principaux ordres magnétiques de la matière sont le diamagnétisme, le paramagnétisme, le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme ou verre de spin.

1.6.2.1 Diamagnétisme

Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux ne comportant pas de moments magnétiques en absence de champ magnétique appliqué. Lors de l'application d'un champ, ils acquièrent une polarisation magnétique de sens opposé à la direction du champ. L'origine de ce phénomène provient d'une déformation des orbitales atomiques et cela peut se décrire par application de la loi de Lenz. Un matériau diamagnétique isotrope est donc caractérisé par une susceptibilité magnétique négative. Cette grandeur est pratiquement indépendante du champ et de la température et elle est de l'ordre de 10^{-5} (Fig. I.6).

En réalité, tout corps présente une réponse diamagnétique, cependant, cette dernière est souvent négligeable devant les autres formes de magnétisme. Le bismuth, le mercure et l'argent sont des exemples de matériaux diamagnétiques.

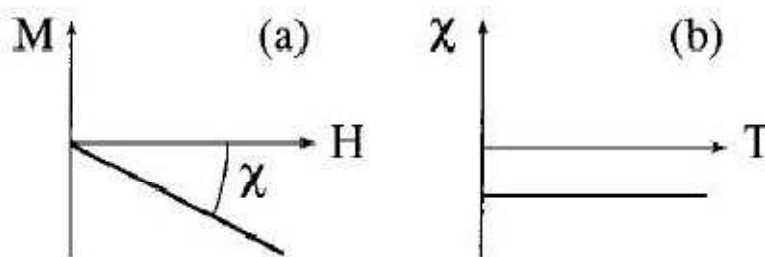


Fig. I.6 : (a) Variations sous champ magnétique de l'aimantation. (b) variation thermique de la susceptibilité magnétique d'une substance diamagnétique.

I.4.2.2 Paramagnétisme

Un matériau est dit paramagnétique lorsque les moments magnétiques portés par les atomes sont orientés de façon aléatoire (Fig. I. 7(a)). Il n'y a donc pas d'aimantation spontanée dans un matériau paramagnétique. Cependant, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, le matériau acquiert une aimantation dirigée dans le même sens que ce champ extérieur. Cette aimantation est d'autant plus faible que la température est élevée (figure I. 7(b)). Au fur et à mesure que la température augmente les variations de l'aimantation en fonction du champ deviennent de plus en plus linéaires. La susceptibilité initiale, positive, est infinie au zéro absolu et décroît lorsque la température augmente. Elle est généralement de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} à la température ambiante. Dans le cas idéal, l'inverse de la susceptibilité initiale varie

proportionnellement à la température: c'est la loi de Curie (figure I. 7(c)). Si l'on souhaite modéliser le paramagnétisme, il est nécessaire d'une part de considérer une super cellule de taille suffisamment importante pour modéliser l'ordre aléatoire, d'autre part de prendre en compte la non colinéarité des spins, avec ou sans couplage spin-orbite. La modélisation du paramagnétisme est donc complexe.

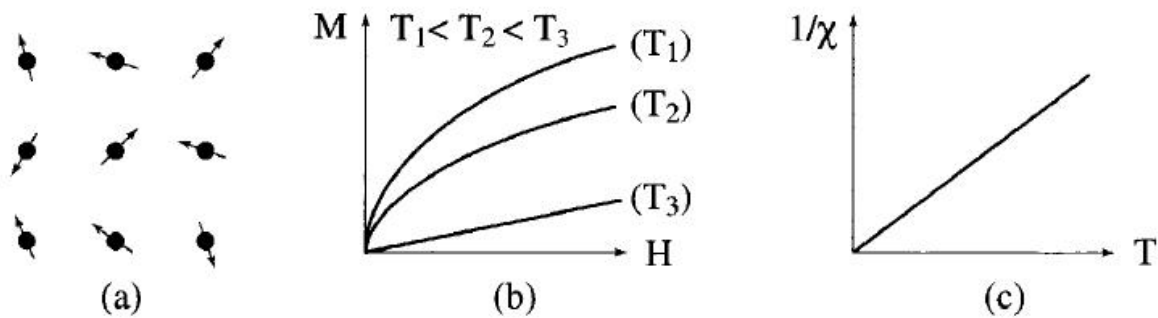


Fig. I.7 : Paramagnétisme : (a) paramagnétisme des atomes libres, (b) variation de l'aimantation en fonction du champ, (c) variation thermique de l'inverse de la susceptibilité.

I.6.2.3 Ferromagnétisme :

Un matériau est dit ferromagnétique lorsque les moments magnétiques portés par les atomes sont tous orientés dans le même sens (Fig. I.8.(a)). C'est donc un magnétisme colinéaire. Tout se passe alors comme si un champ magnétique, appelé champ moléculaire, aligne les moments (ce champ fictif nous sera utile pour décrire le ferromagnétisme, mais en réalité ce n'est pas un vrai champ magnétique). L'agitation thermique à haute température conduit à une susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétique : c'est la loi de Curie-Weiss schématisée sur la (figure I.8(c)).

Cependant, en raison des interactions magnétiques, la susceptibilité, au lieu de devenir infinie à 0 K comme dans un paramagnétique elle devient infinie à une température caractéristique, appelée température de Curie T_c . En dessous de cette température, les interactions dominent l'agitation thermique et une aimantation spontanée (M_s) apparaît en l'absence de champ appliqué, cette aimantation atteint à température nulle sa valeur maximale, M_0 , et correspondant à l'alignement de tous les moments individuels (figures I.8(b) et I.8(d)). La modélisation d'un ferromagnétisme consiste à aligner les spins dans la même direction de l'espace.

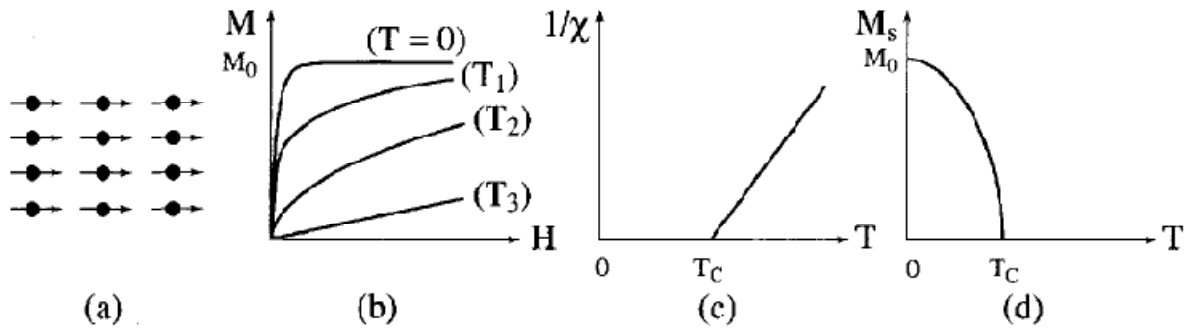


Fig. I.8: Ferromagnétisme: (a) Réseau de spins, (b) Variation sous champ de l'aimantation ($T_c < T_2 < T_3$), (c) Variation thermique de $1/\chi$, (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.

I.6.2.4 Antiferromagnétisme

Dans un matériau antiferromagnétique, les interactions d'échange entre les spins électroniques localisés tendent à aligner les spins plus proches voisins dans la même direction mais avec des orientations opposées. Il en résulte une aimantation totale nulle, mais qui peut devenir importante sous l'effet d'un champ magnétique extérieur.

L'antiferromagnétisme est un magnétisme faible similaire au paramagnétisme dans le sens où la susceptibilité est faible et positive. Cependant la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité, mesurée sur une substance poly-cristalline, présente un minimum à la température dite température de Néel T_N (figure I.9(c)). Ce maximum de susceptibilité a pour origine l'apparition, en-dessous de T_N , d'un arrangement antiparallèle des moments magnétiques présents dans la substance qui se divisent, dans les cas les plus simples, en deux sous-réseaux d'aimantations égales et opposées de sorte qu'en l'absence de champ, l'aimantation totale est nulle (figure I.9(a)). Cet arrangement antiparallèle des moments individuels est la conséquence des interactions d'échange entre atomes voisins. Celles-ci s'opposent à l'action du champ appliqué qui tendrait à rendre les moments parallèles. Quand la température décroît en dessous de T_N , la susceptibilité diminue car l'agitation thermique qui s'oppose à l'ordre antiferromagnétique des moments diminue. A haute température, l'agitation thermique prend le dessus et l'on retrouve une variation thermique de la susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétique (figures I.9(b) et (c)). Pour modéliser l'antiferromagnétisme, il faut alterner les signes des moments magnétiques atomiques de façon à ce que l'aimantation totale soit nulle.

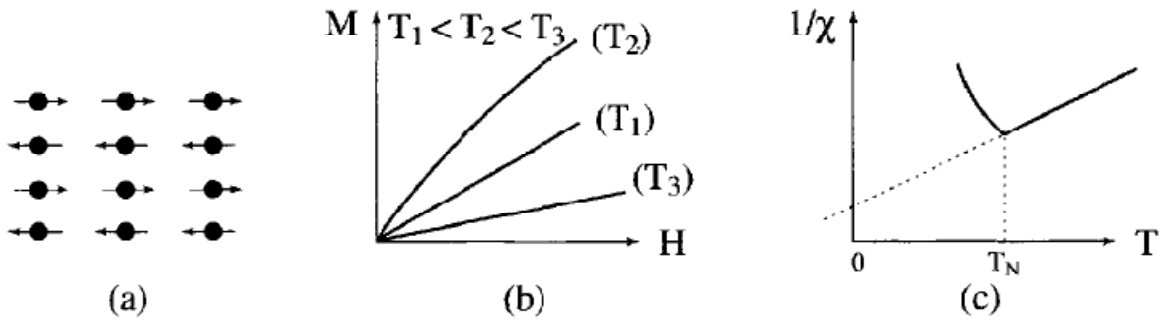


Fig. I.9 : Antiferromagnétisme: (a) réseau de spins, (b) variation de l'aimantation $M(H)$, (c) variation de l'inverse de la susceptibilité $1/\chi$ en fonction de la température

I.6.2.5 Ferrimagnétisme ou verre de spin

Le ferrimagnétisme présente un cas particulier d'un antiferromagnétique dans lequel les deux sous-réseaux n'ont pas la même aimantation (Figure I.10(a)), en conséquence l'aimantation des deux sous réseaux ne se compense pas. Il en résulte, en dessous de la température d'ordre T_C , une aimantation spontanée de sorte que, comme le montrent les Figure I.10(b) et Figure I.10(d), les propriétés macroscopiques d'un ferrimagnétique dans cette gamme de températures sont similaires avec celles d'un ferromagnétique.

La Fig. I.10(d) présente la variation de l'aimantation spontanée d'un ferrimagnétique, elle s'annule à une température $T_{Comp} < T_C$, dite température de compensation exacte des deux sous réseaux. De même, à très haute température, l'inverse de la susceptibilité magnétique varie à peu près linéairement avec la température, elle s'écarte notablement de ce comportement linéaire en approchant de la température de Curie. Par ailleurs, l' asymptote de la courbe $1/\chi(T)$ coupe l'axe des abscisses dans la zone des températures négatives (voir figure I.10(c)), contrairement au cas des substances ferromagnétiques.

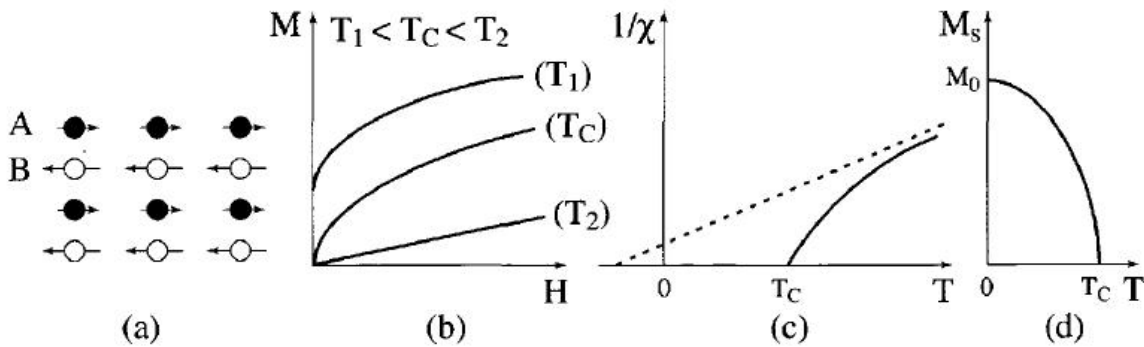


Fig. I.10: Ferrimagnétisme: (a) Réseau de spins, (b) Variation sous champ de l'aimantation, (c) Variation thermique de $1/\chi$, (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.

I.6.3 Propriétés des matériaux magnétiques

Pour comprendre l'intérêt des technologies de l'électronique de spin, il faut remonter aux propriétés magnétiques des matériaux. En électronique, dans un matériau conducteur, le déplacement d'un électron, soumis à une tension électrique est dû à sa charge. Or l'électron possède aussi un spin ($S = \pm 1/2$). La spintronique prend en compte conjointement la charge et le spin dans le déplacement des électrons de conduction [30, 31]. La structure électronique des éléments non magnétiques est généralement la même pour les électrons de spin up et down. Cependant, pour les éléments magnétiques, tels que le cobalt, le fer et le nickel qui sont des métaux ferromagnétiques, la structure électronique portant les électrons de spin up est plus basse en énergie que celle des spins down. La conséquence est qu'au niveau de Fermi (E_F) de ces matériaux, il existe une différence de population entre les spins up et les spins down (voir figure 2.5) [32]. On introduit alors la polarisation en spin qui traduit cette différence de population électronique. Elle est notée P et s'écrit :

$$P = \frac{n_{\uparrow}(E_F) - n_{\downarrow}(E_F)}{n_{\uparrow}(E_F) + n_{\downarrow}(E_F)} \quad (I.6)$$

$n_{\uparrow}(E_F)$ et $n_{\downarrow}(E_F)$ étant les densités d'électrons de spins haut et bas au niveau de Fermi. Cette différence de population se constate dans la conductivité du matériau qui varie en fonction du type de spin. En effet, en utilisant des matériaux magnétiques il est possible d'utiliser le spin de l'électron comme second degré de liberté, et de générer de nouvelles fonctionnalités de composants électroniques.

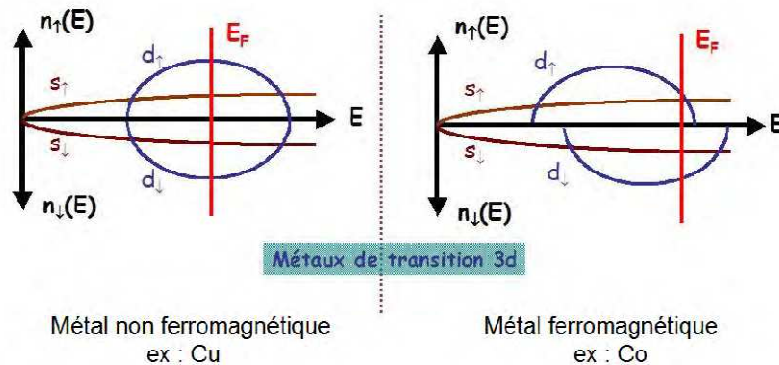


Fig. I.11: Schéma des densités d'états électroniques pour un métal non ferromagnétique à gauche (Cu) et ferromagnétique à droite (Co).

I.6.4 Les interactions magnétiques

Les interactions magnétiques entre atomes voisins et la compétition de celle-ci avec l'agitation thermique sont à l'origine des différents comportements magnétiques présentés dans le paragraphe précédent. Les plus prépondérantes d'entre elles sont les interactions magnétiques dipolaires entre moments magnétiques et les interactions d'échanges électrostatiques entre les électrons des ions magnétiques.

I.6.4.1 Les interactions magnétiques dipolaires

L'interaction magnétique dipolaire entre deux dipôles $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ portés par les ions magnétiques d'une substance et distant de r est décrit par l'énergie dipolaire qui a pour expression la formule [33] :

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r_{1,2}^3} \left[\vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r_{1,2}^2} (\vec{\mu}_1 \vec{r}_{1,2}) (\vec{\mu}_2 \vec{r}_{1,2}) \right] \quad (I.7)$$

Elle est trop faible d'ordre 10^{-5} eV. Cependant, elle est responsable du ferromagnétisme à très basse température dans les matériaux magnétiques très dilués.

I.6.4.2 Interactions d'échanges entre ions magnétiques

L'interaction d'échange est d'origine électrostatique et provient de l'interaction coulombienne entre les électrons situés sur des atomes voisins. Elle présente une fonction radiale et diminue très vite avec la distance. Les interactions d'échange sont de caractère direct si les interactions se font directement entre les électrons des atomes magnétiques voisins et de caractère indirect si ces interactions se font à travers un intermédiaire (voir Fig. I.11) comme c'est le cas dans les oxydes, les halogénures et les sulfures où les ions magnétiques sont éloignés les uns des autres et souvent séparés par des ions diamagnétiques. L'échange direct est alors extrêmement faible et le couplage magnétique est indirect : l'interaction entre les ions magnétiques se fait par l'intermédiaire des électrons des ions diamagnétiques qui les séparent. Dans ce cadre, plusieurs mécanismes d'interaction indirecte existent. L'échange indirect se produit lorsque les couches internes atomiques ne sont pas complètement remplies comme dans le cas des éléments de transition.

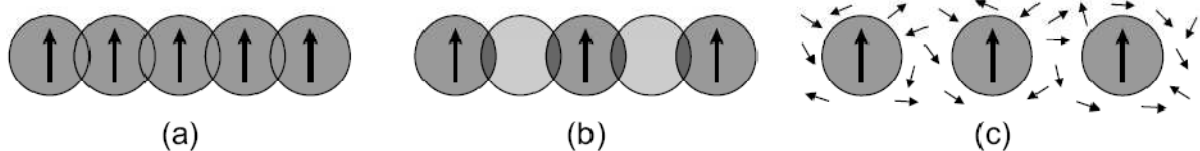


Fig. I.12 Illustration schématique des interactions d'échange. a) échange direct, b) super échange, par l'intermédiaire d'électrons d'ions non magnétiques. c) échange indirect par l'intermédiaire des porteurs de charge itinérants [34].

I.6.4.2.1 L'interaction d'échange direct

L'interaction d'échange direct se fait entre les électrons des atomes magnétiques voisins, le couplage se fait par recouvrement orbitalaire entre les plus proches voisins. L'énergie d'échange est donnée d'après le modèle de Heisenberg par la relation :

$$E_{ech} = -2J\vec{S}_1\vec{S}_2 \quad (I.8)$$

avec J constante de couplage, $J < 0$ pour un couplage antiferromagnétique et $J > 0$ dans le cas ferromagnétique. Souvent cette interaction est extrêmement faible et ne peut pas être un mécanisme important pour contrôler les propriétés magnétiques car il ya un chevauchement insuffisant entre les orbitales magnétiques voisines [33]. Dans les solides, l'interaction d'échange est généralement liée à l'existence d'interactions indirectes entre électrons situés sur des atomes voisins.

I.4.4.2.2 Les interactions d'échanges indirects dans les solides

a) Le super échange

Il existe dans les composés magnétiques isolants dans lesquels les ions magnétiques sont séparés par des ions non magnétiques et il a été étudié par Goodenough-Kanamori-Anderson [35,36]. Considérons le cas d'oxydes magnétiques, dans lesquels les deux ions magnétiques sont séparés par un atome non magnétique, par exemple l'oxygène. Les ions magnétiques sont situés à une distance telle que les fonctions d'onde des électrons d des atomes ne se recouvrent pas. Dans ce cas, l'interaction d'échange a lieu via l'orbitale $2p$ de l'oxygène (Fig. I.12)

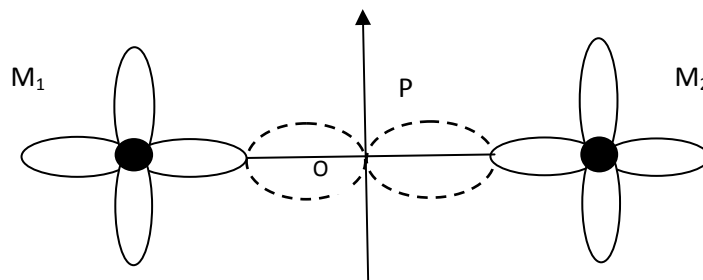


Fig. I.13 : Interaction de super échange entre deux orbitales d des ions de métal de transition M_1 et M_2 via l'orbitale p de l'oxygène.

Les deux ions magnétiques M_1 et M_2 perturbent les orbitales de l'oxygène (O) : le couplage entre les ions provient de la déformation des orbitales p de l'oxygène. L'énergie liée à la délocalisation des électrons p sur les ions M_1 et M_2 dépend fortement de l'orientation respective des spins des électrons d . Deux configurations sont possibles (Fig. I.13) : si les spins de M_1 et M_2 sont parallèles (Fig. I.13(a)), seul l'électron p de l'ion O qui a un spin opposé peut se délocaliser. Par contre, si les spins de M_1 et M_2 sont opposés (Fig. I.13(b)), les deux électrons p de l'oxygène peuvent se délocaliser l'un sur M_1 et l'autre sur M_2 . Cette configuration nécessite un minimum d'énergie et on aura gagné de l'énergie en écartant les orbitales de l'oxygène de spins opposés. Pour cela, l'interaction de super échange est négative. La valeur du super échange dépend de l'angle entre les ions. Elle est d'autant plus grande que celui-ci est proche d'un angle plat.



Fig. I.14 : Configurations possibles de M_1 et M_2 .

b) Le double échange

Ce mécanisme a été proposé par Zener [37] est basé sur l'interaction indirecte entre les ions magnétiques de même nature chimique avec des valences différentes (Fe^{2+} et Fe^{3+} par exemple). Elle s'explique par un transfert électronique entre les ions magnétiques via l'orbitale de l'ion diamagnétique. Ce transfert se fait à spin constant, tous les ions ayant des spins parallèles. Cette interaction de double échange est alors ferromagnétique. Le double échange se distingue du super échange par la présence de porteurs de charges libres. On trouve cette interaction dans des oxydes de valence mixte tels que les manganites $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ou $La_{1-x}Sr_xMnO_3$

c) Interaction RKKY

Le mécanisme RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya et Yoshida) est un couplage d'échange indirect, il a été initialement introduit dans le cas des métaux pour expliquer l'interaction entre les spins nucléaires via un couplage d'échange avec les électrons de conduction.

L'interaction de type RKKY entre les moments magnétiques est basée sur le couplage d'échange entre les électrons de la bande de conduction et l'ion magnétique [38], elle nécessite la présence de porteurs de charge libres (électrons itinérants ou trous). Un moment magnétique localisé (le spin d'électron d localisé) interagit avec un électron de conduction et ce dernier se polarise avec un autre spin d'électron d créant un couplage entre les deux. Le coefficient

d'échange J_{RKKY} entre deux ions i et j d'après le mécanisme RKKY est donné par l'expression [39] :

$$(R_{ij}) = \frac{2mK^4}{\pi h^2} J_{ex}^2 F(2K_F R_{ij}) \quad (\text{I.9})$$

K_F : Le vecteur d'onde au niveau de Fermi.

R_{ij} : Distance entre les deux ions i et j .

h : Constante de Planck

J_{ex} : L'intégrale d'échange de l'interaction entre les porteurs de spin et les moments localisés.

Avec

$$F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4}$$

Le couplage RKKY est à l'origine du couplage entre les couches magnétiques du fer dans les premières multi couches Fe/Cr/Fe de la GMR, dont la nature ferromagnétique ou antiferromagnétique dépend de la distance entre les couches magnétiques.

Cette interaction de type RKKY a ensuite été appliquée pour expliquer le ferromagnétisme dans les semi-conducteurs ferromagnétiques (III,Mn)V [40].

I.7 Champ cristallin

Contrairement à un atome libre, un atome lié à d'autres atomes dans un matériau voit l'énergie de ses orbitales électroniques modifiée par la présence des atomes voisins. En effet, du fait des liaisons chimiques présentes, la charge électrostatique des atomes n'est pas nulle, ce qui produit un champ électrostatique que l'on appelle le champ cristallin. Par ailleurs, le moment magnétique orbital est couplé au moment magnétique de spin. Ainsi l'orientation des moments magnétiques de spin dépend de l'orientation du moment cinétique orbital. Du fait de l'orientation des orbitales par le champ cristallin et de leur peuplement partiel, l'énergie nécessaire à l'orientation du moment magnétique de l'atome ne sera pas équivalente dans toutes les directions de l'espace, mais subira l'anisotropie due au champ cristallin. Cette anisotropie se ressent aussi sur le module du moment magnétique, pour les mêmes raisons et sa valeur sera différente de celle du moment magnétique de l'ion libre.

Pour les éléments de transition $3d$, l'importance du couplage de champ cristallin par rapport au couplage spin-orbite "bloque" presque totalement le moment cinétique orbital ($L = 0$). Seule la contribution de spin intervient dans le moment magnétique total. Ce phénomène s'appelle l'extinction (quenching) du moment orbital.

Le champ cristallin est un champ électrique provenant des atomes voisins dans le cristal. Dans la théorie du champ cristallin, les orbitales voisines sont modélisées comme des charges ponctuelles négatives [41]. Il a été montré que le champ cristallin détruit la symétrie sphérique des ions de la série des métaux de transition. Cette levée de dégénérescence des orbitales d dépend de la forme et de la symétrie du complexe où se trouve l'ion. Les cinq orbitales de d

généralement désignées par d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$ (figure I.14) n'ont plus la même énergie, mais sont dédoublés selon la symétrie du champ cristallin produit par les anions de sites particuliers dans la maille.

Champ cristallin octaédrique

Dans un domaine octaédrique, le niveau d'énergie du dédoublement mène à deux groupes d'orbitales, à un triplet inférieur formé par les orbitales (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) et un plus haut doublet avec les orbitales d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$, (fig.1.15(a)). Les lobes des orbitales d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$, sont orientés suivant les axes x, y et z. Si l'électron est dans l'une de ces orbitales, il poussera la charge ponctuelle qui s'approche donnant un complexe moins stable on dit que les orbitales d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$ sont déstabilisées et appelée « e ». D'autre part, les lobes des trois orbitales, d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} sont situées entre les axes x, y et z entraînant une répulsion beaucoup plus faible, elles sont dites donc stabilisées et appelées « t_2 ».

L'ion ayant un électron dans une orbitale t_2 subit une répulsion plus faible de la part du ligand dans le complexe octaédrique. Les ligands peuvent se déplacer plus près de l'ion métallique le long des axes x, y et z dépourvus d'électrons d, donnant ainsi leurs électrons à l'ion métallique de façon plus efficace et ils forment un complexe plus stable. L'énergie supplémentaire libérée considérée comme un résultat de cette interaction non sphérique est appelée énergie de stabilisation du champ cristallin (ESCC).

Le Δ_O représente le paramètre d'éclatement ou du dédoublement du champ cristallin *octaédrique* qui, en termes d'énergie, exprime la séparation des niveaux t_2 et e , également représenté par $10Dq$, l'indice « o » signifie octaédrique. Le niveau t_2 est plus bas en énergie que le niveau e . Sous l'effet du champ octaédrique des ligands, les électrons tendent à occuper les niveaux les plus bas en respectant la règle de Hund (multiplicité maximale c'est à dire le maximum d'électrons non appariés).

Champ cristallin tétraédrique

Pour voir comment les énergies des orbitales d se dédoublent dans un champ cristallin tétraédrique, il est utile de considérer d'abord une géométrie proche mais beaucoup moins fréquente, celle d'une coordination cubique à huit ligands. La caractéristique essentielle de la coordination cubique, est qu'il n'existe pas de répulsions fortes entre les orbitales d et les ligands. Ces derniers se divisent encore en deux niveaux identiques à ceux de la géométrie octaédrique, t_{2g} et e_g , mais dans ce cas, c'est le niveau t_{2g} qui subit la répulsion la plus forte ceci est dû à ce que les lobes de ce niveau d'orbitales sont dirigées vers le centre des arêtes, plus proches des ligands que les lobes des orbitales e_g qui sont dirigées vers les centres des faces. Par conséquent, le diagramme des niveaux d'énergie est l'inverse de celui des complexes octaédrique; le paramètre de dédoublement total Δ_c (c pour cubique) peut apparaître approximativement égal aux huit neuvièmes de celui existant dans un complexe octaédrique, Δ_O .

Le cas d'un tétraédrique est obtenu simplement en supprimant du jeu cubique la moitié des ligands. Dans la disposition tétraédrique (on enlève un ligand sur deux des sommets du cube), les ligands ne s'approchent directement d'aucune des orbitales d du métal, mais ils viennent plus près des orbitales dirigées vers le milieu des arêtes du cube (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) que celles qui sont dirigées vers le centre des faces (d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$).

Les orbitales déstabilisées sont donc (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}), appelées orbitales t_{2g} , et les orbitales stabilisées sont d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$, appelées orbitales e_g . Dans la coordination tétraédrique, les niveaux d'énergie des orbitales s'éclatent à nouveau en 2 niveaux d'énergie e_g et t_{2g} (Fig. I. 15(b)). Le schéma des interactions reste le même mais le dédoublement total est maintenant réduit de moitié. Le paramètre de dédoublement total Δ_t (t pour tétraédrique) est maintenant égal à seulement quatre-neuvième de Δ_o (figure 8) parce qu'il n'y a que deux-tiers des ligands et que leur effet sur les orbitales d est moins direct, On montre que $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$ (4 ligands en champ tétraédrique / 6 ligands en champ octaédrique). Par conséquent Δ_t n'est jamais plus grand que l'énergie d'appariement P , les configurations à spin faible sont rarement observées et tous les complexes tétraédriques sont à champ faible (haut spin) [42].

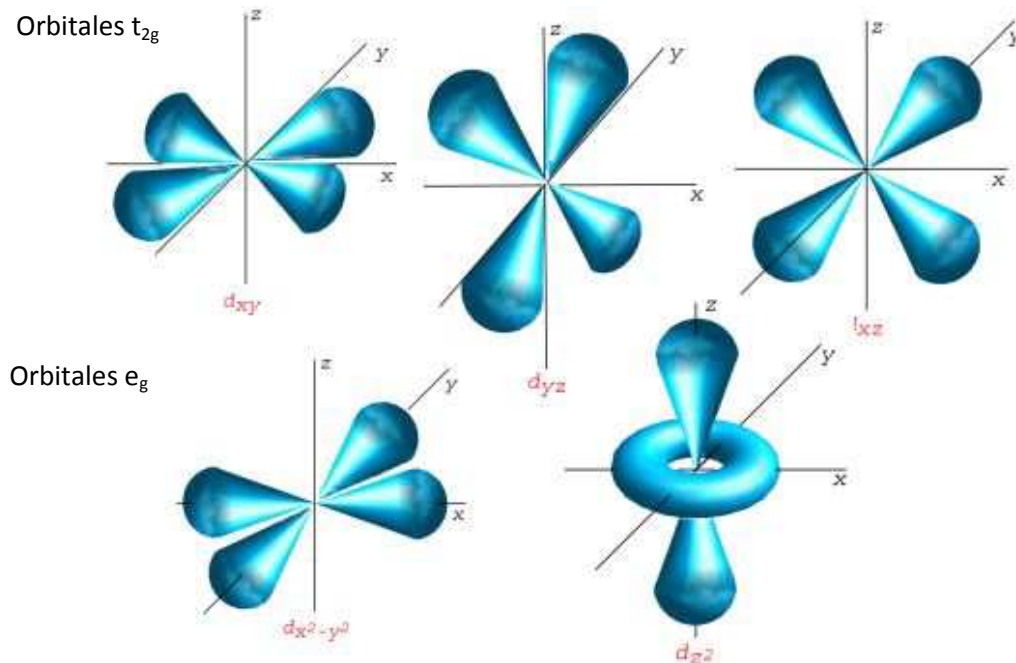


Fig. I. 15 : Représentation des cinq orbitales d des éléments de transition.

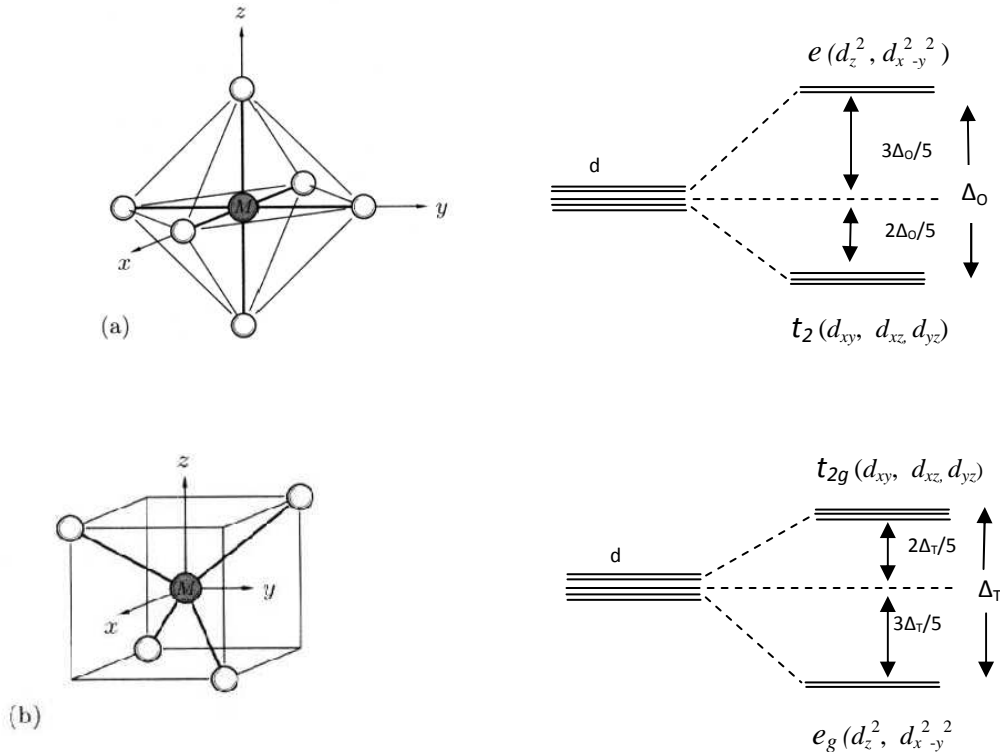


Fig. I.16 : Influence du champ cristallin sur les niveaux d'énergie des orbitales d (a) Levée de dégénérescence des orbitales $3d$ en champ octaédrique, (b) Levée de dégénérescence des orbitales $3d$ en champ tétraédrique.

I.8 Conclusion

Dans ce chapitre, après avoir dressé une revue de la littérature et avoir abordé les concepts fondamentaux de la spintronique, nous avons pu établir que la spintronique est un domaine scientifique dynamique, bénéficiant d'un soutien industriel puissant, ayant permis l'un des transferts technologiques les plus rapides du XXème siècle : la magnétorésistance géante. L'état de l'art montre que les composants spintroniques sont maintenant bien établis comme très attractifs et à fort potentiel d'applications, ce qui ouvre de nouvelles portes pour le développement de nouvelles technologies mais également pour la compréhension de phénomènes physiques.

Références

- [1] A. Barthèlèmy, A. Fert, J-P. Contour, M. Bowen, V. Cros, J.M. De Teresa, A. Hamzic, J.C. Faini, J.M. George, J. Grollier, F. Montaigne, F. Pailloux, F. Petroff and C. Vouille: *J. Magn. Mater.* **242**, 68 (2002).
- [2] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett* **61**, 2472 (1988)
- [3] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn *Phys. Rev. B* **39**, 4828 (1989)
- [4] M. Jullière. *Phys. Lett. A*, vol **54**, 225 (1975).
- [5] Thomas Chanier, Thèse de doctorat, Université de Provence Aix-Marseille 1 (2008).
- [6] Y. D. Park, A. T. Hanbicki, J. E. Mattson and B. T. Jonker, *Appl. Phys. Lett* **81**, 1471 (2002).
- [7] A. Nath, Z. Klencsar, E. Kuzmann, Z. Homonnay, A. Vertes, A. Simopoulos, E. Devlin, G. Kallias, A. P. Ramirez, and R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **66**, 212401 (2002).
- [8] H. OHNO, *Science*, **281**, 951 (1998).
- [9] J. Kossut and W. Dobrowolski, *Handbook of Magnetic Materials*, K. H. J. Buschow, ed, Vol **7**, North-Holland, 231(1993).
- [10] Y. D. Park, A. T. Hanbicki, S. C. Erwin, C. S. Hellberg, J. M. Sullivan, J. E. Mattson, T. Ambrose, A. Wilson, G. Spanos and B. T. Jonker, *Science*, **295**, 651 (2002).
- [11] Y.-J. Zhao, T. Shishidou and A. J. Freeman, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 047204 (2003).
- [12] S. Cho, S. Choi, S. C. Hong, Y. Kim, J. B. Ketterson, B.-J. Kim, Y. C. Kim and J.-H. Jung, *Phys. Rev. B* **66**, 033303 (2002).
- [13] Y. D. Park, A. Wilson, A. T. Hanbicki, J. E. Mattson, T. Ambrose, G. Spanos and B. T. Jonker, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2739 (2001).
- [14] S. Choi, S. C. Hong, S. Cho, Y. Kim, J. B. Ketterson, C.-U. Jung, K. Rhie, B.-J. Kim and Y. C. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3606 (2002).
- [15] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 363 (1996).
- [16] S. Cho, S. Choi, G.-B. Cha, S. C. Hong, Y. Kim, Y.-J. Zhao, A. J. Freeman, J. B. Ketterson, B. J. Kim, Y. C. Kim and B.-C. Choi, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 257203 (2002).
- [17] K. Sato, G. A. Medvedkin, T. Nishi, Y. Hasegawa, R. Misawa, K. Hirose, AND T. Ishibashi, *J. Appl. Phys.* **89**, 7027 (2001).
- [18] P. Mahadevan and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 047205 (2002).
- [19] Y. J. Zhao, S. Picozzi, A. Continenza, W. T. Geng and J. Freeman, *Phys. Rev. B* **65**, 094415 (2002).
- [20] G. A. Medvedkin, T. Ishibashi, T. Nishi, K. Hayata, Y. Hasegawa and K. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 949 (2000).
- [21] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. v. Engen, and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983).
- [22] Emmanuel Favre-Nicolin, Thèse de doctorat, Université Grenoble I - Joseph Fourier (2003).
- [23] K. A. Shaw, E. Lochner, D. M. Lind, R. C. DiBari, P. Stoyanov, , and B. Singer, *J. Appl. Phys* **79**, 5841 (1996).

- [24] K. Schwarz, J. Phys. F: Met. Phys **16** L211 (1986).
- [25] W.E. Pickett and D. J. Singh. Phys. Rev. B **53**, 1146 (1996).
- [26] J. Fontcuberta, L. Balcells, M. Bibes, J. Navarro, C. Frontera, J. Santiso, J. Fraxedas, B. Martinez, S. Nadolski, M. Wojcik, E. Jedryka and M. J. Casanove, J. Magn. Magn. Mater. **242**, 98 (2002)
- [27] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura. Nature **395**, 677 (1998).
- [28] B. Engel, N. Rizzo, J. Janesky, J. Slaughter, R. Dave, M. DeHerrera, M. Durlam and S. Tehrani, IEEE Transactions on Nanotechnology **1**, 32 (2002).
- [29] J.-G. Zhu and C. Park, Materials Today **9**, 36 (2006).
- [30] S. X. Wang, A. M. T. *Magnetic Information Storage Technology*. Academic Press, San Diego (CA) USA, (1999).
- [31] C. Kittel, *Physique de d'état solide*. Dunod, Paris, (2005).
- [32] M. Respaud and J. Carrey, , *Cours de Nanomagnétisme et Spintronique*, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, (2009).
- [33] S. J. Blundell: *Magnetism in condensed matter*, oxford master series in condensed matter physics (2001).
- [34] L. Couture and R. Zitoun. physique statistique Édition ellipses (1992).
- [35] P. W. Anderson, Phys. Rev. **100**, 675 (1955).
- [36] J. Kanamori, Journal of physics and chemistry of solids. **10**, 87 (1959).
- [37] Zener, Phys. Rev. **83**(3), 440 (1951).
- [38] M. A. Ruderman, H. Ohno, and C. Kittel, Phys. Rev. **96**, 99 (1954).
- [39] Mathieu Malfait, Thèse de doctorat, Université catholique de Louvain (2005)
- [40] T. Dietl, H. Ohno, and F. Matsukura, Phys. Rev. B **63**, 195205 (2001)
- [41] S. J. Blundell: *Magnetism in condensed matter*, oxford master series in condensed matter physics (2001).
- [42] Gary Wulfsberg, *chimie inorganique*, traduit en français à paris, (2002).

Chapitre II : Etude bibliographique des matériaux étudiés

II.1 Introduction

L'étude des matériaux à coordination tétraédrique pour les applications spintroniques a eu un intérêt considérable dans la communauté scientifique de la découverte du ferromagnétisme à température supérieure à 110°K dans le système $Ga_xMn_{1-x}As$ [1, 2]. Par la suite Les travaux se sont étendues aux matériaux chalcopyrites II-IV-V₂, I-III-VI₂, II₂-IV-VI₄, II-III₂-VI₄ et chalcogénures quaternaires I₂-II-IV-VI₄ [3-8]. Dans cette optique, on s'y intéressé au système quaternaire à empilement tétraédrique I-II₂-III-VI₄.

Ce chapitre décrit l'état actuel des connaissances concernant les matériaux chalcogénures quaternaires de formule chimique I-II₂-III-VI₄ ainsi que leurs parents les ternaires I-II-VI₂ qui sont très potentiel pour les applications photovoltaïques et optiques non linéaires.

II.2 La structure à empilement tétraédrique :

Les composés à environnement tétraédrique constituent une extension naturelle des composés de structure Zinc Blende (II-VI) dont ils découlent cristallographiquement. En fait, ces composés sont l'une des prévisions de Goodman partant de la colonne IV de structure diamant caractérisée par le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ où chaque atome est entouré par quatre plus proches voisins qui se localisent dans les coins d'un tétraèdre régulier. Sa maille peut être vue comme l'interpénétration de deux cubes à face centrées. La structure diamant forme la source d'une famille de structures basée sur l'emplacement des atomes sur deux sous-structures. Une caractéristique importante de toutes les structures tétraédriques c'est que chaque atome peut être décrit comme ayant quatre liaisons covalentes et exige donc quatre électrons de valence. Tout composant dont la structure dérive du diamant est appelé "adamantine". Etant donné la règle que le nombre moyen d'électrons de valence par atome est quatre ; une large gamme de structures tétraédriques peuvent être dérivée. Parmi les substitutions de la structure diamant, on trouve les binaires de structure II-VI [9] qui cristallisent dans la structure cubique de type sphalérite (blende) (groupe d'espace $F\bar{4}3m$) comme CdTe. La substitution cationique des composés II-VI donne lieu à des matériaux ternaires possédant de nouveau une structure à coordination tétraédrique : la structure de formule chimique I-III-VI₂ (voir figure II.1) où (I=Cu, Ag, III=Al, Ga, In et VI=S, Se, Te) par substitution d'atomes ayant le même nombre de valence par atome et une structure cristalline ne subissant pas de grande modification. Il existe deux structures fondamentales qui obéissent à la règle de l'octet: la structure tétragonale ($a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) de type chalcopyrite (CH) (groupe d'espace $I42d$) [1] et la structure (CA). La structure CH avec un gap de bande plus grand est toujours plus stable que la structure CA [10]. La substitution ordonnée du métal dans les composés II-VI par deux métaux (I et III) double la période de l'identité de la cellule élémentaire cubique initiale (par définition le long de la direction z) avec une distorsion tétragonale $\eta=c/2a \neq 1$ en raison de différentes interactions entre I-VI et III-VI qui permet d'avoir différentes longueurs de liaison ($R_{I-VI} \neq R_{III-VI}$) et angles de liaison [9]. Cela conduit à un déplacement des anions à partir du site idéal tétraédrique par une quantité $|u - 1/4|$ (où u est l'anion coordonnée x). Les paramètres η et u sont appelés les degrés de liberté structurelle de la structure type chalcopyrite [10]. Finalement la substitution des ternaires conduit aux composés quaternaires appelés les chalcogénures. Dans cette famille on cite les

quaternaires I₂-II-IV-VI₄ qui ont été intensivement étudiés expérimentalement et théoriquement pour être des alternatives pour les ternaires Cu^{III}VI₂ (VI= S, Se) dans les cellules photovoltaïques.

II.3 Structure de composés ternaires I-III-VI₂

Un gap proche de l'extremum du spectre solaire, ainsi des coefficients d'absorption très élevés, supérieur à 10⁵ cm⁻¹ font des composés A^IB^{III}C^{VI}₂ des candidats potentiels pour la réalisation des cellules solaires a bon rendement et a faible cout. Une étude complète sur matériaux chalcopyrites a été faite au début des années 70 par Shay et Wernick [11]. Étant donné que les premiers travaux étaient principalement sur les échantillons cristallins simples, motivé par leur potentiel pour les applications optiques non linéaires, les émetteurs de la lumière visible, et les détecteurs photoélectriques [12], les études expérimentales actuelles sont consacrées aux couches minces vu leurs grandes perspectives dans le domaine des cellules solaires.

Les ternaires ABC₂ cristallisent dans la structure chalcopyrite de groupe spatial *I42d*. Cette structure tétragonale peut être décrite comme un empilement de deux structures zinc blende dans lequel les sites tétraédriques sont occupés par des atomes du groupe VI (Se) (anions) et les autres sites sont occupés de manière ordonnée par des atomes des groupes I (Cu) et III (In) (cations). Le ratio des paramètres de maille *c/a* est légèrement différent de 2 (distorsion tétraédrique), ce qui est dû à des différences d'énergie entre les liaisons I-VI et III-VI ($R_{I-VI} \neq R_{III-VI}$) [12]. La distorsion tétragonale de la maille élémentaire est donnée par le facteur $\eta = c/2a$ ou *a* et *c* sont les paramètres de maille et le déplacement anionique *u* est défini par :

$$u = \frac{1}{4} + \frac{R_{I-VI}^2 - R_{III-VI}^2}{a^2} \quad \text{II.1}$$

Le passage de la structure sphalérite à la structure chalcopyrite provoque une diminution de la symétrie et un changement du volume de la maille et cela se traduit par les distances cation-chalcogène donné par [13] :

$$R_{I-VI} = a \sqrt{u^2 + \frac{\eta^2 + 1}{16}} \quad \text{II.2}$$

$$R_{III-VI} = a \sqrt{\left(u - \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1 + \eta^2}{16}}$$

Il existe 36 composés ternaires de structure chalcopyrite qui sont des combinaisons de (I=Ag, Cu), (III= Al, Ga, In) et (VI=Se, Te, S). En outre ces semi-conducteurs couvrent une large gamme de mobilités des porteurs, et des gaps optiques qui varient entre 1eV pour le (CuInTe₂), jusqu'à 3,5 eV pour le (CuAlS₂) [14]. Parmi ces composés on cite ceux qui sont très prometteur au niveau industriel : CuInSe₂, CuInS₂ et CuGaSe₂ caractérisés par les énergies de gap : 1.04 eV, 1.5 eV et 2.7 eV respectivement et qui présentent les parents de nos composés. Jaffe et Zunger [13] et par une étude de structure de bandes ont montrés que les énergies de gap

des chalcopyrites Cu-III-VI_2 dépendent fortement de la distorsion tétragonale et du déplacement d'anion u notamment ce dernier.

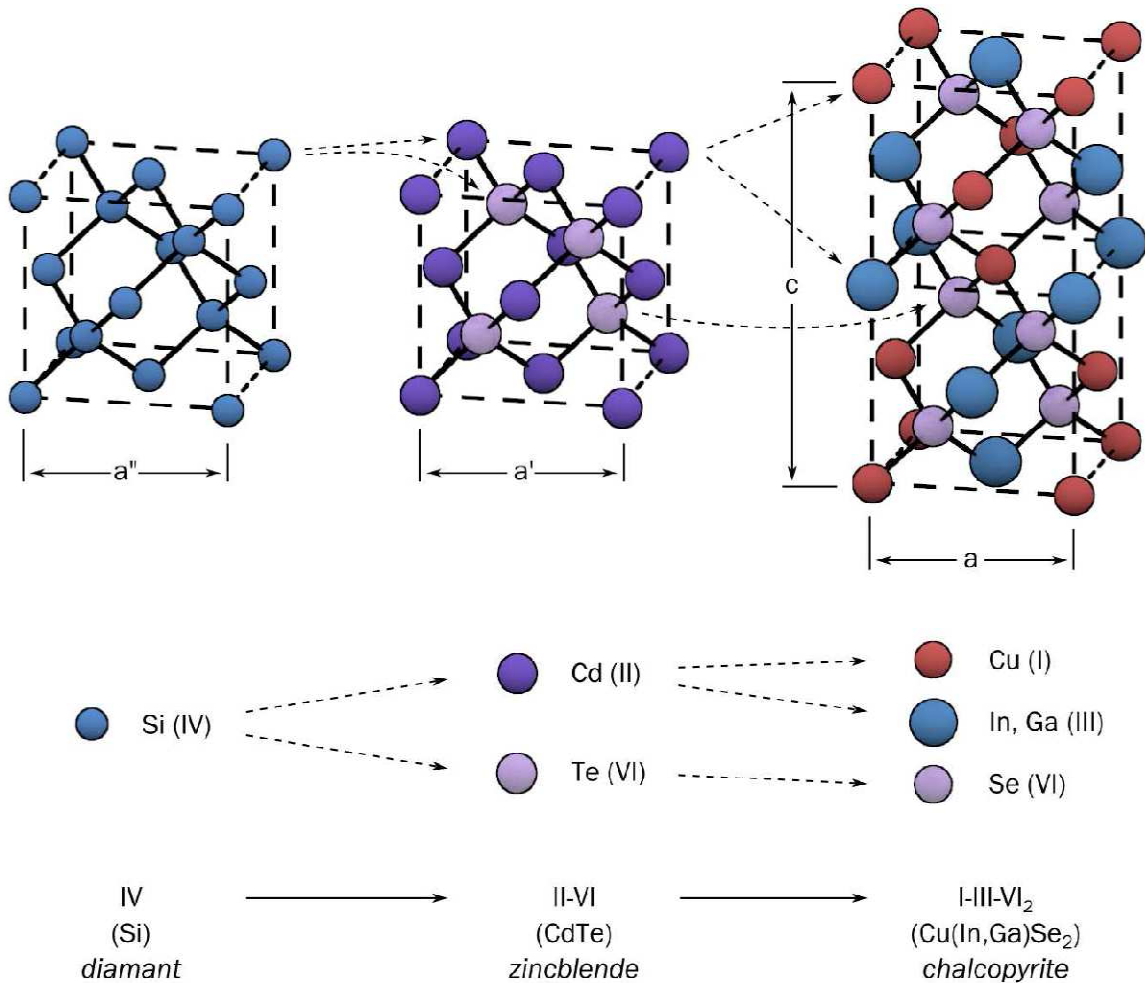


Fig. II.1 : La dérivation de la structure chalcopyrite à partir de la structure diamant d'après [15].

II.4 Importance des composés chalcopyrites ternaires

Parmi les principaux caractéristiques de ces matériaux semi-conducteurs à structure chalcopyrites on cite :

- ✚ Ils sont fabriqués en couches minces, soit de type p soit de type n , ce qui permet une production à faible coût d'une variété de composants en homo-jonction, et hétérojonction.
- ✚ Ils sont tolérants aux impuretés
- ✚ Sont des semi-conducteurs à gap direct, facteur qui minimise la longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaires.
- ✚ Possèdent une énergie de gap située dans l'intervalle optimal pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique.

- ✚ Bonne affinité électronique compatible avec la plus part des fenêtres optiques.
- ✚ Leurs paramètres de maille sont en bon coordinance avec les couches tampons telles que CdS et ZnO et permettant de réduire les états d'interface.
- ✚ La possibilité d'élaboration par plusieurs techniques et sur différents types de substrat.
- ✚ Grande stabilité électrique et thermique sous les conditions de traitements.
- ✚ Excellente résistance aux irradiations

On peut dire que l'importance de ces matériaux réside dans leurs applications optoélectroniques, en particulier dans le visible, l'infrarouge par l'intermédiaire des cellules solaires et les diodes électroluminescentes ou les détecteurs.

II.5 Généralités sur les chalcogénures quaternaires I-II₂-III-VI₄ :

Les matériaux chalcogénures quaternaires sont classés comme des dérivés des composés ternaires I-III-VI₂. La substitution cationique conduisant à ces composés quaternaires à liaisons tétraédriques a été d'abord étudiée par Goodman et Pomplin en 1950-1960 à partir des ternaires en respectant la règle d'octet [16, 17] de la manière:

- En remplaçant un atome du groupe I et un autre du groupe III par deux atomes du groupe II pour avoir la famille I-II₂-III-IV₄.
- En remplaçant deux atomes du groupe III par un atome du groupe II et un autre du groupe IV pour avoir la famille I₂-II-IV-VI₄. Le schéma de la substitution cationique est représenté dans la Fig. II.2.

Cette stratégie de substitution a été adoptée par plusieurs groupes dans le but d'avoir de nouveaux matériaux à des propriétés désirées [16, 17].

À propos de la famille I-II₂-III-IV₄ dont on s'intéresse, la dérivation mène à trois types de structures cristallines fondamentales obéissant à la règle d'octet : la première est la structure kesterite (KS) de groupe d'espace $I\bar{4}$, la structure stannite (ST) de groupe d'espace $I\bar{4}2m$ et la structure primitive mixte CA(PMCA) de groupe d'espace $P42m$ [18]. La KS est la structure de l'état fondamental, alors que la ST et la structure PMCA ont des énergies plus élevées au total. Cela suit la même tendance que leurs structures ternaires parents, c'est-à-dire CH est plus stable que CA. En effet, similaires aux analogues ternaires, on trouve que la structure KS a une énergie inférieure [19]. Cependant, bien que la structure KS possède une énergie plus faible, la différence d'énergie entre la KS et la structure ST est très faible, environ quelques meV/atome [19-22] ce qui confirme que les deux structures existent lors de la synthèse des composés et explique le désordre structural de ces matériaux [23, 19]. La structure PMCA a une énergie plus élevée que les deux autres et par conséquent elle ne sera pas considérée dans notre étude. Une diminution de la symétrie est constatée lors du déplacement du ternaire vers les quaternaires. Le déplacement d'anions augmente avec la dégradation de la symétrie de la sphalérite (position idéale $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$) → chalcopyrite $(x, \frac{1}{4}, \frac{1}{8})$ → stannite (x, x, z) → la structure kesterite (x, y, z) . On note que dans la structure chalcopyrite deux cations différents sont impliqués dans les tétraèdres des cations alors que dans la structure de type stannite et kesterite trois cations

différents forment les tétraèdres. L'existence de trois types de cations résulte en trois différentes longueurs de liaison anion-cation qui sont responsables du déplacement d'anion de sa position idéale zinc blende site. Cette distorsion est mesurée par les paramètres de déplacement anionique (u_x, u_y, u_z). Finalement on résume que les deux structure KT et ST ont une structure tétragonale comme la structure chalcopyrite, mais relativement a cette dernière qui possède trois paramètres structurales $a, \eta = c/2a$ et un paramètre de déplacement anionique u , les chalcogénures quaternaires ST et KT ont cinq paramètres structurales $a, \eta = c/2a$ et trois paramètres de déplacement anioniques (u_x, u_y, u_z).

Le déplacement d'anion dans la structure ST ou on trouve trois liaisons anion-cation différentes est défini différemment de celui de la KS caractérisée par quatre liaisons différentes [30] :

$$u_{ST} = \frac{1}{4} + \left[R_{II-VI}^2 - \frac{R_{I-VI}^2 + R_{III-VI}^2}{2} \right] / a^2 \quad (II.3)$$

$$u_{KS} = \frac{1}{4} + \left[\frac{R_{(II-VI)1}^2 + R_{(II-VI)2}^2}{2} - \frac{R_{I-VI}^2 + R_{III-VI}^2}{2} \right] / a^2$$

D'après les travaux de S. Chen et ces collaborateurs [22], on note que la structure stannite est la structure fondamentale quand les cations sont issus de la même ligne du tableau périodique comme le cas du matériau $CuFe_2GaSe_4$ par contre si les cations sont originaires de différentes lignes du tableau périodique, les deux structures ST et KT sont fondamentales. D'après la littérature ces matériaux quaternaires sont prometteurs pour les applications photovoltaïques [24], spintroniques [25, 26], optiques non linéaires [27] et thermoélectriques [28]. Dans cette famille on s'intéresse aux composés $Cu-Fe_2-III-VI_4$ ou ($III=Al, Ga, In$ et $VI=Se$). Les structures kesterite et stannite sont représentés dans la figure II.3(a) et (b) respectivement, la principale différence entre les deux est l'organisation des cations (voir Figure II.3) et la position de l'anion VI : dans le groupe d'espace $I\bar{4}2m$ le chalcogène est en position $8i (x, x, z)$ et non pas $8g (x, y, z)$ comme le cas de la kesterite $I\bar{4}$.

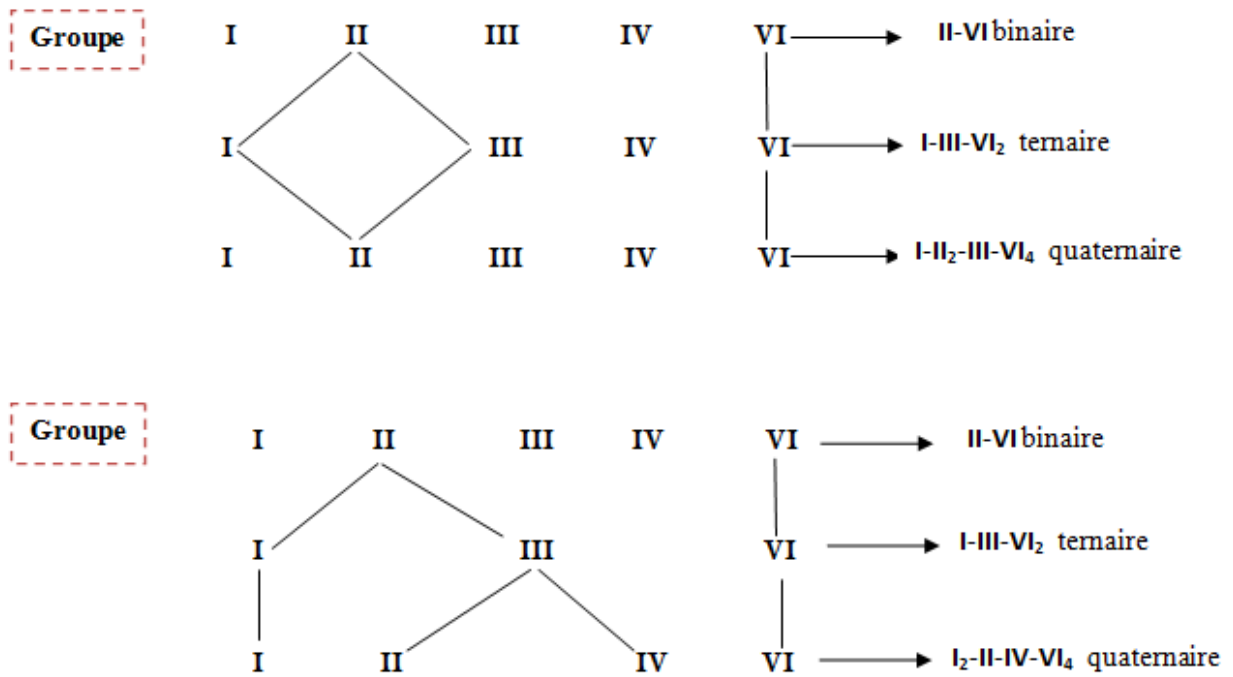


Fig II.2 : Diagramme de substitution cationique avec les structures correspondantes à partir des binaires (II-VI) zinc blende.

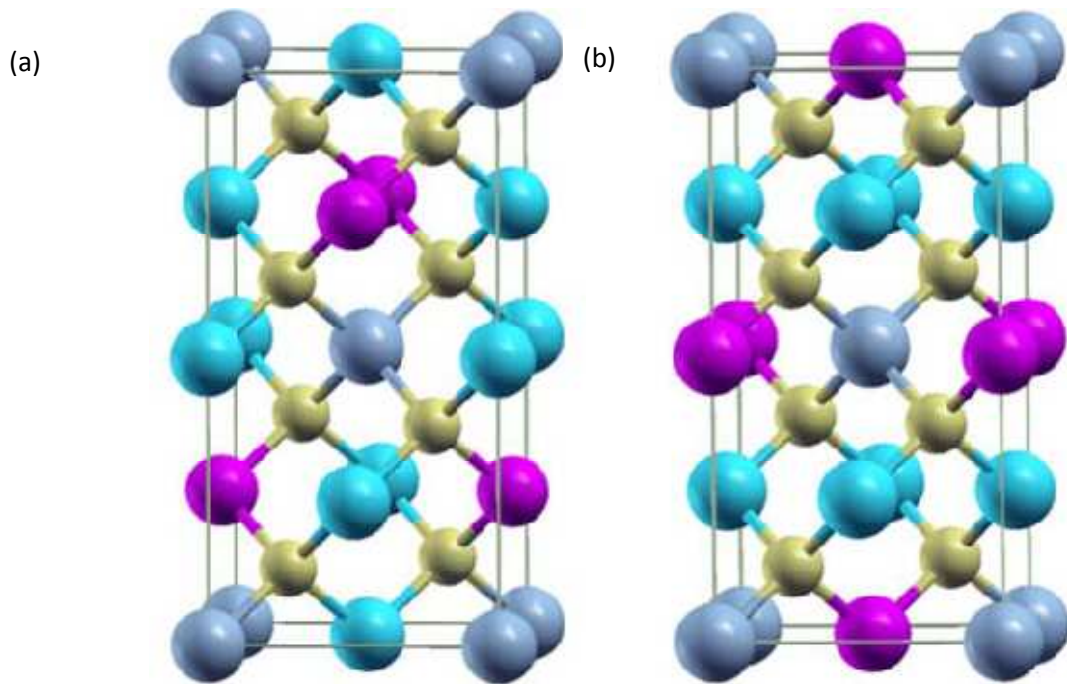


Figure II.3: La structure cristalline de Cu-II₂-III-Se₄ en (a) Kesterite (KS) et (b) Stannite (ST) (Bleu: groupe I, mauve: groupe III, bleu clair (cyan): groupe II et le jaune pour groupe VI). [26]

II.6 Les chalcogénures quaternaires de type Cu-Fe₂-III-Se₄

Expérimentalement l'addition des binaires (II-VI) aux ternaires (I-III-VI₂) donne naissance aux alliages (I-III-VI₂)_{1-x} - (II-VI)_x [30]. Pour une composition bien précise on obtient les composés de structure I-II₂-III-VI₄. Notre étude est focalisée sur les matériaux CuFe₂IIISe₄ ou (III=Al, Ga et In). Les travaux réalisés pour ces composés consiste uniquement le côté structurale.

❖ CuFe₂AlSe₄

La synthèse du composé quaternaire CuFe₂AlSe₄ date depuis l'an 2000 par le groupe vénézuélien CES et LS, est généralement réalisée a partir d'un mélange entre le binaire (FeSe) et le composé ternaire (CuAlSe₂). Ce mélange produit un composé de structure (FeSe)_x-(CuAlSe₂)_{1-x} et pour une composition $x=0.33$ on obtient notre matériau CuFe₂AlSe₄. L'étude par diffraction X a montré que ce composé possède une structure quadratique et subit un changement de symétrie de tétragonale centré (*I*) à tétragonale primitive (*P*) [31], avec des paramètres cristallins très similaires au composé chalcopyrite ternaire CuAlSe₂ [33] et au chalcogénures quaternaire CuFeAlSe₃ [35] (voir le tableau II.1).

❖ CuFe₂GaSe₄

A notre connaissance aucune étude n'a été rapportée a ce matériau à ce jour.

❖ CuFe₂InSe₄

Le système (CuInSe₂)_{1-x}-(FeSe)_x est généré par l'addition des binaires (FeSe) aux ternaires (CuInSe₂), pour une composition $x=2/3$ on aura le matériau CuFe₂InSe₄. Ce dernier a été synthétisé en 2006 et l'analyse XRD a montré qu'il cristallise dans la structure stannite de groupe d'espace $I\bar{4}2m$ n°121 [32] et il considère comme un dérivé de la structure sphalérite. Les atomes de cette structure occupent les positions Wyckoff groupés dans le tableau (II.1). Les détails des paramètres structuraux de ce composé sont collectés dans le tableau II.2.

Tableau II.1 : Position Wyckoff des atomes dans la structure stannite de groupe d'espace $I\bar{4}2m$ du matériau $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ [32].

Atomes	Ox	Wyckoff	x	y	z
Cu	+1	$2b$	0	0	0.5
Fe	+2	$4d$	0	0.5	0.25
In	+3	$2a$	0	0	0
Se	-2	$8i$	0.2608	0.2608	0.1281

Tableau II.2 : Paramètres de la cellule unité des composés $\text{CuFe}_2\text{IIISe}_4$ comparés à ceux de CuIIISe_2 et CuFeIIISe_3 .

Composé		$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	c/a	$V(\text{Å}^3)$	
CuAlSe_2	$I\bar{4}2d$	5.606	10.90	2.12	342.6	[33]
CuFeAlSe_3	$P\bar{4}2c$	5.609	10.963	1.95	344.9	[35]
CuInSe_2	$I\bar{4}2d$	5.781	11.642	2.01	389.1	[34]
CuFeInSe_3	$P\bar{4}2c$	5.776	11.598	2.00	386.97	[35]
$\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$	$I\bar{4}2m$	5.604	10.98	1.96	344.8	[31]
$\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$	$I\bar{4}2m$	5.769	11.495	1.97	382.62	[32]

Références

- [1] H. Ohno, Science **281**, 591 (1998); H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye, Appl. Phys. Lett. **69**, 363 (1996)
- [2] T. Dietl, H. Ohno, J. Cibert, and D. Ferrand, Science, **287**, 1019 (2000).
- [3] Y. J. Zhao and A. Zunger, Phys. Rev. B **69**, 104422 (2004).
- [4] G.A. Medvedkin, T. Ishibashi, T. Nishi, K. Hayata, Y. Hasegawa, and K. Sato, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L949 (2000).
- [5] S. Picozzi, Y.J. Zhao, J. Freeman and B. Delly, Phys. Rev. B **66**, 205206 (2002).
- [6] M. Quintero, M. Morocoima, E. Quintero, D. Ferrer, D. Caldera, N. Marchan and P. Boracanda, Res. Mex. Fis. **S 53**, 154 (2007).
- [7] R. Tovar, M. Quintero, E. Quintero, P. Bocaranda, J. Ruiz, R. Cadenas, A.E. Mora, L. Hoeger, J.M. Briceno, H. Rakoto, J.M. Broto and R. Barbaste, Mater. Res. Bull. **37**, 1011 (2002).
- [8] M. Quintero, R. Tovar, A. Barreto, E. Quintero, A. Revero, J. Gonzalez, G. Sanchez Porras, J. Ruiz, P. Bocaranda, J.M. Broto, H. Racoto and R. Barbaste, Phys. Stat. Sol. b **209**, 135 (1998).
- [9] G. Kühn and H. Neumann, Z. Chem. **27**, 197 (1987).
- [10] D. S. Su and S. H. Wei, Appl. Phys. Lett. **74**, 2483 (1999).
- [11] J. L. Shay and J. H. Wernik, Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications. Oxford: Pergamon Press, (1975).
- [12] S. Wagner, J. L. Shay, B. Tell, and H. M. Kasper, Appl. Phys. Lett. **22**, 351 (1973).
- [13] J. E. Jaffe and A. Zunger, Phys Rev. B **29**, 1882 (1994).; J.E. Jaffe and A. Zunger, Phys. Rev. B **29**, 1982 (1984).
- [14] Eveline Rudigier. Phase transformations and crystalline quality of CuInS₂ thin films, these de doctorat (2004).
- [15] W. N. Shafarman, S. Siebentritt, and L. Stolt. Cu(InGa)Se₂ Solar Cells. In Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, 546 (2011).
- [16] C. H. L. Goodman, J. Phys. Chem. Solids **6**, 305 (1958).
- [17] B. R. Pamplin, J. Phys. Chem. Solids **25**, 675 (1964).
- [18] A. Walsh. S. -H. Wei. S. Chen, and, X. G. Gong, **34th** IEEE Photovoltaic Specialists Conference.
- [19] S. Schorr, H. J. Hoebler, and M. Tovar, Eur. J. Miner. **19**, 65 (2007).
- [20] C. Persson, J. Appl. Phys. **107**, 053710 (2010).
- [21] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh and S. H. Wei, Apply. Phys. Lett. **94**, 041903 (2009).
- [22] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh and S. H. Wei, Phys. Rev. B **79**, 165211 (2009).
- [23] S. Schorr, Thin Solid Films **515**, 5985 (2007).
- [24] Q. Guo, G.M. Ford, W.C. Yang, B.C. Walker, E.A. Stach, H.W. Hillhouse and R. Agrawal, J. Am. Chem. Soc. **132**, 17384 (2010).
- [25] S. A. Chambers, Y.K. Yoo, MRS Bull. **28**, 706 (2003).
- [26] S. Chen, W. J. Yin, J. H. Yang, X. G. Gong, and S. H. Wei, Appl. Phys. Lett. **95**, 052102 (2009).
- [27] Y. Li, W. Fan, H. Sun, X. Cheng, P. Li, X. Zhao, J. Phys. Condens. Matter. **23**, 225401 (2011)

- [28] C. Sevik, T. Cagin, Phys. Rev. B **82**, 045202 (2010).
- [29] Y. Zhang, X. Yuan, X. Sun, B.-C. Shih, P. Zhang, and W. Zhang, Phys.Rev. B **84**, 075127 (2011).
- [30] E. Parthé, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischer (Eds.), Intermetallic compounds, principles and applications, Vol **1**, Jhon Wiley and Sons, Chichester, UK, (1995).
- [31] P. Grima-Gallardo, K. Cardenas , M. Quintero, , J. Ruiz, G. E. Delgado, Materials research Bulletin **36**, 861 (2001).
- [32] G. E. Delgado, A. J. Mora, P. Grima-Gallardo, M. Quintero, J of alloys and compounds **454**, 306 (2008).
- [33] H. Hahn, G. Frank, W. Klinger, A. D. Meyer, G. Stöerger, Untersuchungen über ternäre Chalkogenide V. Z. Anorg. Allg. Chem. **271**, 153 (1953).
- [34] K. S. Knight, Mater. Res. Bull. **27**, 161 (1992).
- [35] G. E. Delgado, A. J. Mora,G. E. Contreras, P. Grima-Gallardo, S. Duran, M. Munoz, M. Quintero, Cryst. Res. Technol, 1 (2009).

Chapitre III : Méthodologie

Introduction

La physique des matériaux consiste la compréhension et l'exploitation des systèmes d'électrons et noyaux en interaction. En principe toutes les propriétés des matériaux peuvent être répertoriées si l'on dispose d'outils de calcul efficaces pour la résolution de ce problème de mécanique quantique. Les méthodes ab-initio se révèlent être des outils de choix qui permettent de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative à l'aide des équations de la mécanique quantique. Sert aussi à comprendre les données expérimentales, orienté l'expérimentation et de faire des prédictions pour des nouveaux matériaux. Une méthode ab initio basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT : Density Functional Theory) a donc été employée dans cette étude. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité [1-4] c'est imposée actuellement comme étant l'outil théorique le plus intéressant pour la description et l'analyse des propriétés électroniques des systèmes physiques et chimiques, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons [1, 2]. Elle assure l'exploration des propriétés de la matière sans connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés. Cette méthode permet la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, associée à l'ensemble des particules qui constituent le solide et permet ainsi de déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental dont l'énergie. Développée dans le milieu des années 60, la densité électronique $\rho(r)$ y occupe la place centrale au lieu de la fonction d'onde à N corps $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Dans ce chapitre, on exposera les fondements de la DFT. Nous détaillons ensuite les différentes approximations qui interviennent dans sa mise en œuvre pratique.

III.1 Problème à plusieurs corps

La caractérisation des propriétés d'un matériau (un solide en ce qui nous concerne) est une conséquence directe des fonctions d'ondes, états quantiques et niveaux d'énergie que peuvent occuper les électrons d'un système. L'étude quantique d'un solide soumis à un potentiel indépendant du temps est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire, associée à l'ensemble des particules (N électrons et M noyaux) qui constituent le solide. Cette équation découverte en 1926 porte le nom de son père, Erwin Schrödinger, est donnée par :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{III.1})$$

Où H désigne l'hamiltonien du système et où ψ et E sont respectivement le vecteur et la valeur propre du système, soit la fonction d'onde d'un état stationnaire et son énergie. L'hamiltonien du solide dans sa globalité, est donné par :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{Ne} \quad (\text{III.2})$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{\nabla_{R_\alpha}^2}{M_\alpha} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|r_\alpha - r_\beta|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (\text{III.3})$$

T_e : l'énergie cinétique des électrons,

T_N : l'énergie cinétique des noyaux,

V_{N-N} : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux,

V_{N-e} : l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,

V_{e-e} : l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

∇^2 : L'opérateur Laplacien, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

\hbar : La constante de Planck réduite ($\hbar = h/2\pi$)

La solution de l'équation (III.1) conduit à la résolution d'un problème à N corps. La résolution de cette équation, également appelée équation aux valeurs propres, permet d'obtenir l'énergie d'un système mais aussi beaucoup d'autres propriétés. En théorie, résoudre cette équation permet de tout connaître du système. Citation de Schrödinger: "*if we can solve this equation we know everything about the system*". Il n'est cependant possible de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps (sauf pour des systèmes mono-électroniques, dits hydrogénoïdes) que de façon approchée. Il est nécessaire d'introduire des approximations principalement à deux niveaux : la fonction d'onde et l'hamiltonien. Par chance, la masse des noyaux et des électrons va nous permettre de justifier une approximation très utile, l'approximation de Born-Oppenheimer.

III-2 Approximation de Born-Oppenheimer

La première étape dans la simplification de l'équation (III.3) est l'approximation de Born et Oppenheimer [5] qui consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, compte tenu de la grande différence de masse entre noyaux et électrons (rapport supérieur ou égal à 1836), le temps de réponse des électrons est ainsi "instantané" par rapport à celui des noyaux, ce qui va nous permettre d'écrire la fonction d'onde totale comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux, et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons et ne dépendant que de façon paramétrique des positions ioniques (c'est-à-dire ne dépend que de la position instantanée des noyaux et pas de leur dynamique) :

$$\Psi(r, R) = \Psi_N(R) \Psi_e(r, R) \quad (\text{III.4})$$

Où $\Psi_N(R)$ est la fonction d'onde associée aux noyaux et $\Psi_e(r, R)$ est la fonction d'onde associée aux électrons avec les noyaux fixés dans la position R.

On néglige ainsi l'énergie cinétique T_N des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien de l'équation (II.1) dans l'approximation de Born-Oppenheimer [5] peut donc se réduire à un hamiltonien électronique :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{Ne} \quad (\text{III.5})$$

Si on remplace les équations (III.4) et (III.5) dans l'équation (III.1), on obtient:

$$H\Psi_e(r, R) = E\Psi_e(r, R) \quad (\text{III.6})$$

Bien que l'énergie cinétique et les interactions électrons-noyaux ne couplent pas les coordonnées des différents électrons, le potentiel d'interaction électron-électron rend impossible la résolution de l'équation de Schrödinger pour un nombre d'électrons supérieur à un. Afin de contourner ce problème, Hartree [6] puis Fock [7] ont considérés que chaque électron est soumis à un champ moyen crée par tous les autres électrons. Le problème passe d'un système à plusieurs électrons en interaction au problème d'une particule plongée dans un champ moyen : approximation des électrons indépendants.

III.3 Approximation du champ auto-cohérent

III.3.1 Approximation de Hartree

La tentative prise par Hartree [6] exprime la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques (spin- orbitales). Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. La fonction d'onde électronique s'écrit :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi(r_1)\psi(r_2) \dots \psi(r_N) \quad (\text{III.7})$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 \psi_i(r) + V_{eff}(r) = \varepsilon_i \psi_i \quad (\text{III.8})$$

Dans l'équation (III.8) le premier terme correspond à l'énergie cinétique et $V_{eff}(r)$ est le potentiel que subit l'électron, dit effectif. Le choix de ce potentiel est tel que l'équation (III.8) a une solution. Celle-ci est basée sur le principe variationnel. En outre, ce potentiel doit tenir compte de l'interaction électron-noyau :

$$V_N = \sum -\frac{Ze^2}{|r-R|} \quad (\text{III.9})$$

et de l'action des autres électrons. Ce dernier effet est plus délicat à prendre en compte et dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative $\rho(\mathbf{r}')$. En outre, l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(r)$ provenant de l'ensemble des électrons voisins exprimé par :

$$V_H = \int -e \frac{\rho(r') dr'}{|r-r'|} \quad (\text{III.10})$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(r) = V_H(r) + V_N(r) \quad (\text{III.11})$$

Les fonctions propres résultant de la solution de l'équation (III.8) permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(r) = \sum_i \psi_i(r) \psi_i^*(r) \quad (\text{III.12})$$

La relation densité-potentiel est obtenue par l'équation de Poisson : $\Delta V_H = -\frac{\rho}{\epsilon_0}$ où $V_H(\mathbf{r})$ est le potentiel de Hartree en \mathbf{r} et $\rho(\mathbf{r})$ est la densité électronique. ϵ_0 est la constante diélectrique du vide. Ceci sous-tend bien le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont interdépendantes. Un grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

La fonction d'onde représentée par l'équation (III.7) n'est cependant pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli. Celui-ci a montré que pour les fermions (particules à spin 1/2.), un spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin.

III.3.2 Approximation d' Hartree-Fock

La fonction d'onde d'un système multiélectronique doit être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées d'espace et de spin de deux électrons :

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_j, \dots, r_N) = -\psi(x_1, x_2, \dots, x_j, x_i, \dots, r_N) \quad (\text{III.13})$$

Cette propriété découle du principe d'indiscernabilité des électrons. La probabilité de trouver le système électronique dans une configuration donnée reste inchangée si on intervertit les coordonnées spatiales et de spin de deux électrons :

$$|\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_j, \dots, r_N)|^2 = |\psi(x_1, x_2, \dots, x_j, x_i, \dots, r_N)|^2$$

Le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde poly électronique respecte en même temps le principe d'exclusion de Wolfgang Ernest Pauli (prix Nobel de physique en 1945).

Celui-ci interdit à deux électrons d'occuper le même espace quand ils ont le même spin :

$\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_i, \dots, r_N) = -\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_i, \dots, r_N)$. Cette égalité n'est possible que si $\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_i, \dots, r_N) = 0$. L'écriture la plus simple et la plus utilisée de la fonction d'onde qui tient compte de cette propriété est celle de l'approximation de Hartree-Fock , élaborée dans les années 1930 [7], et a été introduite pour remédier et généraliser le concept de l'approximation de Hartree en montrant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de John Clark Slater construit à partir de n-spin orbitales donné par :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(r_1)\psi_2(r_1) & \cdots & \psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N)\psi_2(r_N) & \cdots & \psi_N(r_N) \end{bmatrix} \quad (\text{III.14})$$

Cette façon d'écrire la fonction d'onde ψ (l'équation (III.7)) sous la forme d'un déterminant est très astucieuse. On tient implicitement compte plus finement de toutes les interactions. Cette approximation donne de bons résultats en physique moléculaire mais pour les solides, elle est non fiable. Dans le cas des métaux l'approche HF conduit à des contradictions avec l'expérience puisqu'elle trouve une densité d'état nulle au niveau de Fermi. Ceci met en évidence, les effets de Corrélation entre électrons sont absents dans cette approximation.

Ces limitations ont été contournées en partie par l'approximation de la fonctionnelle de densité (DFT), où c'est à partir de la densité électronique et non des fonctions d'onde que l'équation de Schrödinger est résolue. La DFT traite les effets d'échange et de corrélation de façon approximative au moyen de la définition d'une fonctionnelle d'échange-corrélation et permet aussi d'intégrer à son formalisme le traitement de l'énergie de corrélation électronique.

III.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Avant d'aborder la théorie de la fonctionnelle de la densité, il paraît évident de définir son élément central : la densité électronique.

La densité électronique notée, $\rho(r)$, est une fonction positive qui dépend de trois variables seulement, les coordonnées d'espace. Cette quantité, intégrée sur tout l'espace est égale au nombre total des électrons et s'annule à l'infini :

$$\left\{ \begin{array}{l} \lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{array} \right.$$

$\rho(r)$ détermine la probabilité de présence d'un électron dans un élément de volume dr et représente ainsi une observable qui peut être mesurée expérimentalement par diffraction X.

Elle permet la description d'un système chimique et la détermination complète de ses propriétés contrairement à la fonction d'onde; c'est pour cette raison que plusieurs recherches ont été entreprises pour la mise en place d'un formalisme se basant sur cette quantité et qui ont abouti à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

La Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT) est une alternative au traitement de la corrélation électronique par les méthodes ab initio dont ces origines date depuis la fin des années 1920 dans le modèle développé par Thomas-Fermi [8, 9]. Développée en deux temps, par Hohenberg et Kohn des 1964 et par Kohn et Sham en 1965, la DFT est une reformulation du problème à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique, consiste à déterminer à partir de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre donné d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux fixes. Cette théorie repose également sur :

- les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [1] ;
- le principe de résolution de Kohn-Sham.

III.4.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

En se basant sur la théorie de Thomas-Fermi, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie fondamentale d'un système poly électronique ainsi que toutes les autres propriétés sont complètement déterminées par la connaissance de la densité électronique en chaque point de l'espace. Explicitons tout d'abord les deux théorèmes fondateurs [1] de cette technique de résolution de l'équation de Schrödinger :

Théorème 1 : L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité de particules $\rho(r)$ pour un potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ donné.

Ce théorème repose uniquement sur le principe de minimisation de l'énergie du niveau fondamental. On se propose de le démontrer dans le cas limite où l'état fondamental n'est pas dégénéré (mais la démonstration s'étend au cas dégénéré [10]), en raisonnant par l'absurde : Considérons deux potentiels externes V_{ext1} et V_{ext2} provenant de la même densité électronique $\rho(r)$. Nous avons deux Hamiltoniens H_1 et H_2 avec la même densité électronique pour l'état fondamental mais avec des fonctions d'ondes différentes ψ_1 et ψ_2 . Le théorème variationnel nous donne :

$$\langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle < \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle$$

$$E_1^0 < \langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_2 | H_1 - H_2 | \psi_2 \rangle$$

$$E_1^0 < E_2^0 + \int \rho(r) [V_{ext1} - V_{ext2}] dr \quad (III.14)$$

où E_1^0 et E_2^0 sont les énergies des états fondamentaux des Hamiltoniens H_1 et H_2 . Effectuons le même raisonnement sur l'application de H_2 sur ψ_1 et ψ_2 .

$$\langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle < \langle \psi_1 | H_2 | \psi_1 \rangle$$

$$E_2^0 < \langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle + \langle \psi_1 | H_2 - H_1 | \psi_1 \rangle$$

$$E_2^0 < E_1^0 + \int \rho(r) [V_{ext2} - V_{ext1}] dr \quad (III.16)$$

En sommant les deux relations (III.15) et (III.16), nous trouvons l'inégalité :

$$E_1^0 + E_2^0 < E_2^0 + E_1^0 \quad (III.17)$$

Cette relation (III.17) est impossible et donc nous avons une relation univoque entre le potentiel externe et la densité.

Théorème 2 : La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [1] est un principe variationnel analogue à celui proposé dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique. Ce théorème stipule que la

fonctionnelle de Hohenberg et Kohn qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental, donne la plus basse énergie si et seulement si la densité électronique entrée est la véritable densité électronique de l'état fondamental, ce qui revient au principe variationnel :

$$E_0 \leq E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_{NE}[\rho(r)] + E_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{III.18})$$

En d'autre termes, pour une densité $\rho(r)$ associé un potentiel V_{ext} , l'énergie résultante est une borne supérieure de la valeur de l'énergie à l'état fondamental. Ce deuxième théorème assure l'unicité d'une densité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental. Le traitement de systèmes dans un état excité n'est quant à lui pas garanti par cette technique.

Ces deux théorèmes indiquent qu'il y a une correspondance univoque entre l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental.

Attendu que $\rho(r)$ détermine N et $V_{ext}(r)$ et par conséquent toutes les autres propriétés de l'état fondamental comme l'énergie cinétique $T[\rho]$, l'énergie potentielle $V[\rho]$ et l'énergie totale $E[\rho]$ on peut désormais écrire cette dernière comme :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr$$

avec

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + \int V_{ext} \rho(r) dr \quad (\text{III.19})$$

La fonctionnelle $F[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho]$ est universelle (valable quel que soit le système étudié) en ce sens qu'elle ne dépend pas du potentiel externe $V_{ext}(r)$. Elle contient une composante d'énergie cinétique des électrons et une composante d'interaction de Coulomb mutuelle des électrons. La minimisation de cette fonctionnelle fournit directement l'énergie totale du système et la densité de charge de l'état fondamental, à partir de laquelle toutes les autres propriétés physiques peuvent être extraites. Malheureusement, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn n'est pas connue en pratique et, de manière à transformer cette relation en un outil utile. A ce stade, Kohn et Sham [12] se sont intervenues par l'introduction d'un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le problème interactif originel en un auxiliaire, non interactif dont le but d'avoir une résolution a ce problème.

III.4.2 Principe de Kohn et Sham

La densité électronique de l'état fondamental d'un système de particules en interaction peut être calculée comme la densité électronique de l'état fondamental d'un système auxiliaire sans interaction. Comme nous l'avons dit précédemment, l'idée d'utiliser la densité électronique en tant que fonction fondamentale dans la théorie quantique des atomes, molécules et solides a pour origine les débuts de la mécanique quantique avec les travaux de Thomas et Fermi, basés sur l'hypothèse du gaz d'électrons homogène selon laquelle la densité en un point r n'est pas influencée par la densité au point $(r+ dr)$. Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi avaient en effet déjà essayé d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique [8, 9] en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. La faiblesse de cette démarche résidait cependant dans le terme d'énergie cinétique en absence d'orbitales et qui c'est opposé a atteindre une précision

satisfaisante. Quarante ans plus tard, l'approche proposée par Kohn et Sham [11] s'est imposée, étant donné que le seul terme qu'elle laisse indéterminé constitue la plus faible contribution à l'énergie totale du système : le terme d'échange-corrélation, et dont elle fournit une approximation. Cette approche est composée de deux approximations Permettant de transformer les théorèmes de Hohenberg et Kohn en une théorie exploitable d'un point de vue pratique :

- (i) le système réel étudié est redéfini comme un système de fermions fictifs sans interaction et de même densité que celle caractérisant le système réel, de façon à faire apparaître les termes d'interaction inter-électronique comme des "corrections" aux autres termes ;
- (ii) des orbitales mono-particules sont introduites afin de traiter le terme d'énergie cinétique des électrons de façon plus précise qu'elle ne l'était dans le cadre de la théorie de Thomas-Fermi.

Le principe de Kohn-Sham [11] a permis de faire un grand progrès dans la théorie de la fonctionnelle de la densité. L'idée géniale est de remplacer le système de particules réelles par un système équivalent à particules indépendantes, tel que dans l'état fondamental de ces deux systèmes aient la même densité. Ainsi le système de départ est remplacé par un système fictif de particules indépendantes plongées dans un potentiel extérieur $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$. Le minimum d'énergie du système fictif de Kohn-Sham correspond à l'état fondamental souhaité pour lequel on obtient la densité associée.

L'approche de Kohn-Sham réalise en effet une correspondance exacte entre la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental d'un système fictif et le système réel de sorte que la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif (Figure III.1).

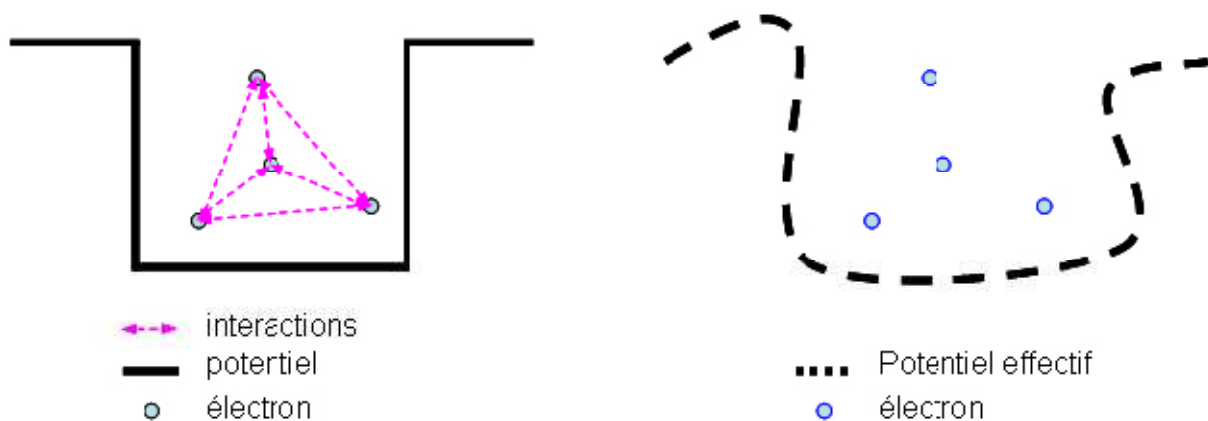


Fig. III.1 : Représentation schématique de l'approche de Kohn-Sham (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle; (b) : système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel se déplaçant dans un potentiel effectif (Réf. [56]).

La densité de Kohn-Sham s'écrit en fonction des N fonctions d'ondes des particules libres. Le système d'électrons non interagissant a une fonction d'onde exprimée par un unique déterminant de Slater :

$$|\psi_{KS}\rangle = |\prod_{i=1}^N \psi_i\rangle \quad (\text{III.20})$$

Ce déterminant de Slater va permettre de décrire le système d'électrons sans interactions. La densité de Kohn-Sham du système, que ce soit celui réel ou fictif, s'écrit en fonction des N fonctions d'ondes des particules libres :

$$\rho^{KS}(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 \quad (\text{III.21})$$

La fonctionnelle universelle $F[\rho]$ est ensuite décomposée en plusieurs parties, une partie représentant l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction et une partie modélisant les échanges et la corrélation dans le système :

$$\begin{aligned} F[\rho] &= T + V_{ee} \\ &= T + V_{ee} + T_s - T_s \\ &= T_s + V_{ee} + \underbrace{(T - T_s)}_{V_c} \\ &= T_s + V_{ee} + V_c + V_H - V_H \\ &= T_s + V_H + V_c + \underbrace{(V_{ee} - V_H)}_{V_x} \\ &= T_s + V_H + \underbrace{(V_c + V_x)}_{V_{xc}} \end{aligned} \quad (\text{III.22})$$

Dans l'expression de l'équation (III.22), T_s est le terme cinétique d'un système fictif d'électrons non interagissant qui baignent dans un potentiel effectif qui est celui du système réel soit :

$V_{eff} = V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho]$ (III.23) ; dont il est possible de déterminer l'expression non comme une fonctionnelle de la densité mais comme l'énergie cinétique du déterminant de Slater associé :

$$T_s = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (\text{III.24})$$

- E_H ou énergie de Hartree est associée à l'auto-interaction de chaque électron et définie par :

$$E_H = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{III.25})$$

-le terme d'échange-corrélation E_{xc} comprend la différence entre l'énergie cinétique du système réel et celle du système fictif (électrons non interagissant) et les corrections au terme de Hartree, toutes deux dues à la corrélation entre électrons. Le terme d'échange corrélation contient donc toute la difficulté de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ce terme est inconnu, rendant impossible la connaissance de la fonctionnelle $F[\rho]$ et donc la résolution du problème.

Nous allons maintenant remplacer la résolution de l'équation de Schrödinger pour le système de N électrons par la résolution de l'équation associée à un système de N électrons sans interaction menant à la même densité et à la même énergie de l'état fondamental. Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière itérative, un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham :

$$\underbrace{\left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r) \right]}_{H^{KS}} |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle, \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{III.26})$$

$$\text{Avec } V_H = \frac{\partial E_H}{\partial \rho(r)}$$

$$V_{ext} = \frac{\partial E_{ext}}{\partial \rho(r)}$$

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(r)}$$

Dans l'équation (III.26), ε_i représente l'énergie propre associée à l'orbitale ψ_i .

Les équations de Kohn-Sham sont résolues en respectant l'ortho-normalisation des fonctions d'onde : $\int dr \psi_i^* \psi_j(r) = \delta_{ij}$ ' (III.27)

δ_{ij} : est le symbole de Kronecker standard.

L'introduction du système de N électrons sans interaction permet de résoudre le problème électronique d'un système de N électrons réels en considérant la fonction d'onde comme un unique déterminant de Slater. Néanmoins, toute la difficulté du problème se retrouve cachée dans le potentiel d'échange et de corrélation. En effet, il n'existe aucune méthode permettant d'approcher ce potentiel de manière systématique. Ainsi si ce potentiel d'échange et de corrélation était connu, et que la densité du problème à N corps pouvait être obtenue en résolvant les équations de Kohn-Sham pour des systèmes indépendants, alors l'énergie de l'état fondamental serait connue exactement. Différents travaux ont été effectués pour trouver des fonctionnelles approchées permettant de résoudre l'équation donnée par l'Hamiltonien mono-électronique. Nous expliciterons en détails les plus populaires d'entre elles dans le paragraphe suivant. Tout revient donc à résoudre un système d'équations de Schrödinger à un corps de manière auto-cohérente (self-consistent field SCF, Fig. III.2), c'est-à-dire en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel v_{eff} est obtenu pour lequel l'équation (III.26) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif "amélioré" peut être calculé. Ce processus est réitéré jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, c'est-à-dire jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente. La méthode de Kohn et Sham permettrait de déterminer la densité électronique si le potentiel d'échange-corrélation était connu. A l'heure actuelle, aucune forme analytique exacte n'existe pour le terme d'échange-corrélation. La détermination de l'état fondamental se fait par le biais d'algorithmes numériques classiques de minimisation.

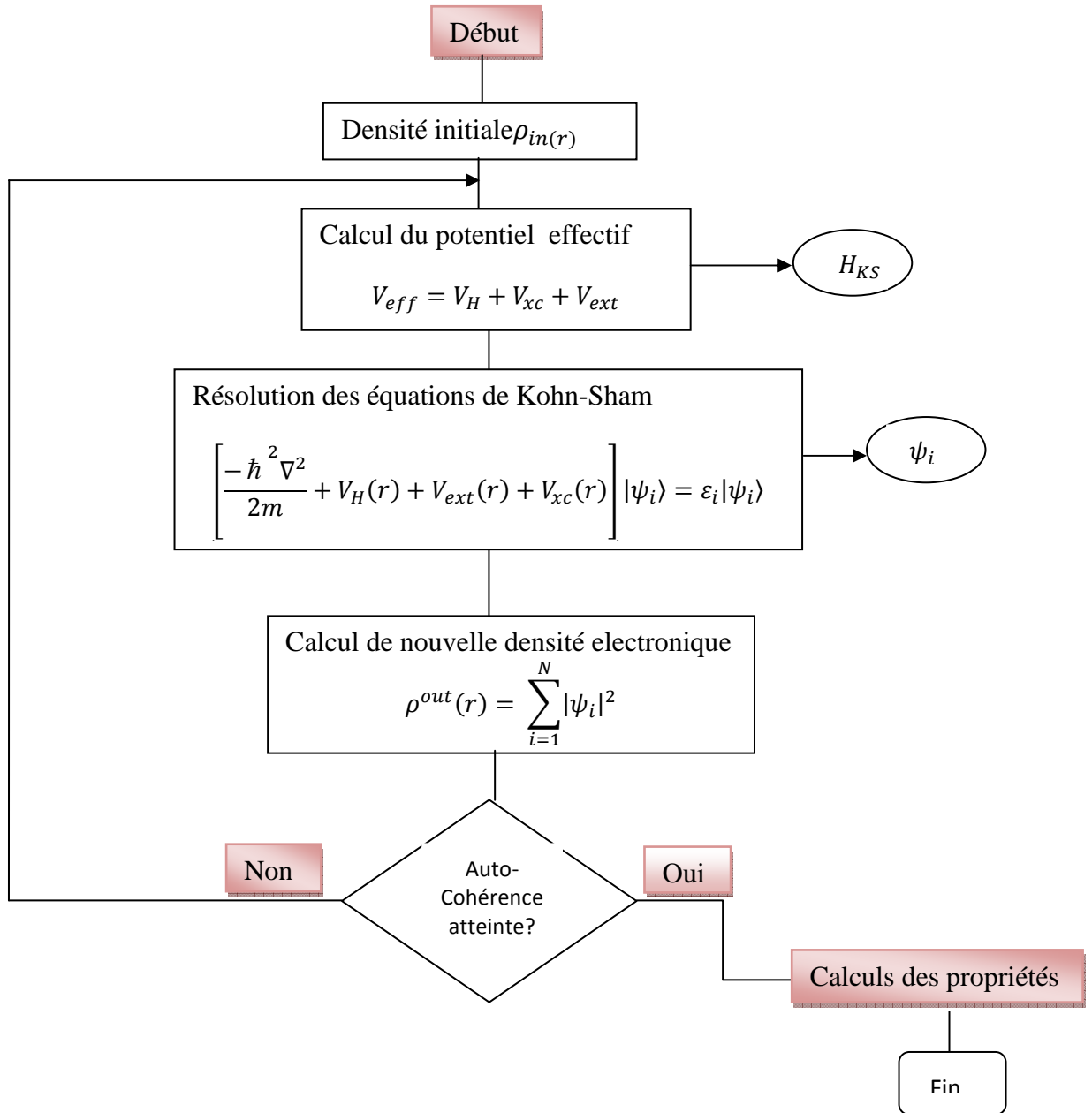


Fig. III.2 : Schéma de résolution auto-cohérente du système des équations de Kohn-Sham.

III.4.3 Terme d'échange-corrélation

Il faut signaler que l'approche de Kohn et Sham permettrait de déterminer la densité électronique si la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}(\rho)$ était connue. Cependant, l'expression explicite de la fonctionnelle n'étant pas connue, il est alors nécessaire dans la pratique de se contenter d'approximations pour évaluer cette contribution à l'énergie. Historiquement, la première fonctionnelle proposée correspond à celle basée sur l'approximation de la densité locale (LDA) [1, 11] qui considère le système électronique comme un gaz d'électrons localement uniforme. D'autres fonctionnelles ont par la suite été élaborées dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'échange et de la corrélation proposé au niveau LDA. Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prise en compte de la non-homogénéité et du caractère non-local de la distribution électronique.

La méthode de Kohn-Sham a permis de séparer les contributions à longue portée d'origine coulombienne des autres effets. Il est donc raisonnable de pouvoir écrire E_{xc} comme une fonctionnelle locale ou proche local de la densité et introduire une énergie par électron ε_{xc} , ceci dit que l'énergie E_{xc} peut être exprimée comme une interaction entre la densité électronique et une "densité d'énergie" dépendante de la densité électronique, écrite sous la forme :

$$E_{xc} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}([\rho], r) dr \quad (\text{III.28})$$

Dans cette expression, la densité électronique est une densité par unité de volume tandis que la densité d'énergie est formulée par particule. Cette densité d'énergie ε_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point r , elle ne dépend que de la densité $\rho(r)$ dans un voisinage de r ce qui confirme la qualification locale de la fonctionnelle, est traitée comme une somme des contributions d'échange et de corrélation, c'est-à-dire :

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (\text{III.29})$$

$$\text{soit } E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (\text{III.30})$$

Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons aborder quelques définitions des plus répondues d'entre elles.

III.4.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

Dans leur article original, Kohn et Sham ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale LDA [12] on s'appuyant sur les deux hypothèses :

- les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point \vec{r} ;
- la densité $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} .

Ainsi, l'hypothèse fondamentale contenue dans le formalisme de la LDA consiste à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme. La fonctionnelle d'échange-corrélation LDA suppose que la partie d'échange-corrélation de l'énergie totale de l'état fondamentale du système électronique peut être écrite selon l'expression:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}([\rho(r)], r) dr \quad (\text{III.31})$$

Dans laquelle ε_{xc}^{hom} représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme $\rho(r)$. Dans ce cas et puisque la fonctionnelle d'échange et de corrélation est divisée en un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation, Le terme d'échange par particule est connu et se déduit de la fonctionnelle énergie d'échange de Dirac [13]. Le terme de corrélation n'est cependant pas connu analytiquement et nécessite d'être approché. Il est estimé à partir d'un calcul d'énergie de type Monte-Carlo quantique [14] pour un gaz d'électrons libres. L'énergie d'échange par électron dans l'approximation de la densité locale est connue et dérive du modèle de Thomas Fermi. Son expression est donnée par la fonctionnelle de Thomas Fermi Dirac :

$$\varepsilon_x(r_s) = \frac{-3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \quad (\text{en Hartree}) \quad (\text{III.32})$$

avec

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3} \frac{1}{a_0} \quad (\text{III.33})$$

a_0 est le rayon de Bohr et ρ la densité du gaz d'électrons homogène (1 Hartree = 27, 211 eV).

L'énergie de corrélation, plus complexe, est évaluée de différentes façons par exemple à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques. Des valeurs numériques pour des gaz d'électrons homogène sont été obtenues grâce à des simulations de type Monte-Carlo. Pour les calculs LDA, nous utiliserons l'équation analytique proposée par Perdew et Wang [15] qui réalise l'interpolation des simulations Monte-Carlo de Cerperley et Alder [14].

Bien qu'elle est très performante et donne de bons résultats sur les systèmes ayant une densité électronique qui varie faiblement dans l'espace, elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant de fortes délocalisations électroniques. De plus certaines erreurs, du fait que les densités électroniques ne sont généralement pas localement uniformes, sont systématiques ; par exemple dans le cas des cristaux, la LDA a tendance à sous-estimer les longueurs de liaison et à conduire à des énergies de cohésion trop importantes. Les améliorations apportées à l'approche LDA doivent considérer le gaz d'électrons sous sa forme réelle, c'est-à-dire non uniforme et non locale. Les fonctionnelles de type GGA, meta-GGA et hybrides permettent de s'approcher progressivement de la prise en considération de ces deux effets.

III.4.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Comme amélioration des calculs obtenus par la LDA, on trouve l'approximation qui tient compte des variations locales de la densité $\rho(r)$ à travers son $\nabla\rho(r)$. Cette approche s'appelle l'approximation du gradient de la densité (GGA) [16, 17]. Grâce à cette modification, la fonctionnelle rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. La fonctionnelle dans le formalisme de la GGA s'écrit alors :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}([\rho(r)], |\nabla\rho(r)|, r) dr \quad (\text{III.34})$$

La contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme, dans laquelle $\varepsilon_{xc}([\rho(\vec{r})]; \rho(\vec{r}))$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs comparativement à la description LDA, elle permet d'améliorer les énergies totales [18], les barrières énergétiques et les différences d'énergie entre deux structures distinctes [19], les propriétés magnétiques des composés et à allonger et assouplir les liaisons. Toutefois, les largeurs de bandes interdites des isolants et des semiconducteurs restent beaucoup trop faibles. Les systèmes à fortes corrélations (bandes d ou f étroites) sont mal décrits. On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de *Perdew et al* (1991) [20] et *Perdew et al* (1996) [21] et les versions les plus utilisées sont celles de *Perdew et Wang* [22] et *Perdew* [23].

III.4.3.3. Approximations LSDA et GGA avec polarisation de spin

Pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin ($\rho \uparrow$ est différent de $\rho \downarrow$, qui représentent respectivement les densités électroniques de spin majoritaire et minoritaire). L'approximation locale de la densité de spin, LSDA (Local Spin Density Approximation) est alors utilisée. L'énergie d'échange et de corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non.

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) dr$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow, |\nabla\rho \uparrow|, |\nabla\rho \downarrow|) dr \quad (\text{III.35})$$

Pour les états de spin polarisés il existe d'autres fonctionnelles que celle de *Perdew et al* [1992] comme celle de *von Barth et Hedin* [24].

III.4.3.4 La méthode DFT+ U

La méthode DFT+ U propose un schéma de correction de l'erreur de self-interaction basé sur l'introduction d'un terme effectif local (U_{eff}) appliqué au sous-espace des orbitales d . L'idée générale de la méthode DFT+ U vient du modèle phénoménologique d'Hubbard dans lequel la répulsion bi-électronique est décomposée, comme dans la méthode HF, en deux termes : un terme de Coulomb (U) et un terme d'échange (J). Le premier est diagonal et correspond à l'énergie de répulsion associée à deux électrons sur un même site i tandis que le second est hors-diagonal et représente l'énergie d'échange de deux spins sur les sites i et j . La valeur de J dicte alors si l'interaction entre ces états est de nature ferromagnétique ou antiferromagnétique.

Dans la version DFT+ U proposée par Dudarev [25], les deux termes U et J du modèle de Hubbard sont pris en compte de manière globale et effective ($U_{eff} = U - J$). La correction U_{eff} apportée à la DFT conventionnelle par la DFT+ U revient donc à diminuer le potentiel mono-électronique local des orbitales du sous-espace auquel elle s'applique. La relocalisation qu'elle induit sur les orbitales (d ou f) a évidemment des conséquences directes sur les états de spin des métaux de transition d ou des éléments f . La méthode DFT+ U devient donc aujourd'hui incontournable pour étudier les structures électroniques de solides périodiques basés sur des métaux de transition d (ou des éléments f) et est numériquement plus efficace que les méthodes hybrides DFT/HF.

Dans la méthode LDA+ U , une correction est apportée localement, uniquement sur les orbitales d dans le cas qui nous intéresse, par le biais de l'introduction d'un terme de type Hubbard $\frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j$. Une expression très générale de cette méthode peut ainsi être donnée par l'expression suivante :

$$E_{LSDA+U} = E_{LSDA} + E_U - E_{dc} \quad (\text{III.36})$$

Cette équation montre que l'énergie du système obtenue en LDA+ U est calculée à partir de l'énergie provenant de l'approximation LSDA à laquelle un terme correctif, E_U , est ajouté. Ce terme qui prend mieux en compte les corrélations électroniques va remplacer une partie de l'énergie mal calculée dans l'approximation LSDA. La partie de l'énergie, appelée E_{dc} (pour double-counting) dans l'équation (III.36) devra être soustraite afin d'éviter de compter deux fois des termes équivalents.

Une des difficultés de la méthode LDA+ U réside dans l'identification de E_{dc} . Plusieurs versions de la méthode LDA+ U existent en raison des différentes expressions qui ont été proposées pour E_{dc} [26-29]. Les deux versions les plus couramment utilisées sont LDA + U^{AMF} (Around Mean Field) et LDA + U^{FLL} (Fully Localized Limit).

➤ **Approximation LDA + U^{AMF}:**

Les premiers développements sur la méthode LDA+U ont été réalisés par Anisimov *et al.* [26]. Ces développements avaient abouti à une première expression pour l'énergie totale. Czyzyk and Sawatzky [28] ont par la suite repris cette expression de l'énergie pour y apporter quelques modifications. Ils ont d'une part proposé de remplacer les paramètres U et J introduits par Anisimov *et al.* par des matrices U_{mm} et J_{mm} , afin de tenir compte de l'anisotropie introduite par la structure du système. D'autre part, ils ont introduit le fait que l'occupation moyenne n_0 des orbitales atomiques sur lesquelles la correction est appliquée (orbitales d) est dépendante du spin de l'électron. L'équation ainsi obtenue est la suivante :

$$E_{LSDA+U}^{AMF} = E_{LSDA} + \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} U_{m,m'} (n_{m\sigma} - n_{\sigma}^0)(n_{m'-\sigma} - n_{-\sigma}^0) + \frac{1}{2} \sum_{m,m' \neq m,\sigma} (U_{m,m'} - J_{mm'}) (n_{m\sigma} - n_{\sigma}^0)(n_{m'\sigma} - n_{\sigma}^0) \quad (\text{III.37})$$

où E_{LSDA} est l'énergie calculée dans l'approximation LSDA et les $n_{m\sigma}$ correspondent aux occupations des différentes orbitales pour les états localisés (avec $n_{\sigma}^0 = 2(2l+1) \sum_m n_{m\sigma}$, l'occupation moyenne sur ces orbitales pour un spin donné).

Cette formulation de l'énergie fait donc intervenir des termes qui vont permettre une polarisation des orbitales en développant une partie de l'énergie pour les états localisés autour de la solution en champ moyen. Par la suite Czyzyk et Sawatzky [28] ont reformulé l'équation (III.37) pour arriver à une expression ayant la même forme que l'équation (III.36). Les termes E_U et E_{dc} sont déterminés par les équations :

$$E_U = \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} U_{m,m'} n_{m\sigma} n_{m'-\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{m,m' \neq m,\sigma} (U_{mm'} - J_{mm'}) n_{m\sigma} n_{m'\sigma} \quad (\text{III.38})$$

$$E_{dc}^{AMF} = UN_{\uparrow}N_{\downarrow} + \frac{1}{2} (N_{\uparrow}^2 + N_{\downarrow}^2) \frac{2l}{2l+1} (U - J) \quad (\text{III.39})$$

où U et J correspondent à la moyenne des matrices U_{mm} et J_{mm} sur toutes les paires mm' possibles ; $N_{\sigma} = (2l+1)n_{\sigma}^0$

➤ **Approximation LSDA + U^{FLL}:**

La seconde version, que nous appellerons LSDA + U^{FLL}, est certainement la plus couramment utilisée. Elle a été proposée par Anisimov *et al.* [27]. Dans cette version, il est préconisé de soustraire un terme E_{dc} qui correspond à la limite atomique c'est-à-dire la valeur qu'aurait ce terme pour un atome isolé (équation II.40). Ce choix peut se justifier par le fait que la méthode LDA+U est employée afin de mieux traiter les électrons des couches d ou f , alors que ces mêmes électrons sont plongés dans un réservoir d'électrons délocalisés s et p . Le terme E_{dc} proposé dans cette version paraît donc plus judicieux que celui proposé pour la version AMF dans la mesure où l'on souhaite bien distinguer la contribution d'électrons très localisés de celle d'électrons délocalisés. Le terme E_{dc} est donnée par :

$$E_{dc}^{FLL} = \frac{1}{2}UN(N-1) - \frac{1}{4}JN(N-2) \quad (\text{III.40})$$

avec $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ et $N_{\uparrow} = N_{\downarrow}$ car l'échange dans l'approximation LSDA est partiellement pris en compte de façon à ce que les nombres d'électrons avec différentes projections de spin soient égaux.

Les deux variantes de la méthode LDA+ U ayant été exposées, nous pouvons maintenant nous attacher à voir quel sera l'effet de la correction introduite par cette méthode sur la structure électronique. Comme nous l'avons vu, cette correction fait intervenir deux paramètres U et J . D'après les équations précédentes, il est donc possible d'en déduire la correction apportée sur le potentiel pour les deux versions :

$$\Delta V_{m\sigma}^{AMF} = (U - J)(\langle n^{\sigma} \rangle - n_m^{\sigma}) \quad (\text{III.41})$$

$$\Delta V_{m\sigma}^{FLL} = (U - J)\left(\frac{1}{2} - n_m^{\sigma}\right) \quad (\text{III.42})$$

Les deux équations (III.41) et (III.42) permettent de voir plus simplement le principal effet de la méthode LSDA+ U . Pour les deux expressions, les valeurs du potentiel V calculées seront à un facteur multiplicatif prêt, augmentées de $+(U - J)/2$ ou diminuées de $-(U - J)/2$. En d'autres termes, les bandes correspondant aux orbitales pour lesquelles la correction est utilisée seront décalées vers les hautes énergies lorsqu'elles sont inoccupées ou vers les basses énergies si elles sont occupées : la largeur de bande interdite au niveau de Fermi pour des matériaux isolants sera augmentée. La version FLL (équation III.42) décrit alors un comportement correct dans le cas d'une orbitale totalement occupée ($n_i = 1$) ou inoccupée ($n_i = 0$) et semble ainsi mieux convenir pour des systèmes fortement corrélés pour lesquels la méthode AMF donnera des résultats non réalistes. Un nouveau problème intervient alors, qui est celui du choix de la version de la méthode LSDA+ U à utiliser, sachant que la majorité des cas étudiés sont des intermédiaires entre systèmes faiblement et fortement corrélés. Le choix de U dépend bien évidemment de la version utilisée. Certains cas ont montré que la méthode (FLL) pouvait donner des résultats similaires avec une valeur de U inférieure à ceux obtenus avec la méthode (AMF) [30].

Les deux paramètres U et J doivent être fixés par l'utilisateur. Ils sont généralement déduits de comparaisons entre calcul et expérience, grâce à des grandeurs pertinentes comme les largeurs de bande interdite au niveau de Fermi ou les valeurs de moments magnétiques Par atome. Certains travaux ont également été réalisés pour tenter de calculer la valeur de l'interaction de coulomb effective $U_{eff} = U - J$.

III.5 Implémentations pratiques de la DFT

En nous plaçant dans l'approximation de Born-Oppenheimer, nous avons vu qu'il était nécessaire d'utiliser une forme approchée de la fonctionnelle d'échange-corrélation afin de pouvoir appliquer la DFT en pratique. L'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation du terme d'échange-corrélation sont de nature fondamentale, tandis que pour

pouvoir résoudre en pratique les équations de Kohn et Sham le traitement numérique introduit des approximations supplémentaires, qui sont néanmoins maîtrisées par l'utilisateur d'un code de calcul ab-initio.

Dans cette section, nous allons donner une vue globale de principaux choix d'implémentation de la DFT et introduire l'échantillonnage de la zone de Brillouin ou grille de points k.

III.5.1 Les principaux choix d'implémentation

Voir la nature des équations de Kohn-Sham, il n'existe pas une implémentation unique de la DFT qui soit applicable de façon identique et efficace pour tous les systèmes a nos jours. Cependant, il existe un certain nombre d'approches distinctes qui ont été mises en pratique pour le traitement des termes apparents dans l'équation de KS. Les choix d'implémentation consistent à définir le traitement de l'énergie cinétique, l'énergie d'échange-corrélation, le potentiel d'interaction électron-noyau V_{ext} ainsi que les vecteurs de base. Quatre principes généraux doivent être retenus concernant la sélection des caractéristiques d'implémentation (Refs. [31, 32]) :

$$\underbrace{\left[\underbrace{\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m}}_{(a)} + V_H(r) + \underbrace{V_{ext}(r)}_{(b)} + \underbrace{V_{xc}(r)}_{(c)} \right]}_{H^{KS}} \underbrace{|\psi_i\rangle}_{(d)} = \varepsilon_i |\psi_i\rangle, \quad i = 1, \dots, N_e$$

(a) **L'énergie cinétique** peut être traitée de façon relativiste ou non, dépend du numéro atomique des éléments qui composent les systèmes.

(b) **Potentiel d'interaction V_{ext}** : Pour le traitement du potentiel d'interaction électron-noyau, deux types de potentiels ont été adaptés:

- Les pseudo-potentiels
- Les potentiels tous électrons : type Muffin-tin ou Full-Potential

A titre d'exemple, une base d'ondes planes pure n'a de signification que dans le cadre de l'utilisation d'un "pseudo-potentiel". De la même façon, une base "Augmented Plane Wave" est typiquement utilisée dans un traitement "tous électrons" en appliquant les "conditions aux limites périodiques".

(c) **Terme d'échange-corrélation** : Le choix du traitement de l'échange-corrélation est relativement indépendant des conditions aux limites, de la forme du potentiel et de la base choisie. Les deux approximations LDA et GGA sont généralement les plus utilisées

(d) **la Base de développement de la fonction d'onde** : on retient généralement deux classes

- Base numérique de type ondes planes.
- Base optimisée : Orbitales linéarisées Muffin Tin (LMTO), Ondes planes augmentées (LAPW).

Quelle que soit l'approche, les états de cœur et de valence sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux électrons de valence, les électrons de cœur sont soit

traités par un calcul atomique séparé, soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif.

III. 5.2 Potentiel périodique et théorème de Bloch

La résolution des équations de Kohn-Sham nécessite l'utilisation de certaines approximations liées à la mise en œuvre pratique d'un code de calcul. Nous présentons l'approche pour décrire les "fonctions d'ondes" introduites dans l'équation de Kohn-Sham décrite ci-dessous en prenant en compte les caractéristiques des systèmes cristallins étudiés :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 \psi_i(r) + V_{eff}(r) = \varepsilon_i \psi_i \quad (\text{III.41})$$

La description des réseaux cristallins est basée sur l'hypothèse que les atomes adoptent leurs positions d'équilibre et forment une structure qui se répète périodiquement dans les trois directions de l'espace et d'une façon infinie. En termes mathématiques, Par symétrie de translation, les fonctions d'ondes du système doivent donc vérifier la relation suivante (invariance par translations des vecteurs de la maille) :

$$\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{III.42})$$

où \vec{R} est un vecteur de translation du réseau direct correspondant à une combinaison linéaire entière des trois vecteurs unitaires \vec{a}_0, \vec{b}_0 et \vec{c}_0 déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions de l'espace : $\vec{R} = n\vec{a}_0 + m\vec{b}_0 + l\vec{c}_0$. En conséquence, l'hamiltonien électronique total et toutes les quantités physiques décrivant le système périodique sont également caractérisés par l'invariance translationnelle du réseau dans la mesure où l'opérateur hamiltonien commute avec les opérateurs qui génèrent des translations à travers les points du réseau. Alors, le potentiel effectif possède la périodicité du cristal et peut être exprimé à l'aide des séries de Fourier :

$$V_{eff}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{eff}(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{III.43})$$

Et toute fonction propre peut être écrite comme le produit d'une fonction $u_G(\vec{r})$ qui possède la périodicité du réseau et par une onde plane $e^{i\vec{G}\vec{r}}$, avec \vec{G} tout vecteur dans l'espace réciproque :

$$\psi(\vec{r}) = u_G(\vec{r}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{III.44})$$

Etant donné qu'il existe un nombre infini de vecteurs dans l'espace réciproque, l'hamiltonien d'un tel système est par conséquent caractérisé par un nombre infini de vecteurs propres. Cette propriété d'invariance par symétrie de translation a été décrite d'une façon plus avantageuse dans le théorème de Bloch [33] qui stipule : toute fonction d'onde mono-électronique d'un réseau cristallin $\psi_k^n(\vec{r})$ peut être exprimée comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ et une fonction de même périodicité que le potentiel périodique $u_k^n(\vec{r})$:

$$\psi_k^n(\vec{r}) = u_k^n(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (\text{III.45})$$

$$u_k^n(\vec{r} + \vec{R}) = u_k^n(\vec{r}) \quad (\text{III.46})$$

Avec k tout vecteur dans l'espace réciproque et n correspond à l'indice de bande ou les fonctions sont associées. Le théorème de Bloch permet donc de limiter l'étude des fonctions d'onde à la cellule unité du cristal c'est-à-dire à une partie finie du réseau réciproque.

Au lieu de travailler dans l'espace réel, nous travaillons donc dans l'espace de Fourier (espace réciproque). De l'équation (III.42) on en déduit que l'espace de Fourier possède les mêmes symétries que l'espace réel et de la même façon que l'on peut caractériser un cristal par des vecteurs de base (\vec{a}_0, \vec{b}_0 et \vec{c}_0) et un volume élémentaire V_0 , l'espace réciproque est caractérisé par une maille élémentaire ($k_i, i=1, 2$ et 3) et un volume élémentaire (en $1/V_0$) appelé "première zone de Brillouin". C'est donc dans ce volume que nous allons calculer les $u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$.

La résolution de l'équation (II.41) revient à développer la fonction périodique dans une base de fonctions dépendantes des points k tel que :

$$u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_j c_j^{n,\vec{k}} \phi_j^{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{III.47})$$

La fonction d'onde $\phi_j^{\vec{k}}(\vec{r})$ est développée dans un espace à dimensions infinies, cependant, en pratique on travaille avec un ensemble limité de fonctions de base, ainsi la description de $\phi_j^{\vec{k}}(\vec{r})$ ne sera qu'approximative. Une fois cette base sélectionnée, nous pouvons résoudre notre système à valeurs propres

III.5.3 Maillage de l'espace réciproque

Pour calculer numériquement les fonctions $u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ dans un volume, il est nécessaire de diviser ce volume (la première zone de Brillouin) en volumes élémentaires. En outre si on tient compte des symétries ponctuels du système le problème sera simplifié et il est donc possible de se limiter à la zone de Brillouin irréductible (ZBI) puisque les opérations de symétrie régénèrent la ZB complète, nous pouvons réduire le volume de la première zone de Brillouin et par la même occasion le nombre de volumes élémentaires nécessaires au calcul final des fonctions d'onde. Dans ce travail, nous avons utilisé des grilles de type "Monkhorst-Pack" [34]. On ne considère alors que les points \mathbf{k} se trouvant dans la zone de Brillouin réduite. Ils constituent les points spéciaux de Monkhorst. Leur nombre et leur choix dépend de la symétrie du système, et donc du groupe ponctuel du système étudié. Cette méthode permet d'approcher l'intégrale par une somme de termes calculés sur une grille tridimensionnelle finie de points k . L'idée de base est que les fonctions d'onde ne varient pas très rapidement dans le voisinage d'un point k , de sorte qu'il est possible de considérer l'information sur toute une région de la ZB en un point unique. Ainsi, il sera possible d'assimiler les intégrales à des sommes discrètes, de sorte que la détermination des valeurs propres doit être effectuée en un nombre de points limité.

III.6 Résolution des équations de Kohn-Sham

Grâce à l'utilisation de la théorie DFT, le problème complexe de la résolution d'équation de Schrödinger à N corps se réduit à celui d'un Hamiltonien mono électronique donné par les équations de Kohn-Sham :

$$\underbrace{\left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r) \right]}_{H^{KS}} |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle, \quad (\text{III.48})$$

Dès lors, la résolution de cette équation différentielle peut-être vu comme un problème aux valeurs propres. Pour cela, on développe les fonctions d'ondes mono-électroniques sur des fonctions de base. La base est choisie comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme:

$$\psi_m = \sum_{p=1}^p C_p^m \varphi_p^b \quad (\text{III.49})$$

Où les φ_p^b sont les fonctions de base et les C_p^m sont les coefficients d'expansion correspondants [35]. Pour un choix de fonctions de base donné, la résolution des équations de Kohn et Sham revient alors à déterminer les coefficients C_p^m pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

On substituant (I.49) dans (I.48), on obtient un système à valeur propre :

$$\begin{bmatrix} \dots\dots \\ \vdots \langle \varphi_i^m | H_{KS} | \varphi_j^b \rangle - \varepsilon_m \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle \vdots \\ \dots\dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^m \\ \vdots \\ c_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{III.50})$$

En utilisant quelques techniques matricielles standard, on peut construire l'équation séculaire suivante:

$$(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij}) C_p^m = 0 \quad (\text{III.51})$$

Ou $H_{ij} = \langle \varphi_i^b | H | \varphi_j^b \rangle$ et $S_{ij} = \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle$ représentent respectivement les matrices hamiltonienne et de recouvrement. Donc le problème d'Hamiltonien du cristal c'est réduit à un problème de valeurs propres qui est simple à résoudre.

Cependant, la décomposition exacte des fonctions d'onde mono-électroniques implique que le nombre de fonctions de base doit être infini. Nous serons donc amenés à limiter le développement en utilisant certains critères pour pouvoir mener le calcul numérique, alors les fonctions d'onde ψ_m doivent être exprimées comme une combinaison linéaire d'un nombre fini de fonctions de base.

Le choix de la base est crucial car à proximité d'un atome les fonctions d'onde ainsi que le potentiel sont de nature atomique, c'est à dire que ces deux grandeurs physiques sont de symétrie sphérique et varient fortement avec la distance radiale. Contrairement, dans la région interstitielle (entre les atomes) ces mêmes quantités sont lentement variables. De plus, toute

base doit être qualifiée de certains critères pour atteindre la convergence, cette qualification se concrétise par la simplicité, le biais, l'efficacité et la complétude de la base ou :

- L'efficacité, se réfère au nombre de fonctions de base nécessaires pour atteindre la convergence
- Biais, qui décrit la capacité d'une base à favoriser plus certaines régions de l'espace que d'autres (en étant par exemple plus flexible près des noyaux)
- La simplicité de la base qui correspond à la difficulté d'estimation des éléments de matrice des différents opérateurs
- La complétude de la base, qui correspond à la possibilité d'améliorer ou non la base par l'ajout arbitraire de fonctions du même type.

En regardant tout ça, diverses méthodes ont été adoptées pour la description des systèmes dont on retient : la méthode du pseudo potentiel [36], les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (linear combination of atomic orbitals ou LCAO) [37-38], la méthode linéaire des orbitales Muffin-Tin(LMTO) [39] et la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) [40].

Dans le cadre de ce travail on s'y appuyé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) introduite par Andersen. Sert, cette méthode est lourde en temps de calcul, mais elle est la plus précise. Ces détails seront développés dans ce qui suit.

III.6.1. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de Kohn-Sham. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. L'utilisation d'une base d'ondes planes combinée à un pseudo potentiel représente une méthode sans doute très utile, cependant elle peut se révéler insuffisante quant à la description des informations contenues dans la région proche des noyaux (ex. les excitations des états du cœur). Dans ces conditions, le recours à une autre base est inévitable, la première alternative est la base APW introduite par Slater [41, 42], cette méthode en soi n'intervient dans aucune application de nos jours, cependant des améliorations apportées à cette dernière l'ont rendue plus intéressante. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) développée par Andersen [43] est l'une des méthodes les plus précises, représente une amélioration de la méthode APW. Cette méthode utilise une base mixte, plus efficace qu'une base d'ondes planes. On note ainsi que dans la méthode LAPW, une nouvelle technique a été ajoutée pour la résolution de l'équation de Poisson [44] et que le potentiel est développé sous la forme :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{III.52})$$

Le potentiel $V(r)$ a alors une dépendance angulaire à l'intérieur par l'intervention d'harmoniques sphériques et de série de Fourier à l'extérieur de la sphère *muffin tin*.

L'introduction d'un potentiel de ce type est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW «Full Potential Linearized Augmented Plane Waves », appelée ainsi car elle prend en compte la dépendance angulaire dans tout l'espace.

Méthodes des ondes planes augmentées(APW):

Les fonctions d'onde des matériaux réels se comportent très différemment selon qu'elles sont proches ou non de la zone d'influence du noyau. Pour les électrons de valence, responsables des liaisons chimiques, la fonction d'onde a une période relativement grande entre les atomes. En revanche, proche du noyau, la fonction d'onde oscille rapidement en raison du potentiel fortement attractif ce qui permet de maintenir les conditions d'orthogonalisation entre les fonctions d'onde de cœur et de valence. Ces variations rapides sont à l'origine d'une des difficultés des méthodes de calcul de structure électronique. Le problème consiste en effet à déterminer une base à la fois raisonnable et suffisamment précise pour décrire convenablement les fonctions d'onde des électrons de valence, dans la zone caractéristique de la liaison chimique, tout en prenant en compte ses oscillations rapides proches du noyau.

Dans le cas de solides périodiques, les fonctions d'onde électronique peuvent être décrites grâce au théorème de Bloch [45], une approche qui introduit naturellement les ondes planes comme base pour les fonctions d'ondes dans le cristal [46] :

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (\text{III.53})$$

Où \vec{G} et Ω représentent respectivement un vecteur du réseau réciproque et le volume de la maille élémentaire. Il est clair qu'une description exacte de ψ nécessite un nombre infini d'ondes planes.

Toutefois, ce type de développement des fonctions d'onde électronique s'avère inefficace pour la description des électrons de cœur et des oscillations très rapides des fonctions d'onde des électrons de valence dans la région proche du noyau. Il existe plusieurs méthodes permettant de s'affranchir de ces difficultés. Tout d'abord, une représentation des oscillations rapides des fonctions d'onde dans la région proche du noyau est envisageable à partir de l'augmentation de la base d'ondes planes par des fonctions mieux adaptées. Ces dernières peuvent être définies comme le produit d'harmoniques sphériques et de fonctions solutions de l'équation radiale de Schrödinger. Cette méthode permet de prendre en compte tous les électrons, de cœur et de valence et constitue l'approche APW (Augmented Plane Wave) [47, 48].

Cette méthode due à Slater[41], est basée sur le fait qu'au voisinage d'un noyau atomique, les fonctions d'onde et le potentiel sont similaires à ceux dans un atome isolé, ils varient fortement mais présentent une symétrie sphérique à l'intérieur d'une sphère de rayon R_0 , tandis qu'entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme lisses (les électrons sont considérés libres et par conséquent leurs comportements sont représentés par des ondes planes), d'une autre façon la solution de l'équation de Schrödinger est une onde plane pour un potentiel constant et une fonction radiale pour un potentiel sphérique et ceci fait intervenir l'approximation Muffin tin pour la description du potentiel cristallin. En conséquence, les fonctions d'ondes sont développées dans des bases différentes selon la région considérée :

fonctions radiales à l'intérieur de la sphère et ondes planes dans la région interstitielle (figure III.3). Les fonctions d'ondes alors sont de la forme mathématique suivante :

$$\varphi_{\vec{G}}^k(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} u_l^\alpha(r, E) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.54})$$

où

Ω : Le volume de la maille élémentaire

$u_l^\alpha(r, E)$: La fonction radiale

$Y_{lm}(\hat{r})$: L'harmonique sphérique

$A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}}$: Les coefficients du développement en harmoniques sphériques

R_α : Le rayon de la sphère « Muffin-Tin »

lm : est l'index du moment angulaire

\vec{k} : Un vecteur d'onde dans la zone de Brillouin réduite (IBZ)

\vec{G} : Un vecteur du réseau réciproque

La fonction $u_l^\alpha(r, E)$ est une solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour une énergie E , mathématiquement elle est donnée par l'expression :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (\text{III.55})$$

$V^\alpha(r)$ et E_l représentent, respectivement, le potentiel de la sphère Muffin-Tin et l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur [43] cependant cette orthogonalité disparaît en limite de sphère, le chevauchement de ces dernières est bien remarquer dans l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad (\text{III.56})$$

où u_1 et u_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_2 et E_1 respectivement.

Slater a justifié le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes présentent des solutions de l'équation de Schrödinger si le potentiel est constant, tandis que les fonctions radiales sont des solutions dans un potentiel sphérique lorsque E_l est égale à une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau.

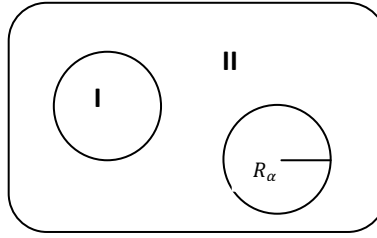


Fig. III.3 : Partition de l'espace selon la méthode APW : Zone I « sphère Muffin-Tin » et zone II « région interstitielle».

Les orbitales de KS sont exprimés comme combinaison linéaire d'onde plane APW. A l'intérieur de la sphère peut être décrite de façon exacte si l'énergie E dans les fonctions de base de APW est égale à l'énergie propre, par conséquent, l'ensemble des différentes énergies indépendantes des fonctions de base de APW doit être trouvé pour chaque valeur propres. Ceci mène à un problème non linéaire de valeur propre qui est imposé en programmation qui exige à son tour de changer l'énergie d'essai pour trouver numériquement les zéros du déterminant $(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij})$, un procédé compliqué par la présence d'asymptotes (à la frontière de la sphère ou se pose le problème de la non continuité de l'énergie cinétique) et cela était l'inconvénient principal de la APW.

Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) a été proposée par Anderson [43] en 1975, elle fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à celui d'APW concerne le fait que les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $u_l^\alpha(r, E)Y_{lm}(\hat{r})$ et de leurs dérivées $\dot{u}_l^\alpha(r, E)Y_{lm}(\hat{r})$ avec la fixation de l'énergie E_l . Ce choix résous le problème de la méthode APW qui consiste à utiliser un $u_l^\alpha(r, E)$ construit à partir de l'énergie propre que nous cherchons. Or la méthode LAPW, propose la construction de $u_l^\alpha(r, E)$ à partir des quantités connues. En effet un $u_l^\alpha(r, E)$ est construit à une énergie E_0 puis un développement de Taylor est effectué afin de déterminer sa valeur au voisinage de cette énergie :

$$u_l^\alpha(r, \varepsilon_k^n) = u_l(r, E_i) + (\varepsilon_k^n - E_i)\dot{u}_l(r, E_i) + O[(\varepsilon_k^n - E_i)^2] \text{ ou } \dot{u}_l(r, E_i) \left. \frac{\partial u_l(r, E_i)}{\partial E} \right|_{E=E_i} \quad (\text{III.57})$$

Les fonctions $u_l^\alpha(r, E)$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{u}_l^\alpha(r, E)Y_{lm}(\hat{r})$ doit satisfaire la condition suivante [35]:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = r \dot{u}_l^\alpha(r, E) \quad (\text{III.58})$$

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales U_1 et U_2 assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW :

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

où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés de sorte que chaque fonction de base et sa dérivée soient continues au niveau du passage sphères Muffin-Tin / région interstitielle. Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E une combinaison linéaire de U_l et \dot{U}_l reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale.

La convergence de cette base est contrôlée par les deux paramètres cut-off (R_α^{min} , k_{max}) et l_{max} ou :

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

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

l_{max} : La coupure du moment angulaire dans les sphères Muffin-tin.

III.6.2 Rôles des énergies de linéarisation (E_l)

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

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

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

III.6.3. Construction des fonctions radiales

Dans la zone interstitielle, les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie et Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un outil pour la détermination du cutt-off du moment angulaire l_{max} et pour la représentation du cutt-off G_{max} des ondes planes dans la sphère MT. Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces coupures, tels que $R_{\alpha}^{min} k_{max} = l_{max}$. En pratique l_{max} est fixé à 10 et $R_{\alpha}^{min} k_{max}$ appartient à l'intervalle [7, 10].

III.6.4. Détermination des potentiels

III.6.4.1. La résolution de l'équation de Poisson

Le potentiel défini dans les équations de KS se compose d'un terme d'échange et de corrélation, un terme de Coulomb $V_c(r)$. Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree $V_H(r)$ et du potentiel nucléaire V_{ei} . $V_c(r)$ est déterminé par la densité de charge (électronique et nucléaire) à partir de l'équation de Poisson, dans le système des unités atomiques ($e^2=1$) :

$$\nabla V_c = 4\pi\rho(r) \quad (III.60)$$

En se basant sur les conditions aux limites, l'intégration de cette équation peut être effectuée dans une petite zone, mais en générale la solution dans l'espace réel n'est pas directe. Cependant, l'équation de Poisson est diagonale dans l'espace réciproque ce qui donne une solution plus aisée, donnée par :

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho}{G^2} \quad (III.61)$$

avec G vecteur du réseau réciproque

Dans la méthode LAPW, la densité $\rho(r)$ est composée de la densité de cœur qui varie rapidement d'où le développement de Fourier pour $\rho(G)$ ne converge pas. Cependant, un comportement à court porté de la densité dans le cœur atomique complique la formulation dans l'espace réciproque, tandis que le caractère à longue portée du potentiel de Coulomb complique l'approche de l'espace réel. A ce stade, Hamann [49] et Weinert [50] se sont intervenus et ont développé une méthode de résolution dite hybride, qui est basée sur les observations :

- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et la composante qui varie rapidement est confinée dans les sphères.
- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi pôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

Dans la région interstitielle, la densité de charge est développée en série de Fourier :

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (III.62)$$

La procédure est connue sous le nom de la méthode du pseudo charge, est illustrée dans la figure (III-4). Les multi pôles de la densité de charge interstitielle sont calculés par l'expression :

$$q_{lm} = \sum_v C_{v,m} \int_0^{R_{\alpha}} r^{l+2} \rho_v(r) \delta_{l,l_v} dr \quad (III.63)$$

$\rho_v(r)$: est l'harmonique du réseau

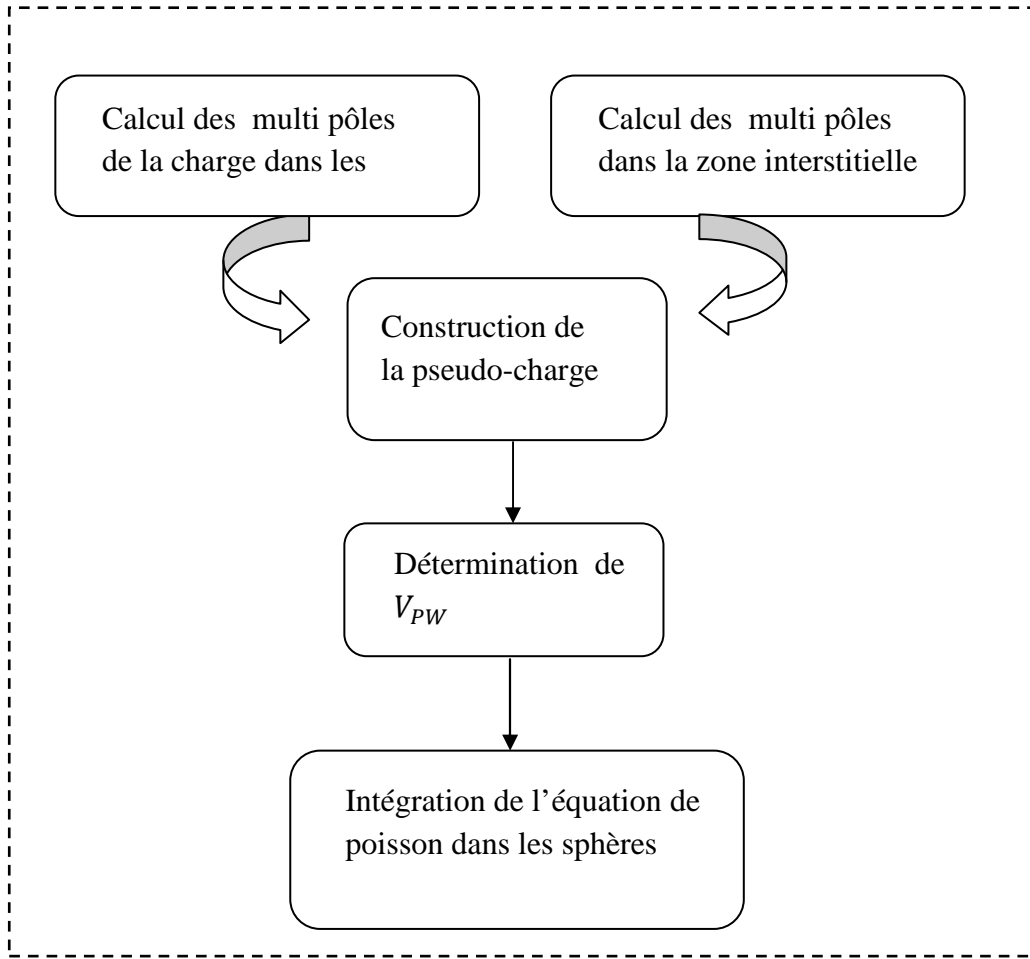


Fig. III.4 : Solution de l'équation de poisson en utilisant l'approche de la pseudo-charge.

Les multi-pôles d'ondes planes, q_{PW} sont calculés à partir de développement de la fonction de Bessel :

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iGr_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(r) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{III.64})$$

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(GR)}{GR} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{III.65})$$

où r est la coordonnée radiale, r_α la position de la sphère α et R_α son rayon.

La pseudo-charge déterminée doit être égale à la charge originale dans la région interstitielle et possède les mêmes multi pôles à l'intérieur de chaque sphère. L'obtention de la pseudo-charge c'est réalisée par l'addition des fonctions lentement variables nulles à l'extérieur des sphères et qui ont des multi pôles égales à la différence entre celles de la charge dans les sphères et celles des ondes planes. Pour des raisons de simplification, ces fonctions sont choisies ayant une forme polynomiale.

$$\tilde{\rho}_\alpha(r) = \sum_{lm} Q_{lm} \frac{1}{R^{l+3}} \left(\frac{r}{R_\alpha}\right)^l \left(1 - \frac{r^2}{R_\alpha^2}\right)^N Y_{lm}(r) \quad (\text{III.66})$$

r est la position par rapport au centre de la sphère. Cette forme à $(N-1)$ dérivées continues, et une transformé de Fourier. En utilisant le développement de la fonction de Bessel (équation (III-64)), les q_{lm} s' écrivent sous la forme :

$$q_{lm} = Q_{lm} \frac{\Gamma(l+\frac{3}{2})\Gamma(N+1)}{2\Gamma(l+N+\frac{5}{2})} = Q_{lm} \frac{2^N N!(2l+1)!!}{(2l+2N+3)!!} \quad (\text{III.67})$$

Puisque Weinert [50] a trouvé que la convergence de la transformée de Fourier est fonction de N , alors comme valeur pratique, on prend $N \approx \frac{1}{2} R_\alpha G_{max}$ avec G_{max} est le vecteur d'onde maximum dans la représentation interstitielle.

Suite a l'addition de la transformée de Fourier de l'équation (III.66) aux coefficients interstitiels des ondes planes, Le potentiel de Coulomb, $V_{PW}(r)$, peut être déterminer directement en utilisant l'équation (III-20). Le problème qui se pose, c'est l'intégration de l'équation de Poisson dans chaque sphère avec une vraie densité de charge. Puisque le potentiel interstitiel est correct aux limites des sphères, les conditions aux limites sont connues, et par conséquent il est convenable d'intégrer dans l'espace réel. La procédure consiste a utilisée l'équation (III-21) pour déterminer le potentiel $V_{PW}(r)$ aux les limites des sphères en un développement en harmoniques du réseau. Ceci est effectué et de façon simple par les équations si dessous car les k_v sont orthonormés :

$$V_{PW}(r) = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r)$$

alors

$$V_v^{PW}(r) = \sum_v C_{v,m} V_{lm}^{PW}(r) \quad (\text{III.68})$$

Par l'utilisation d'une approche de la fonction de Green dans l'espace réel, le potentiel sphérique est calculé et il est donné par:

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(R) \left[\frac{r^l}{R^l} + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{(l+2)} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{(1-l)} \rho_v(r') \right\} - \frac{4\pi r}{(2l+1)R^{(2l+1)}} \int_0^R dr' r'^{(l+2)} \rho_v(r') \right] \quad (\text{III.69})$$

où les $\rho_v(r)$ sont les parties radiales de la densité de charge.

2.6.4.2. Le potentiel d'échange et de corrélation

Comme mentionné précédemment, le potentiel d'échange et corrélation est calculé via les approximations classiques l'approximation de la densité locale (LDA) [51, 52], et ou l'approximation du gradient généralisé (GGA) [53,54]. A l'opposé du potentiel coulombien, le potentiel d'échange-corrélation est non linéaire, il doit donc être calculé dans l'espace réel, la ou il est diagonale. La procédure consiste à transformer la densité de charge dans l'espace réel, calculer le potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(r)$, et faire une transformé inverse vers la représentation LAPW. Les étapes de calcul sont données par le diagramme de la figure III.5.

On utilisant la transformé de Fourier [55, 56], on représente directement la charge interstitielle dans l'espace réel. Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé en chaque points de la maille, ensuite une transformée de Fourier est utilisée pour transformer $V_{xc}(r)$ de l'espace réel à la représentation en ondes planes.

Mattheiss [57] a utilisé la formule de Wigner [58] pour avoir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.89639\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})} \right] \quad (\text{III.70})$$

La même procédure est refaite a l'intérieur des sphères, mais avec des valeurs différentes de la densité $\rho(r)$ et avec la prise en compte de la nature de potentiel dans cette zone qui est de symétrie sphérique. Le calcul de $V_{xc}(r)$ dans les sphères peut se faire séparément pour chaque valeur radiale. La transformation inverse pour représenter $V_{xc}(r)$ en harmonique du réseau est effectuée en faisant un ajustement par la méthode des moindres carrés.

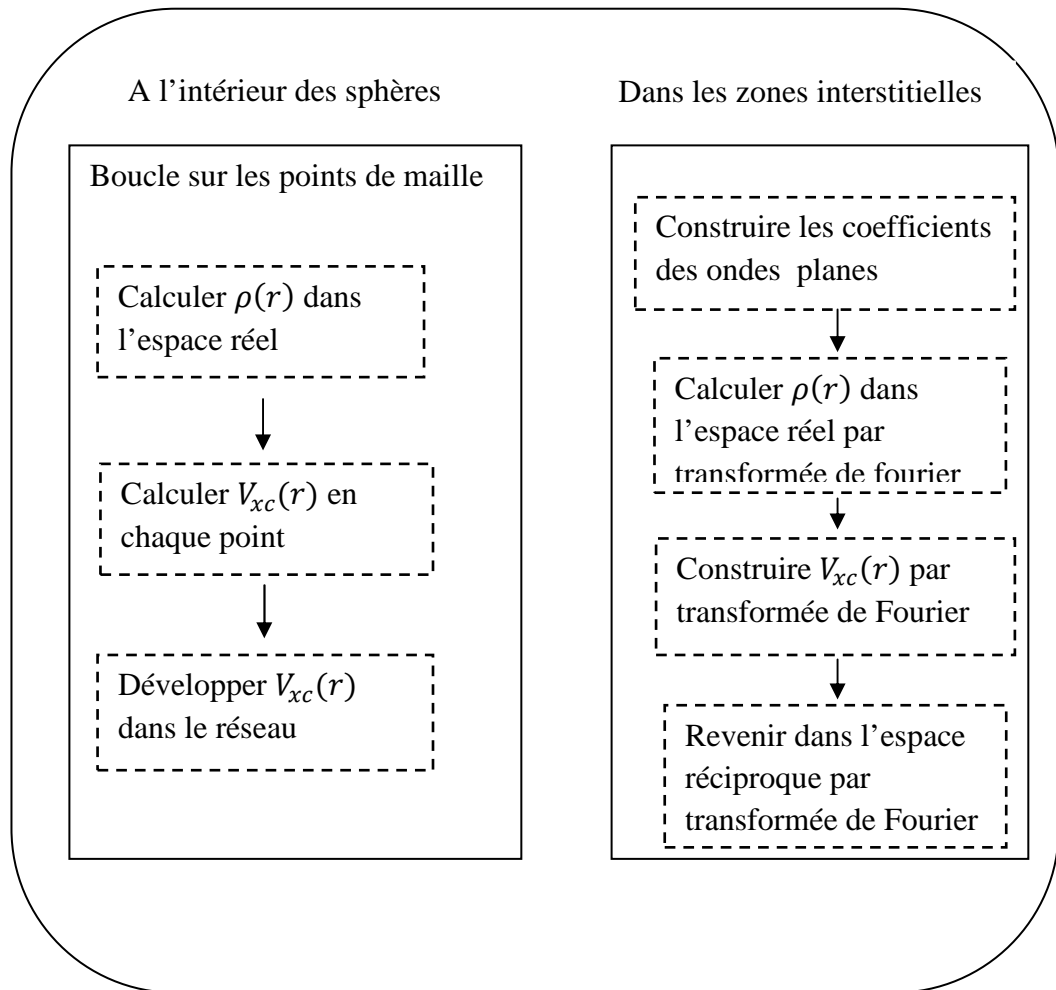


Fig. III.5 : Organigramme de calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

III.6.5 Amélioration de la méthode FP-LAPW

La méthode LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie E_l au centre des bandes. Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états semi-cœur, états intermédiaires entre un état de valence et un état de cœur, le choix d'une seule valeur d'énergie E_l peut s'avérer insuffisant : Par exemple, les matériaux avec des orbitales $4f$ [59, 60] et les éléments des métaux de transition [61-63]. Pour soulever cette problématique, on s'appuie a :

- ✚ L'usage des fenêtres d'énergie multiple
- ✚ L'utilisation d'un développement en orbitales locales

III.6.5.1 Les fenêtres d'énergie multiple

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 [35, 48, 61]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la figure III.6.

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 LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

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

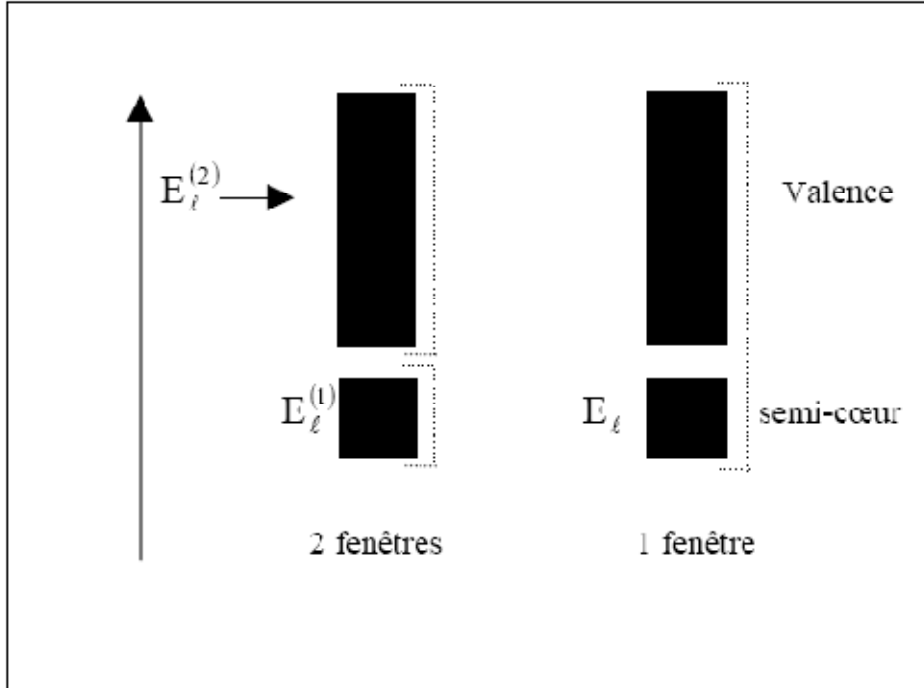


Fig. III.6 : Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.

III.6.5.2. Le développement en orbitales locales

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur. Divers propositions ont été faites par Takeda [64], Smrcka [65], Petru [66] et Schanghnessy [67]. Récemment Singh [68] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondantes à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\varphi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (\text{III.71})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

III.6.5.3 La méthode LAPW+LO

En 1991 Singh [68] a introduit l'idée des orbitales locales (LO) qui mène à la méthode LAPW+LO. Les orbitales locales améliorent la flexibilité variationnelle et permettent un traitement efficace des états semi-cœurs pareils, ils sont locaux dans le sens qu'ils sont complètement confinés dans les sphères MT. Cette méthodologie permet de traiter l'ensemble

des bandes à partir d'une fenêtre d'énergie unique. Les orbitales locales sont construits par les fonctions radiales de LAPW U_l et \dot{U}_l .

$$\varphi_{lm}^{\alpha,LO}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}^{\alpha,LO} U_l^\alpha(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{U}_l^\alpha(r, E_l) + C_{lm}^{\alpha,LO} U_l^\alpha(r, E_{LO})] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.72})$$

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné α . Une orbitale locale est nulle dans la région interstitielle et dans les sphères Muffin-tin des autres atomes d'où son nom d'orbitale locale. Les coefficients $A_{lm}^{\alpha,LO}$, $B_{lm}^{\alpha,LO}$ et $C_{lm}^{\alpha,LO}$ sont déterminés de sorte que l'orbitale locale est normalisée et que sa valeur et sa tangente soient nulles aux limites de sphère Muffin-Tin de l'atome α . Alors, ils ne sont pas connectés aux ondes planes dans la région interstitielle. Si pour chaque atome les orbitales locales des états p et d sont ajoutées, la base augmente de $3+5=8$ fonctions par atome dans la cellule unité. Avec ce système qui augmente légèrement la taille de la série de base, tous les électrons (y compris les états semi-cœurs) peuvent être traités avec précision. Alors l'addition des orbitales locales augmente la taille de la série de base de la LAPW.

III.6.5.4 La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW concerne la dépendance de la base vis-à-vis de l'énergie. Cette dépendance a été éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes deux caractérisées par une limitation importante. Sjöstedt, Nordström et Singh [69] ont récemment apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les caractéristiques de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant maintenant un U_l pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Etant donné qu'il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base «APW+lo» est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- (a) des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.73})$$

- (b) des orbitales locales :

$$\varphi_{lm}^{\alpha,lo}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}^{\alpha,lo} U_l^\alpha(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha,lo} U_l^\alpha(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.74})$$

Les orbitales locales «*lo*» sont relativement similaires aux orbitales «LO», mais elles se distinguent de ces dernières par le fait que les coefficients $A_{lm}^{\alpha,lo}$ et $B_{lm}^{\alpha,lo}$ ne dépendent plus de \vec{k} et sont déterminés par la condition que ces orbitales «*lo*» sont nulles en limite de sphère Muffin-Tin de l'atome α et normalisées.

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que la méthode LAPW+LO tout en permettant de réduire le produit $R_\alpha^{min} k_{max}$ d'une valeur environ égale à un. Cela correspond à une diminution de la taille de base d'environ 50% qui permet d'abaisser le temps de calcul d'un ordre de grandeur comparativement à la méthode LAPW+LO.

III.6.5.5 La méthode APW+*lo*+LO

Avec la méthode APW+*lo* le même problème des états semi-cœur apparaît comme dans la méthode LAPW. Il sera traité de la même manière: par addition d'une orbitale locale dans la base [47].

$$\varphi_{lm}^{\alpha,LO}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}^{\alpha,LO} U_l^\alpha(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha,LO} U_l^\alpha(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.75})$$

Les coefficients $A_{lm}^{\alpha,LO}$ et $B_{lm}^{\alpha,LO}$ sont déterminés par la condition que ces orbitales «LO» sont nulles en limite de sphère Muffin-Tin de l'atome α et normalisées.

III.7 Le code Wien2k :

Le code Wien2k développé par Blaha Schwarz et leurs collaborateurs est un logiciel qui permet la résolution des équations de Kohn et Sham dans un cristal périodique. Il présente l'outil numérique dont les calculs de ce travail ont été effectués, il se base sur un formalisme d'ondes planes augmentées linearisées FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) [19, 70]. Le potentiel de Kohn et Sham est décrit dans une approximation de type muffin-tin : la cellule élémentaire du cristal est partitionnée en une série de sphères atomiques centrées sur les atomes et une zone interstitielle entourant ces sphères. Les orbitales de Kohn-Sham des électrons de valence sont décrites par des fonctions solutions de l'équation radiale de Schrödinger multipliées par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères et par des ondes planes dans la région interstitielle. Il s'agit d'un code à potentiel total, aucune approximation sur le potentiel n'étant faite dans le calcul de la densité électronique, et les fonctions d'onde de tous les électrons sont déterminées avec une forme "exacte" à la fois dans les sphères atomiques et dans la région interstitielle. La précision du calcul dépend du nombre d'ondes planes utilisées dans l'espace interstitiel, déterminé par le nombre de vecteurs du réseau réciproque utilisé. Le critère de jugement prend en compte le rayon de la plus petite sphère Muffin-Tin R_{MT}^{min} et est donné par le produit $R_\alpha^{min} k_{max}$ [47]. Il a été utilisé avec succès pour résoudre de grands problèmes tel que le gradient du champ électrique [71, 72].

Ce programme consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. L'usage des différents programmes est illustré dans la figure (II.7.). L'initialisation consiste à exécuter des petits programmes auxiliaires qui génèrent :

- **nn** : Un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins facilitant ainsi le choix des rayons atomiques des sphères Muffin-Tin.
- **sgroup** : Détermine le groupe d'espace de la structure étudiée dans le fichier case.struct.
- **Istart**: un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différents orbitales sont traitées dans le calcul de structure de bandes, comme les états du cœur avec ou sans orbitales locales.
- **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 et détermine les matrices de rotation locale.
- **kgren** : il génère une maille K dans la zone de Brillouin (le nombre de points k).
- **dstart**: il génère une densité de départ pour le cycle SCF (Self consistent field) par la superposition des densités atomiques générées dans Istart.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

- **LAPW0** : génère potentiel pour la densité.
- **LAPW1** : calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPWSO** : inclus le couplement spin orbite.
- **LAPW2**: calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.
- **LCORE**: calcul les états du cœur et les densités.
- **MIXER**: mélange les densités d'entrée et de sortie.

La plus importante étape dans le calcul est l'initialisation. Un bon calcul qui donne un bon résultat nécessite un choix judicieux des paramètres de calcul ($R_{\alpha}^{min}k_{max}$, G_{max} et le Nombre de $kpt(N_{kpt})$). Ces paramètres jouent un rôle important dans le calcul et sont déterminant pour la précision et le temps du calcul.

$R_{\alpha}^{min}k_{max}$: correspond au produit entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de K et présente le cut-off des fonctions d'ondes qui limite le nombre des vecteurs du réseau réciproque qui entre dans le développement des fonctions d'ondes de Kohn-Sham sur les fonctions de la base LAPW, donc il limite la taille de la matrice de l'Hamiltonien. Le nombre de la base LAPW est proportionnel à $(k_{max})^3$ et le temps nécessaire pour résoudre l'équation séculaire est proportionnel à $(k_{max})^9$.

G_{max} : le cut-off dans l'espace réciproque qui limite le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement de la densité de charge et le potentiel dans la région interstitielle.

l_{max} : limite le nombre des harmoniques du réseau utilisé pour le développement de la densité de charge et le potentiel dans les sphères muffin-tin.

R_{MT} : le rayon de la sphère muffin-tin.

N_{kpt} : le nombre de points spéciaux (de haute symétrie) dans la zone irréductible de Brillouin utilisés pour l'intégration par la méthode des tétraèdres.

Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce au code WIEN2k d'avoir accès aux différentes propriétés du solide telles que les moments magnétiques, énergie totale, la densité d'états totale (DOS) et partielles (PDOS), la structure de bandes électroniques, les constantes élastiques et les propriétés optiques.

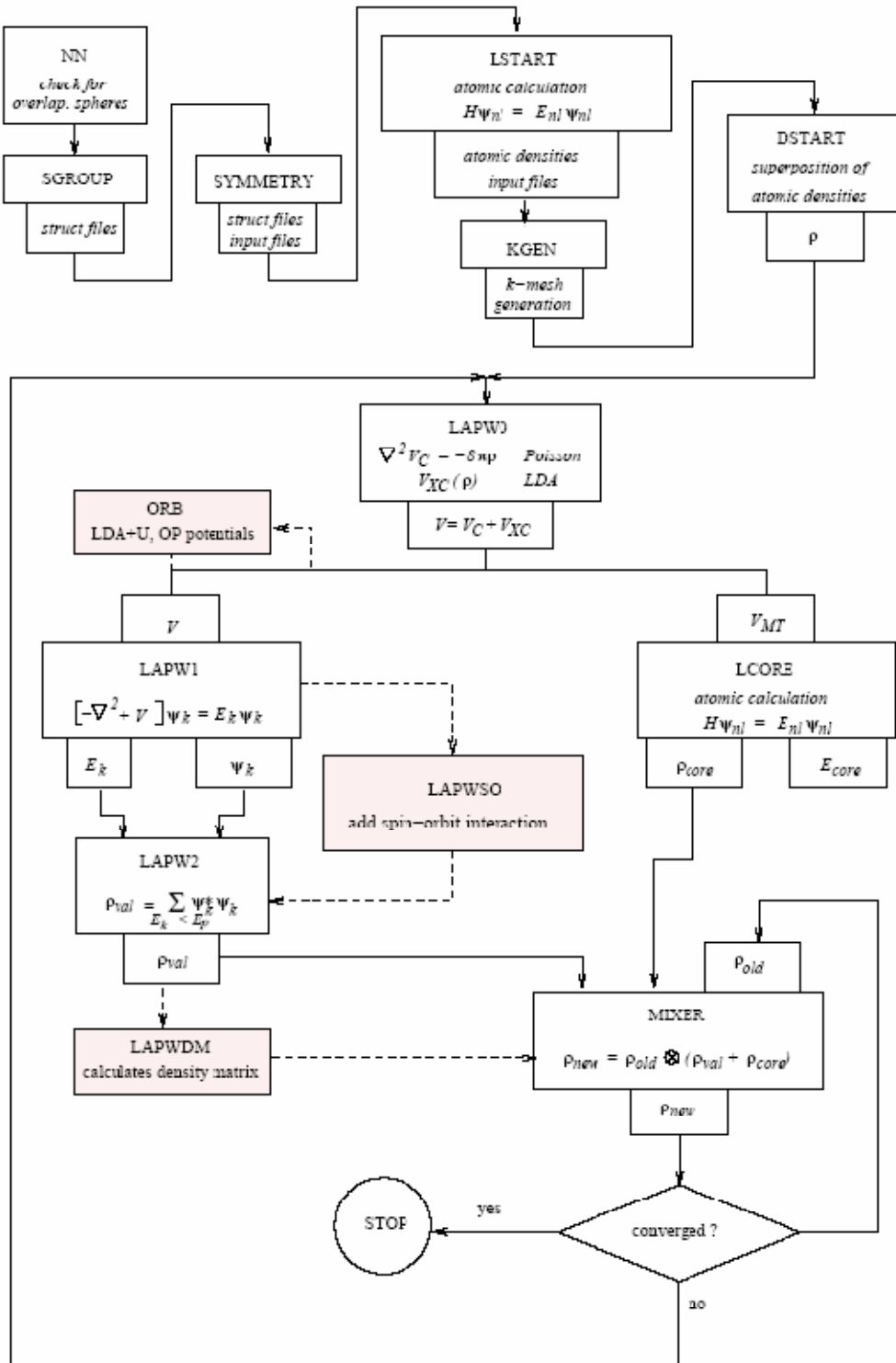


Fig. III.7 : Structure du programme WIEN2K

II.8 Conclusion

Nous avons développé dans ce chapitre la méthodologie qu'on a adoptée tout au long de ce travail. C'est une méthode qui consiste le calcul de la structure électronique en se basant sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons vu que l'application de cette théorie nécessite deux types de simplification, une fondamentale qui consiste l'approximation de Born-Oppenheimer et le terme d'échange-corrélation, et autre numérique qu'a donnée le code de calcul, ici implémenté dans le code WIEN2K. L'application de l'ensemble de ces concepts au calcul des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés chalcogénures quaternaire de structure chimique I-II₂-III-VI₄ avec I=Cu, II= Fe, III=Al, Ga et In et VI=Se, est présenté dans le chapitre suivant.

Références

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [2] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [3] R. G. Parr and W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, (1989).
- [4] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. **71**, 1253 (1999).
- [5] M. Born and J. R. Oppenheimer. Ann. Phys. **87**, 457 (1927).
- [6] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928).
- [7] V. Fock, Z. Phys. **61**, 126 (1930) ; **62**,795 (1930).
- [8] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. **23**, 542 (1927).
- [9] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei **6**, 602 (1927).
- [10] M. Levy, Phys. Rev. A **26**, (1982).
- [11] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, 1133 (1965).
- [12] L. S. Sham and W. Kohn, Phys. Rev. **145**, 561 (1966).
- [13] P. A. M. Dirac. Proc. Roy. Soc (London) **123**, 714 (1929).
- [14] D. M. C. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [16] A. D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- [17] D. C. Langreth and M. J. Mehl, Phys. Rev. B **28**, 1809 (1983).
- [18] B. Hammer, K.W. Jacobsen and J. K.Norskov, Phys. Rev. Lett. **70**, 3971 (1993).
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, an Augmented Plane Wave Program for calculating Crystal Properties (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001).
- [20] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B **43**, 6671 (1992).
- [21] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [22] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **33**, 8800 (1986).
- [23] J. P. Perdew in '*Electronic Structure of Solids*', Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [24] U. Von Barth and L.Hedin, J. Phys. **C5**, 1629 (1972)
- [25] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov , C. J. Humphreys and A.P. Sutton , Phys. Rev, B **57**, 1505 (1998).
- [26] V. I. Anisimov, J. Zaanen and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).
- [27] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzk and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **48**, 16929 (1993).
- [28] M. T. Czyzyk and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **49** , 14211 (1994).
- [29] A. G. Petukhov, I. I. Mazin, L. Chioncel and A. I. Lichtenstein, Phys. Rev. B **67**, 153106 (2003).
- [30] P. Novak, F. Boucher, P. Gressier, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. B **63**, 235114 (2001).
- [31] R. M. Martin, Electronic structure, Basic theory and practical methods, Cambridge University Press (1993).

- [32] Ch. Frayret, Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes, PhD thesis, Université de Bordeaux I (2004).
- [33] P. Kiréev. La physique des semiconducteurs. 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [34] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [35] D. Singh and L. Nordström Planewaves, pseudopotentials and the LAPW-method, Springer (2006), ISBN 0-387-29684-0. 2eme Edition.
- [36] J. C. Phillips, Phys. Rev. **112**, 685 (1956).
- [37] F. Bloch, Z. Phys. **52**, 555 (1928).
- [38] J. C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [39] J. M. Wills and B. R. Cooper, Phys. Rev. B **36**, 3809 (1987).
- [40] O. K. Andersen, Solide State Commun. **13**, 133 (1973); Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [41] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [42] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry **1**, 35 (1964).
- [43] O.K. Andersen, Phys. Rev B **12**, 3060 (1975).
- [44] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A. J. Freeman, Phys. Rev B **24**, 864 (1981).
- [45] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid state physics*. Saunders College Publishing (1976).
- [46] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
- [47] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction (Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium), 2002, ISBN 90-807215-1-4 (to be found at http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks).
- [48] D. J. Singh. *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*. Kluwer Academic Publishers (1994).
- [49] D. R Hamann, M. Schuler and C. Chiang, Phys. Rev. Lett **43**,1494 (1979).
- [50] M. J. Weinert, Math Phys. **22**, 2433 (1981).
- [51] J. C. Slater, phys. Rev. **81**, 385 (1951).
- [52] R. M. Dreizler and J. da provincial, Density Functional Methods in Physics (Plenum, New York) (1985).
- [53] J. P. Perdew, J. A. Chevary. S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson; D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992) ; **48**, 4978 (1993).
- [54] J. P. Perdew, *in electronic structure of solids* 91, edited by P. Zeische and H. Eschrig, p.11, Academic Verlag, Berlin, (1991).
- [55] R. C. Singleton, IEEE Trans. Audo Electroacoust. AU-**17**, 93 (1969).
- [56] A. D. McLaren, Math. Comp. **17**, 361 (1963).
- [57] L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, Phys. Rev. B **33**, 823 (1986).
- [58] E. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1002 (1934).
- [59] D. J. Singh, Phys. Rev. B **44**, 7451 (1991).
- [60] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B **42**, 8858 (1990).
- [61] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B **43**, 1441 (1991).
- [62] P. Blaha, D.J. Singh, P.I. Sorantin and K. Schwarz, Phys. Rev. B **46**, 1321 (1992).
- [63] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B **46**, 5849 (1992).
- [64] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F **5**, 661 (1979).
- [65] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B **34**, 694 (1984).

- [66] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B **35**, 62 (1985).
- [67] D. J. Shaughnessy, G. R. Evans and M. I. Drby, J. Phys. F **14**, 1671 (1987).
- [68] D.J. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [69] E. Sjöstedt, L. Nordström and D.J. Singh, Solid State Commun, **114**, 15 (2000).
- [70] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, Computer Physics Communications **59**, 399 (1990).
- [71] P. Blaha, K. Schwarz, P. Herzig, Phys. Rev. Lett. **54**, 1192 (1985).
- [72] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. **75**, 3545 (1990).

Chapitre IV

Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des chalcogénures quaternaires $\text{CuFe}_2\text{IIISe}_4$ (III=Al, Ga et In)

IV.1 Introduction

Au cours de ce chapitre et à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, une étude prédictive des propriétés électroniques et magnétiques des composés chalcogénures quaternaires de formule $\text{I-II}_2\text{-III-IV}_4$ est possible. L'ensemble de ces calculs est basé sur la LDA et LDA+ U associée à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et DFT+ U respectivement. Ainsi, les calculs entrepris nous ont permis d'évaluer les différentes propriétés des chalcogénures quaternaires et de les comparer aux résultats expérimentaux disponibles. De plus, nous allons calculer tous ces propriétés sous différentes fonctionnelles pour voir l'influence que peuvent avoir celles-ci sur la structure électronique.

IV. 2 Détails de la procédure de calculs

Dans le présent travail, des calculs tous électrons ont été réalisés à partir de la méthode optimisée FP-LAPW [1] implémentée dans le code WIEN2K [2]. Dans ce code, la cellule élémentaire du cristal est partitionnée en une série de sphères atomiques (sphères MT) centrées sur les atomes et une zone interstitielle entourant ces sphères. Les électrons de cœur ont été représentés par des harmoniques sphériques tandis que les électrons de valence ont été développés en ondes planes. Le traitement des états se fait d'une manière semi-relativiste (l'effet spin-orbit a été omis), pour les états de cœur, l'approche de Dirac-Fock a été prise en considération, tandis que les états de valence sont traités avec une approche scalaire relativiste. Dans ces calculs, nous avons utilisé une énergie de séparation de -6,0 Ry entre les états de valence et ceux du cœur.

Le fait que nos calculs sont basés sur une théorie ab-initio, il est préalable d'ajuster quelques paramètres afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés et de trouver un bon compromis entre précision et temps de calcul. Le premier paramètre est l'énergie de coupure E_c (cut-off energy) qui permet une approximation correcte des fonctions propres et qui est donnée par le produit entre le rayon Muffin-Tin R_{mt} et le vecteur \vec{K}_{max} noté $(R_{mt}K_{max})$ (ou R_{mt} est le rayon moyen des sphères MT, \vec{K}_{max} est le cutoff du vecteur d'onde et qui désigne la norme du plus grand vecteur d'onde $\vec{K} = \vec{k} + \vec{G}$ utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres par contre le second paramètre est le nombre des points spéciaux \vec{k} utilisés pour l'intégration de la zone de Brillouin. Cette intégration concerne l'évaluation de la somme des états occupés en utilisant les opérations de symétrie afin de réduire le nombre d'intégrales nécessaires au calcul des quantités physiques tel que la densité électronique et l'énergie totale. Les équations de Kohn et Sham sont résolues dans l'espace réciproque en prélevant les points spéciaux \vec{k} et sont développées selon la base combinée de la méthode FP-LAPW. Un choix particulier des rayons Muffin-Tin R_{mt} a été effectué dont le but d'éliminer tout recouvrement entre les sphères Muffin-Tin et que la région interstitielle entre les sphères soit la plus petite possible afin d'avoir une convergence rapide.

Les valeurs des rayons Muffin-Tin mesurée en unité atomique (a.u) et propres à chaque type d'atome sont collectées dans le tableau III.1. La zone de Brillouin a été échantillonnée suivant l'esprit de la méthode de Monkhorst et Pack [3]. Le maillage est de 126 points irréductibles de la zone de Brillouin correspondant à la grille $11 \times 11 \times 11$. Dans nos calculs le procédé d'itérations est réitéré jusqu'à ce que le calcul de l'énergie converge pour moins de 1 mRy/cellule.

Les fonctions de base, les potentiels et les densités électroniques sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques avec un rayon de coupure $l_{max}=10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle, la convergence dans cette dernière est atteinte pour un cut-off $R_{mt}k_{max} = 7$. Le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement de la densité de charge et le potentiel dans la région interstitielle est limité par un cutoff $G_{max}=12$.

Pour modéliser les effets d'échange et corrélation électroniques, nous travaillerons principalement dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) paramétrisée par Perdew et Wang [4]. A cause de la description erronée des système a forte corrélation par la méthode DFT (définition de la densité de charge par une occupation moyenne sur toutes les orbitales de même nombre quantique l), les fortes interactions coulombiennes intra-site écrantées entre les électrons 3d ont été introduite selon l'approche désignée sous le nom de méthode DFT+U qui combine la méthode DFT avec un hamiltonien de Hubbard (Anisimov et al,(1991)) [5] ou U est le paramètre de la répulsion électrostatique. La méthode +U requière deux paramétrés, le paramètre Hubbard qui décrit la force ou l'intensité des interactions coulombiennes intra-site écranté entre les électrons 3d et le paramètre J qui décrit l'échange entre ces orbitales. Ainsi la méthode DFT+U, propose un schéma de correction de l'erreur de self-interaction basé sur l'introduction d'un terme effectif local (U_{eff}) appliqué aux orbitales d des métaux de transition ou f des terres rares défini par l'expression mathématique $U_{eff} = U - J$ ou d'une autre façon la correction apportée a l'énergie DFT n'est possible que par l'inclusion du paramètre effectif. Le paramètre U a été fixé à 3.5 eV et le paramètre d'échange J a été fixé à 0.8 eV pour les états 3d de Fe [6].

Dans ces calculs, les orbitales ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$) pour Cu, ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$) pour Fe, ($1s^2 2s^2$) pour Al, ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) pour Ga, ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$) pour In et ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) pour Se ont été considérées comme électrons de cœur et les orbitales ($3p^6 3d^9 4s^2$) pour Cu, ($3p^6 3d^{6.5} 4s^{1.5}$) pour Fe ($2p^6 3s^2 3p^1$) pour Al ($3d^{10} 4s^2 4p^1$) pour Ga ($4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$) pour In et ($3d^{10} 4s^2 4p^4$) pour Se comme étant électrons de valence pour les composés.

Nos résultats sont présentés dans ce qui suit et nous nous sommes concentrés sur les détails relatifs à l'évaluation du paramètre de réseau, les moments magnétiques et la structure électronique dans le but d'extraire les propriétés physiques de ces systèmes.

Tableau IV.1 : Les rayons muffin-tin R_{MT} correspondants à chaque type d'atome de nos composés.

	Composé	Stannite						Kesterite					
		Cu	Fe	Al	Ga	In	Se	Cu	Fe	Al	Ga	In	Se
LDA	$\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$	2	2	2	-	-	2	2	2	2	-	-	2.1
	$\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$	2	2	-	2	-	2	2	2	-	2	-	2.2
	$\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$	2	2	-	-	2.5	2	2	2	-	-	2.2	2
LSDA	$\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$	2	2	2	-	-	2	2	2	2	-	-	2.1
	$\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$	2	2	-	2	-	2	2	2	-	2	-	2
	$\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$	2	2	-	-	2.5	2	2	2	-	-	2.5	2
LSDA+U	$\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$	2	2	2	-	-	2	2	2	2	-	-	2.1
	$\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$	2	2.31	-	2.2	-	2.05	2	2	-	2	-	2
	$\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$	2	2	-	-	2.5	2	2	2	-	-	2.5	2

IV. 3 Analyse structurale

IV.3.1 Introduction

Pour accéder aux propriétés physiques dans un calcul ab-initio, il faut passer par l'optimisation de la géométrie qui consiste en l'évaluation des paramètres structuraux correspondants à chaque composé. Les composés $\text{CuFe}_2\text{IIISe}_4$ (III=Al, Ga, In) étudiés dans ce chapitre et comme mentionné précédemment se cristallisent suivant deux structures la tétragonale stannite et la tétragonale kesterite de groupe d'espace $I\bar{4}2m$ et $I\bar{4}$ respectivement.

Les coordonnées des atomes dans la structure stannite sont :

Cu (0,0,1/2), Fe (0,1/2,1/4), atome du groupe III en position (0,0,0) et le sélénium Se (x,x,z).

Ceux de la structure kesterite sont : Cu (0,0,0), $\text{Fe}_1(0,1/2,1/4)$, $\text{III}(1/2,0,1/4)$, $\text{Fe}_2(0,0, 1/2)$ et Se (x,y,z).

Les paramètres nécessaires pour étudier ces deux structures sont le paramètre a , le rapport c/a et les paramètres internes x , y et z . Les mailles primitives sont représentées dans les figures : Fig. IV. 1 pour la stannite et figure IV.2 pour la kesterite. Les atomes occupent des sites tétraédriques, le sélénium est lié à deux atomes de fer, un atome de cuivre et un atome du groupe III pour les deux structures. On note que dans ces calculs, les constantes de réseau expérimentaux prisent des références [8, 9] ont été utilisés comme data d'entrés. Nos composés ont été traités dans les deux structures stannite et kesterite. Pour explorer la stabilité de nos systèmes, nous avons étudiés ces deux structures dans deux configurations magnétiques, à savoir la configuration ferromagnétique (FM) et non-magnétique (NM). La configuration NM est traité en utilisant l'approximation LDA et la FM par le biais des approximations LSDA et LSDA+U. La configuration ferromagnétique dans lequel tous les spins s'alignent selon la même direction est représentée dans la figure IV.1 pour la symétrie tétragonale $I\bar{4}2m$ et la figure IV.2 pour la symétrie tétragonale $I\bar{4}$.

La procédure utilisée pour la détermination des propriétés structurales au voisinage de l'équilibre, consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différente valeur de volume, du facteur c/a ensuite les paramètres internes. Le résultat final de ce processus est un ensemble de valeurs de l'énergie d'équilibre en fonction du volume de la maille $E(V)=\min E(V, c/a,$

paramètres internes). Les courbes obtenues ont été ajustés par l'équation d'état de Murnaghan [7] donnée par la formule suivante :

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

Avec E : énergie totale, E_0 : énergie de l'état fondamental, v_0 : volume d'équilibre à l'état fondamental et V : volume d'équilibre. B : module de compressibilité (rigidité), B' : la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression. La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(a)$

Le module de rigidité est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

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

Et la dérivée du module de compressibilité B' est déterminée a partir de l'équation :

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

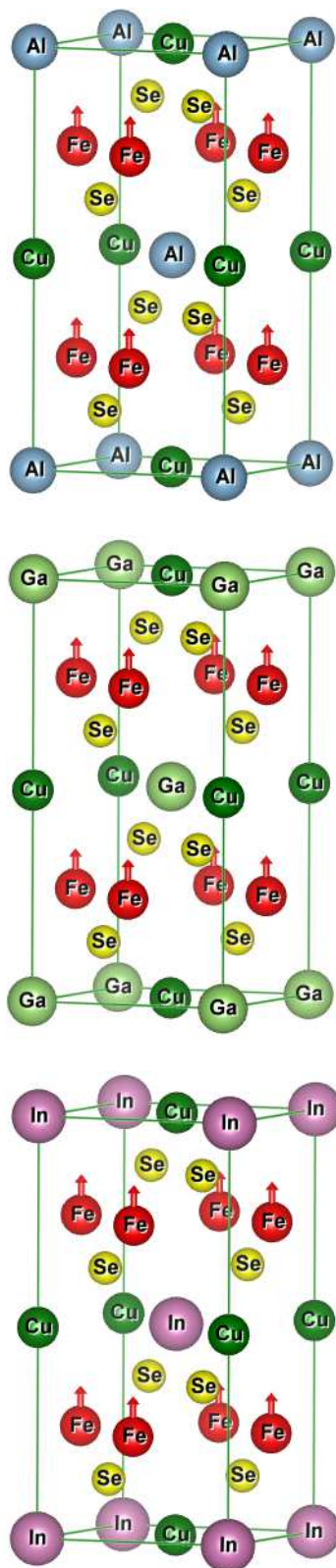


Fig. IV.1 : Représentation schématique de la structure stannite de $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$, $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$, et $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$.

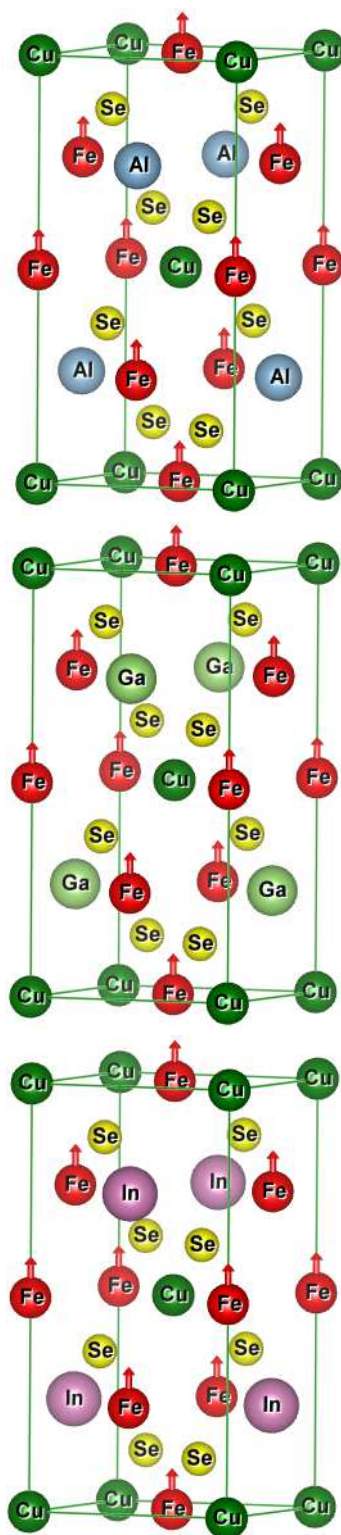


Fig. IV.2 : Représentation schématique de la structure kesterite de $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$, $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$, et $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$.

IV.3.2 Résultats d'analyse structurale

La phase la plus stable de chacun des composés quaternaires que nous étudions ont été déterminées après avoir étudié les deux possibilités FM et NM. Nous avons calculé la variation de l'énergie totale du système pour chaque matériau en fonction du volume et donc des paramètres structuraux, pour les deux types de structures cristallines stannite et kesterite.

La structure stannite

Les figures IV.3. (a)-IV.3. (c) représentent les variations de l'énergie totale du système en fonction du volume pour le $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$, $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ et $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ respectivement, dans la structure stannite et pour les deux configurations FM et NM. L'énergie totale est ajustée à l'équation d'état de Murnaghan [7]. La valeur qui minimise l'énergie donne le paramètre de maille de l'état fondamental. A l'issue des calculs, nous avons constaté que l'état d'énergie minimale correspond à la configuration FM pour les trois matériaux étudiés. Les paramètres structuraux d'équilibre pour les trois composés quaternaires sont donnés dans le tableau IV.2 avec les résultats expérimentaux disponible. Les deux approximations LDA et LSDA sous-estiment par rapport aux valeurs expérimentaux les paramètres de maille a et c d'environ (5.05 % et 3.07 %) et de (5.08% et 4.16%) respectivement pour le composé $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$, alors que pour le matériau $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$, la sous estimation est d'environ (5.98% et 5.74%) et (4.16% et 8.11%) respectivement, Comme attendu, la tendance LDA est de sous-estimer la constante de réseau. Pour le composé $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$, nous n'avons pas trouvé des résultats antérieurs pour comparer ce qui indique que nos résultats sont prédictifs. A cause de la corrélation de nos système, nous avons étendue notre étude par l'utilisation de l'approche LSDA+ U désignée pour ce type de système on adoptant la configuration FM. Par cette technique, il devient possible d'obtenir quelque chose plus près de l'expérience. Les calculs LSDA+ U sont réalisés en partant d'un calcul LSDA convergé dans tous les cas. Les valeurs calculées des paramètres de réseau (a et c), les paramètres internes x , x et z , le module de compressibilité B et sa dérivée première par rapport à la pression B' sont données dans le tableau IV.2. La comparaison des résultats calculés avec ceux obtenus par l'expérience permet de conclure que l'inclusion du paramètre U donne une meilleure description du paramètre de maille que l'approximation de la densité locale. Nous pouvons remarquer que les valeurs du paramètre de maille sont en bon accord avec les valeurs expérimentaux [8, 9], avec seulement une divergence de 1.67 % et 0.31% pour $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$ et $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ respectivement et sont proches de ceux des chalcopyrites ternaires de structure chimique CuIIISe_2 (III=Al, Ga, In). Une expansion de volume est observée lors de l'injection du paramètre Hubbard U , cette expansion est due principalement au paramètre U qui joue le rôle d'un potentiel répulsif.

Il faut également signaler que les paramètres de maille des systèmes étudiés croient avec la croissance du nombre atomique d'élément III suivant la séquence $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4 \rightarrow \text{CuFe}_2\text{GaSe}_4 \rightarrow \text{CuFe}_2\text{InSe}_4$, ceci peut être expliqué par la différence dans leurs rayons atomiques.

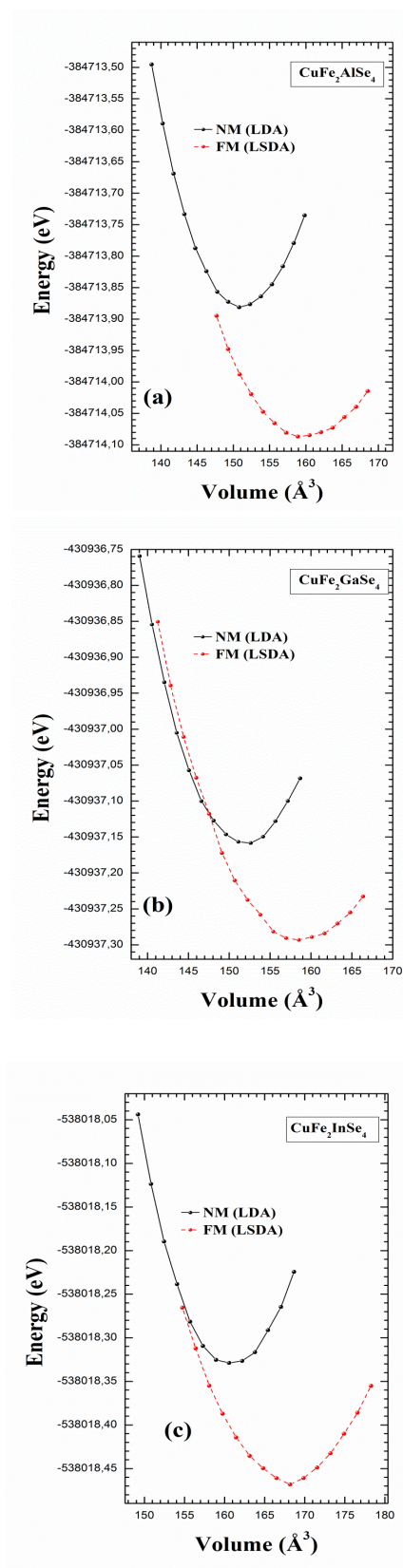


Fig. IV.3 : La variation d'énergie totale en fonction du volume pour : (a) $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$, (b) $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ et (c) $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ pour les deux phases.

Tableau IV.2: Les paramètres du réseau a et c , le module de compressibilité B et la première dérivée du module de compressibilité B' , le volume et les paramètres internes pour les composés $\text{CuFe}_2\text{IIISe}_4$ en structure stannite (III= Al, Ga et In) dans les phases non-magnétique (NM) LDA et ferromagnétique (FM) LSDA et LSDA+ U .

Composé		a (Å)	c (Å)	c/a	B (GPa)	B'	V	x	y	z
$\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$	LDA	5.315	10.700	2.013	102.618	4.707	302.293	0.2556	0.2556	0.1348
	LSDA	5.428	10.857	1.999	55.841	4.723	320.010	0.2550	0.2550	0.1297
	LSDA+ U	5.505	11.085	2.068	57.877	5.107	321.445	0.2546	0.2546	0.1276
$\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$	LDA	5.316	10.703	2.013	100.535	4.829	303.588	0.2575	0.2575	0.1346
	LSDA	5.407	10.869	2.010	59.120	3.997	317.739	0.2580	0.2580	0.1311
	LSDA+ U	5.527	11.131	2.014	76.333	4.754	340.109	0.2533	0.2533	0.1239
$\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$	LDA	5.424	10.835	1.997	95.560	4.820	318.852	0.2749	0.2749	0.1461
	LSDA	5.529	10.562	1.910	85.692	6.280	323.062	0.2733	0.2733	0.1417
	LSDA+ U	5.787	10.812	1.868	70.093	3.662	362.175			0.1288
								0.2671	0.2671	
Exp. [20]		5.60	10.980	1.960	-	-	344.800	-	-	-
Exp. [19]		5.769	11.495	1.992	-	-	382.620	0.2608	0.2608	0.1281

✚ La structure kesterite

Les variations de l'énergie totale du système en fonction du volume pour le $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$, $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ et $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$, pour les deux configurations NM et FM, sont représentées dans les figures IV.4. (a)-IV.4. (c) respectivement. L'énergie totale est ajustée à l'équation d'état de Murnaghan [7]. Les paramètres de structure d'équilibre pour les trois matériaux sont reportés dans le tableau III.2. Nos calculs indiquent que la configuration la plus stable pour les trois composés est la configuration ferromagnétique comme le suggèrent les résultats de la symétrie stannite. Vu l'absence des résultats théoriques et expérimentaux antérieurs pour ces composés, on constate que nos calculs sont prédictifs. L'extension de la DFT par l'ajout du terme d'Hubbard U , nous permet le traitement des électrons d localisés de nos systèmes. Les calculs DFT+ U sont donnés dans le tableau IV.3. Une rapide inspection du tableau IV. 3, nous permet de voir une expansion des paramètres de réseau et du volume en allant de la DFT à la DFT+ U . Cette expansion est due à la nature du paramètre d'Hubbard U .

La différence d'énergie totale entre les structures stannite et kesterite dans leur état d'équilibre est de ~ 0.92 eV, 1.02 eV et 0.12 eV pour le $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$, $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ et $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ respectivement, indiquant que la structure kesterite est la structure fondamentale.

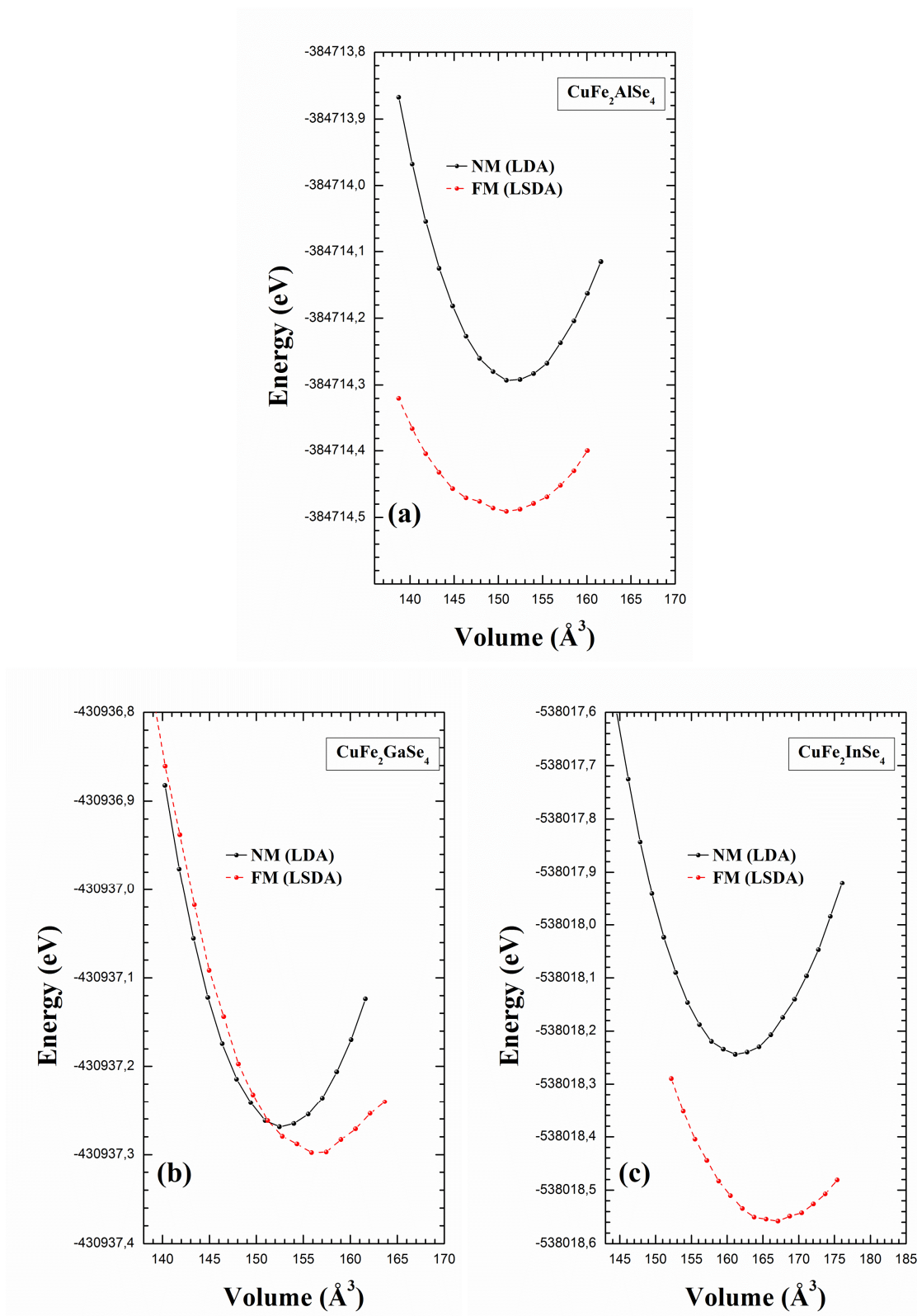


Fig. IV.4 : La variation d'énergie totale en fonction du volume pour la structure kesterite: (a) $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$, (b) $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ et (c) $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ pour les deux phases NM et FM.

Tableau IV.3: Les paramètres du réseau a et c , le module de compressibilité B et la première dérivée du module de compressibilité B' , le volume et les paramètres internes pour les composés $\text{CuFe}_2\text{IIISe}_4$ en structure kesterite (III= Al, Ga et In) dans les phases non-magnétique (NM) LDA et ferromagnétique (FM) LSDA et LSDA+ U .

Composé		a (Å)	c (Å)	c/a	B (GPa)	B'	V	x	y	z
$\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$	LDA	5.384	10.469	1.944	101.746	4.879	298.977	0.2442	0.2727	0.1217
	LSDA	5.406	10.958	2.027	101.949	3.560	319.535	0.2559	0.2677	0.1220
	LSDA+ U	5.533	11.159	2.016	92.830	4.872	341.622	0.2472	0.2508	0.1232
$\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$	LDA	5.354	10.665	1.991	48.997	4.350	305.715	0.2400	0.2785	0.1196
	LSDA	5.379	10.812	2.010	68.602	4.394	312.830	0.2412	0.2711	0.1201
	LSDA+ U	5.513	11.246	2.039	58.545	4.502	341.801	0.2457	0.2443	0.1232
$\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$	LDA	5.544	10.510	1.895	74.174	4.802	323.034	0.2241	0.2981	0.1114
	LSDA	5.565	10.764	1.934	73.893	3.844	333.352	0.2317	0.2596	0.1170
	LSDA+ U	5.631	11.426	2.029	70.649	3.888	362.297	0.2249	0.2841	0.1134

IV. 4 Propriétés électroniques et magnétiques

IV. 4. 1 Propriétés électroniques et magnétiques de la structure stannite

Le fait que l'état FM est plus favorable énergétiquement que l'état NM, nous allons présentés les propriétés électroniques de nos matériaux suivant les approximations LSDA et LSDA+ U .

IV.4.1. 1 Propriétés électroniques

Structure de bandes

Les Figures [IV.5(a), (b)], [IV.7(a), (b)] et [IV.9(a), (b)] présentent les structures de bandes calculées le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la structure stannite pour $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$, $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ et $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ dans leurs états fondamentaux. Ces spectres sont calculés pour les spins majoritaires et spins minoritaires en utilisant l'approche LSDA. Il est clair que les spectres de structures de bandes présentent presque la même topologie bien qu'il y ait quelques différences pour les trois composés étudiés, la bande de valence et la bande de conduction se chevauchent et il n'ya plus de gap au niveau de fermi suivant les deux directions de spin.

Les orbitales Fe-3d se localisent autour du niveau de Fermi induisant un comportement métallique, en conséquence ces matériaux sont des conducteurs suivant la LSDA.

Par ailleurs, aux figures [IV.6(a), (b)], [IV.8(a), (b)] et [IV.10(a), (b)] se trouvent les structures de bandes de nos matériaux, mais calculées cette fois-ci avec la fonctionnelle LDA+ U . Nous voyons que les spins minoritaires préservent leur comportement métallique alors que les spins majoritaires changent en nature semi-conductrice. Cela indique que les composés $\text{CuFe}_2\text{IIISe}_4$ (III=Al, Ga, In) dans la structure stannite sont demi-métalliques dans le cadre de la LDA+ U . Comme le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point (Γ) pour tous les composés, alors le gap généré est un gap direct. Les valeurs des gaps demi-métalliques créés par nos composés suite à la prise en compte de la corrélation sont $E_g^{\Gamma-\Gamma}=1.14$ eV, 0.62 eV et 0.17 eV pour $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$, $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ et $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$, respectivement. En effet, la largeur du gap demi-métallique décroît avec la croissance du nombre atomique d'élément III. Finalement, on constate que le terme de corrélation change la tendance obtenues par la LDA ou les matériaux sont prédits comme conducteur par cette fonctionnelle.

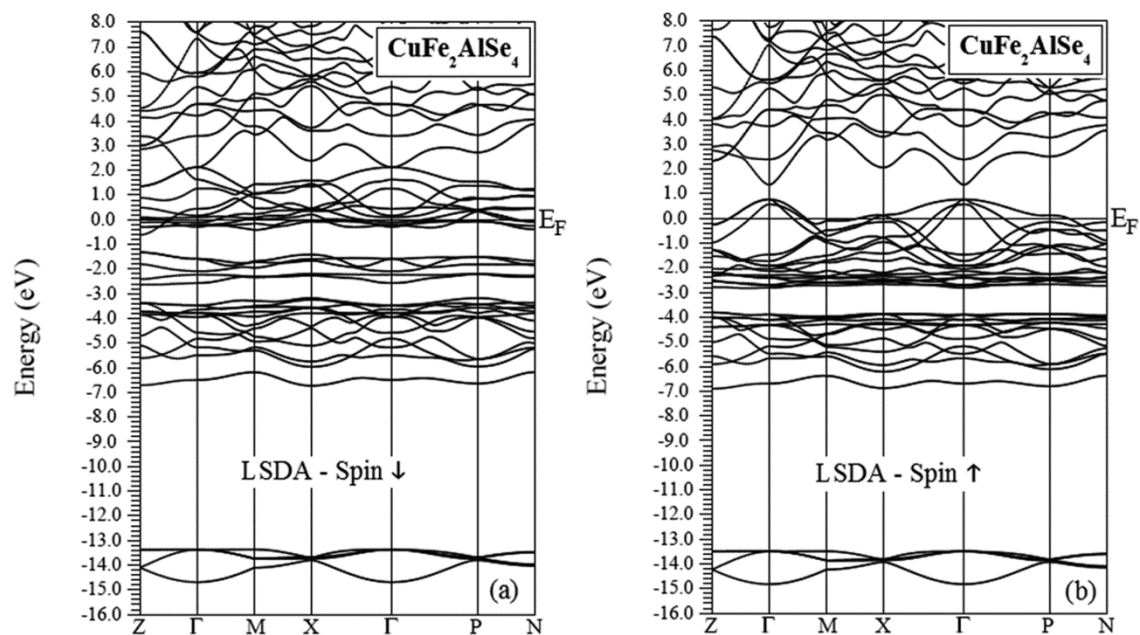


Fig. IV.5: La structure de bande du $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$ pour les spins majoritaires et les spins minoritaires en utilisant l'approche LSDA.

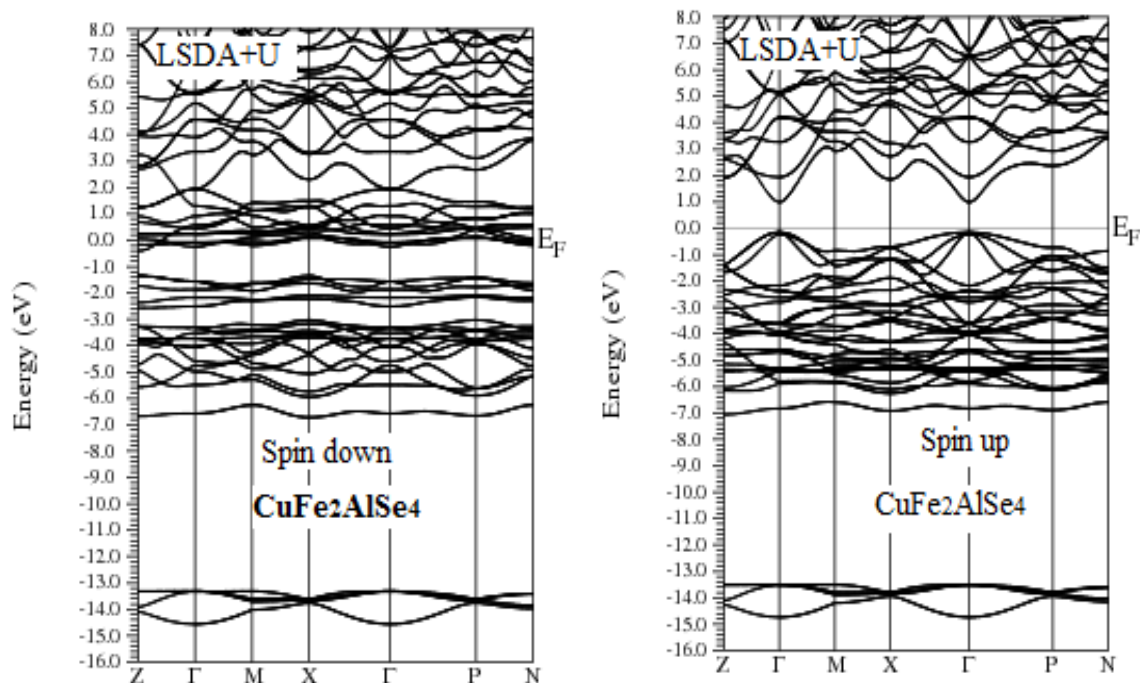


Fig. IV.6: La structure de bande du $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$ pour les spins majoritaires et les spins minoritaires en utilisant l'approche LSDA+U.

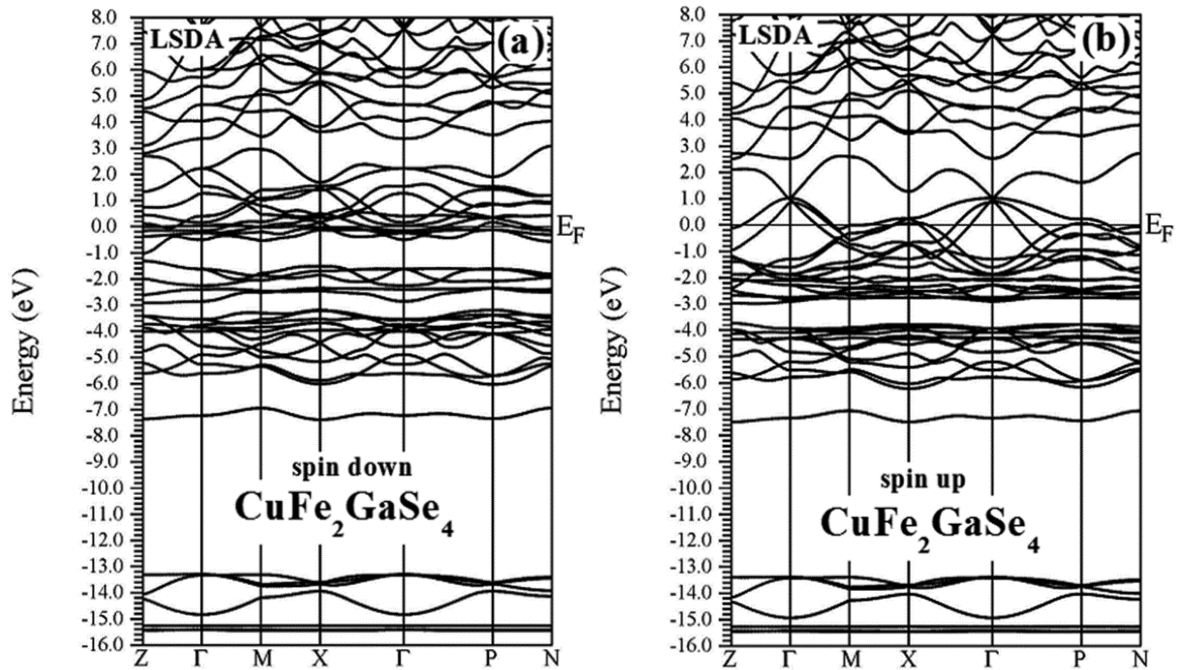


Fig. IV.7: La structure de bande du $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ pour les spins majoritaires et les spins minoritaires en utilisant l'approche LSDA.

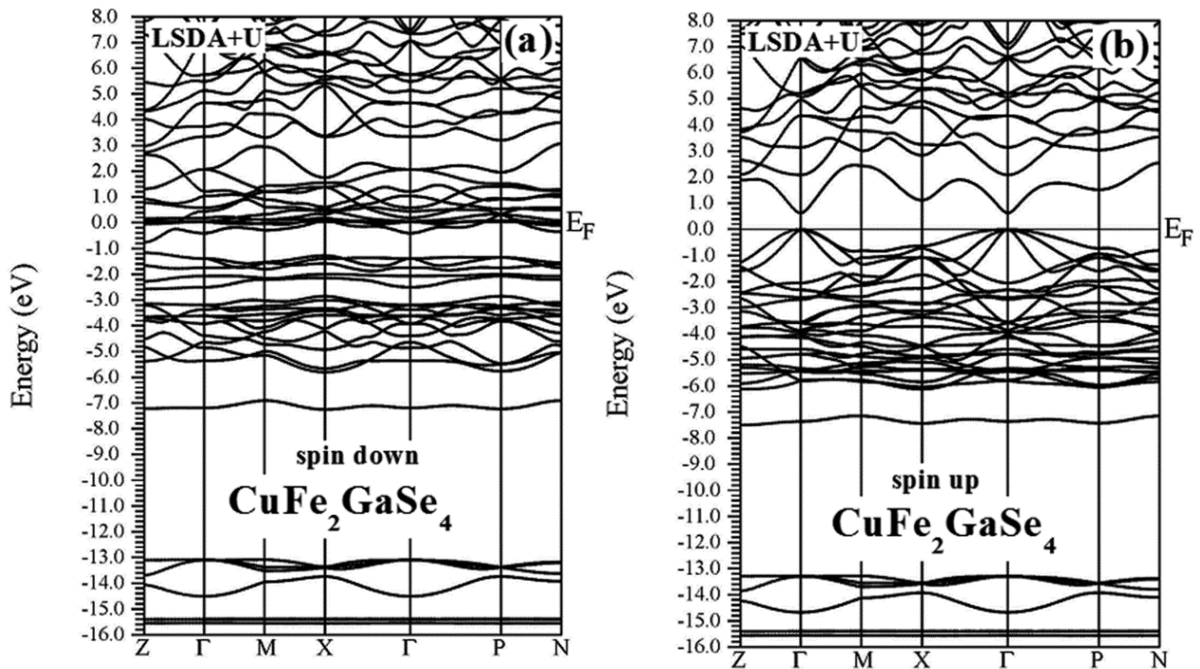


Fig. IV.8: La structure de bande du $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ pour les spins majoritaires et les spins minoritaires en utilisant l'approche LSDA+U.

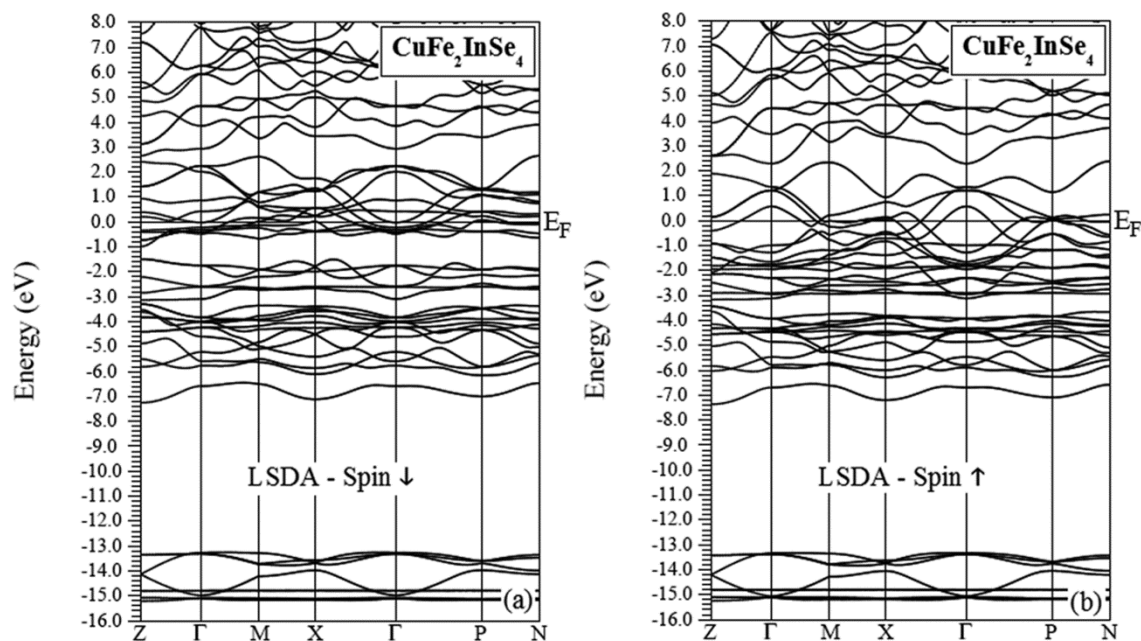


Fig. IV.9: La structure de bande du $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ pour les spins majoritaires et les spins minoritaires en utilisant l'approche LSDA.

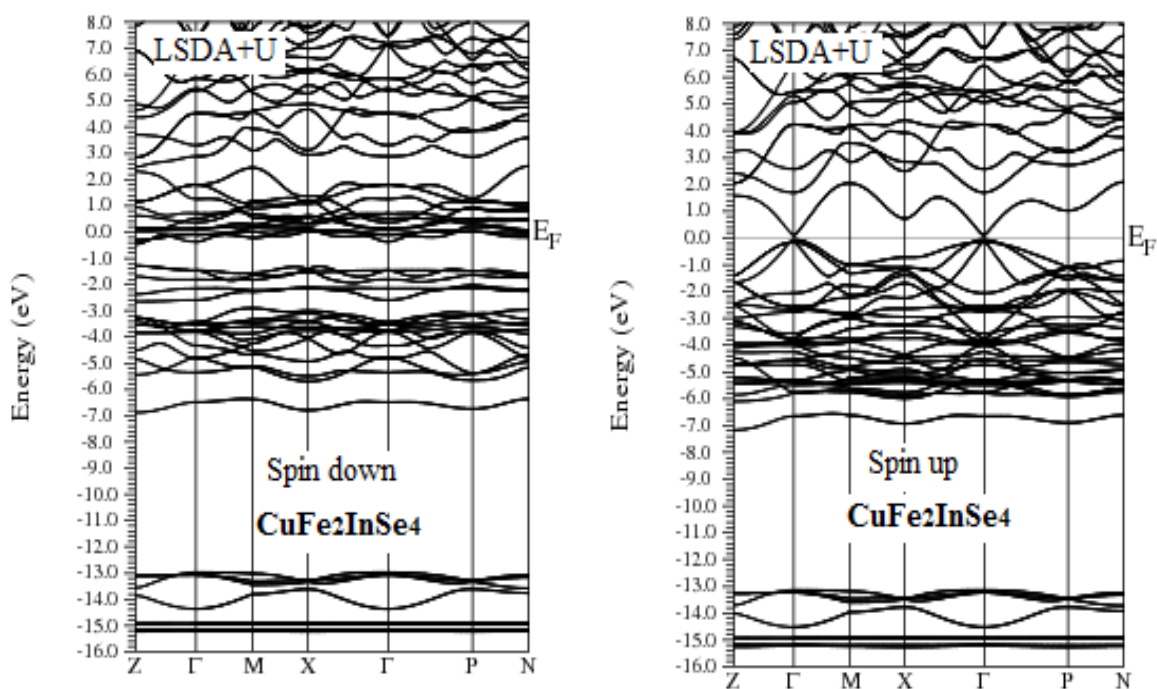


Fig. IV.10: La structure de bande du $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ pour les spins majoritaires et les spins minoritaires en utilisant l'approche LSDA+U.

✚ Densités d'états de la structure stannite

Afin de fournir une description plus qualitative des états de bande de nos composés, nous avons calculés les densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS respectivement) en appliquant la méthode du Tétraèdre, développée par Blöck et *al.* [10]. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies ($E_F = 0$). Pour la représentation du deux types de spins dans les figures, on a désigné le spin up par l'orientation \uparrow et le spin down par son opposé \downarrow .

Dans les figures IV.11- IV.13, sont illustrées les différentes contributions à la densité d'états totale et partielle projetés entre -16 eV et 8 eV des systèmes $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$, $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ et $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ respectivement selon l'approximation LSDA. Ces calculs montrent un comportement métallique pour tous les composés comme c'est le cas de la densité d'états (DOS) calculée sans polarisation de spin NM (non reporté ici). Par ailleurs, une analyse des niveaux électroniques des bandes situées de part et d'autre du niveau de Fermi (E_F) montre qu'elles sont issues principalement des orbitales $3d$ du fer avec une très faible contribution des états $4p$ de l'anion Se notamment en spin up. En conséquence, on dit que la caractéristique importante de la DOS en LSDA est que ces matériaux chalcogénures sont des conducteurs.

Passant maintenant à la description des densités d'états calculés par la méthode DFT+ U (Fig. IV. 11- IV. 13), il est clair que les trois composés présentent un caractère demi métallique ou les spins majoritaires sont semi-conducteurs tandis que les spins minoritaires sont métalliques. Du spectre de la densité d'états partielles, il est bien montré, pour les deux directions du spin, que la bande de basse énergie dans la bande de valence entre -16eV et -13eV est composée essentiellement des états (s) de Se pour $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$, $\text{Se}(s)$ et $\text{Ga}(d)$ pour $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ et $\text{Se}(s)/\text{In}(d)$ pour $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$. La région comprise entre -6.6 eV et -1.2eV présentant le milieu de la bande de valence, est gouvernée par les états $\text{Fe-}3d$, $\text{Cu-}3d$ et $\text{Se-}4p$ pour tous les composés et suivant les deux directions de spin. Proche du niveau de Fermi, la bande de valence supérieure dérive principalement des états $\text{Cu-}3d$ avec la contribution des états $\text{Fe-}3d$ et $\text{Se-}4p$ pour les spins majoritaires et des états $\text{Fe-}3d$ pour les spins minoritaires. Au dessus du niveau de Fermi, le minimum de la bande de conduction est dominé par les états d du fer qui croisent le niveau de Fermi pour les spins minoritaires par contre pour les spins majoritaires on trouve les états s d'atome métallique pour les trois composés. En dessous du niveau de Fermi, il ya une forte hybridation entre les états $\text{Fe-}3d$ et les états $\text{Se-}4p$ qui est responsable de la différence entre les états des spins majoritaires et ceux des spins minoritaires.

D'un autre coté, pour identifier l'effet du paramètre de corrélation Hubbard sur nos composés, on a comparé entre les densités d'états obtenues par les méthodes LSDA et LSDA+ U (Fig. IV.14 (a), (b), (c), (d), (e) et (f)). Il est bien claire que les états $3d$ du fer des spins majoritaires se décale vers les basses énergies pour tout les composés, en conséquence ces états se déplacent de la bande de conduction vers le sommet de la bande de valence. Ce déplacement conduit au changement du comportement des spins majoritaires en comportement semi conducteur. Finalement, on conclut que l'introduction de la corrélation génère la demi-métallicité dans ce type des matériaux quaternaires.

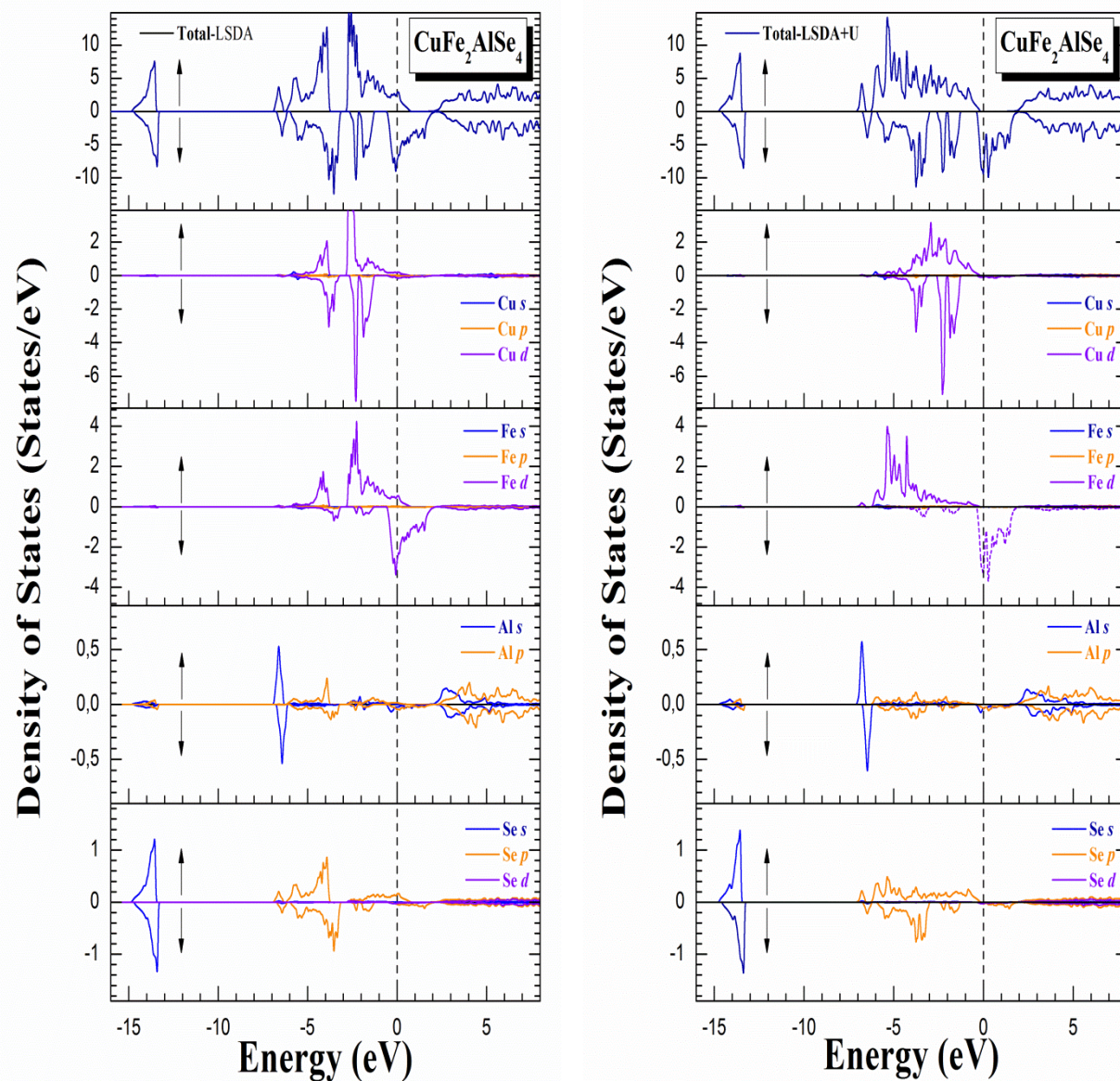


Fig. IV.11 : Densité d'état totale et partielle de $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$ en utilisant LSDA et LSDA+U.

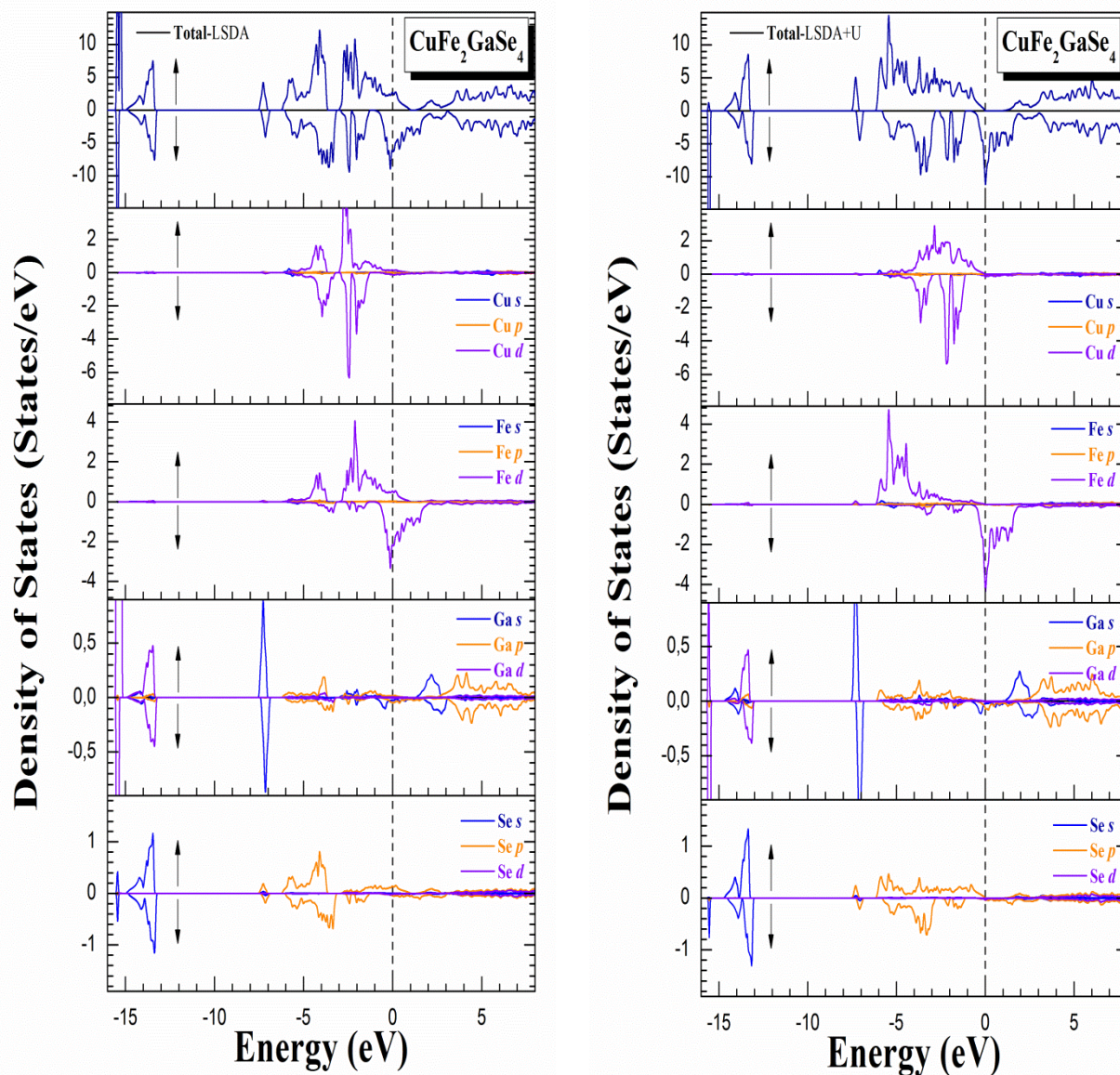


Fig. IV.12 : Densité d'état totale et partielle de $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ en utilisant LSDA et LSDA+U.

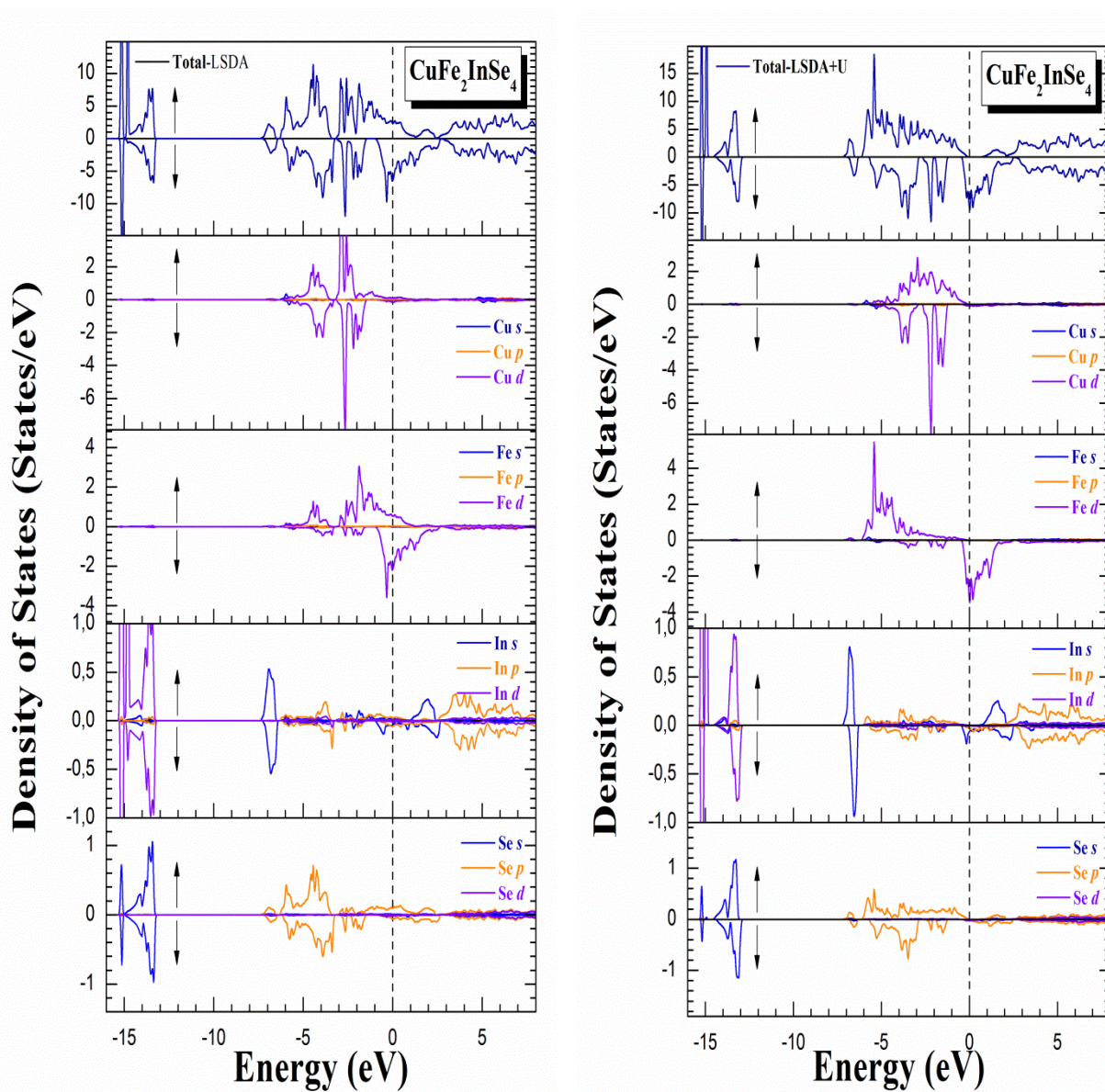


Fig. IV.13 : Densité d'état totale et partielle de $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ en utilisant LSDA et LSDA+U.

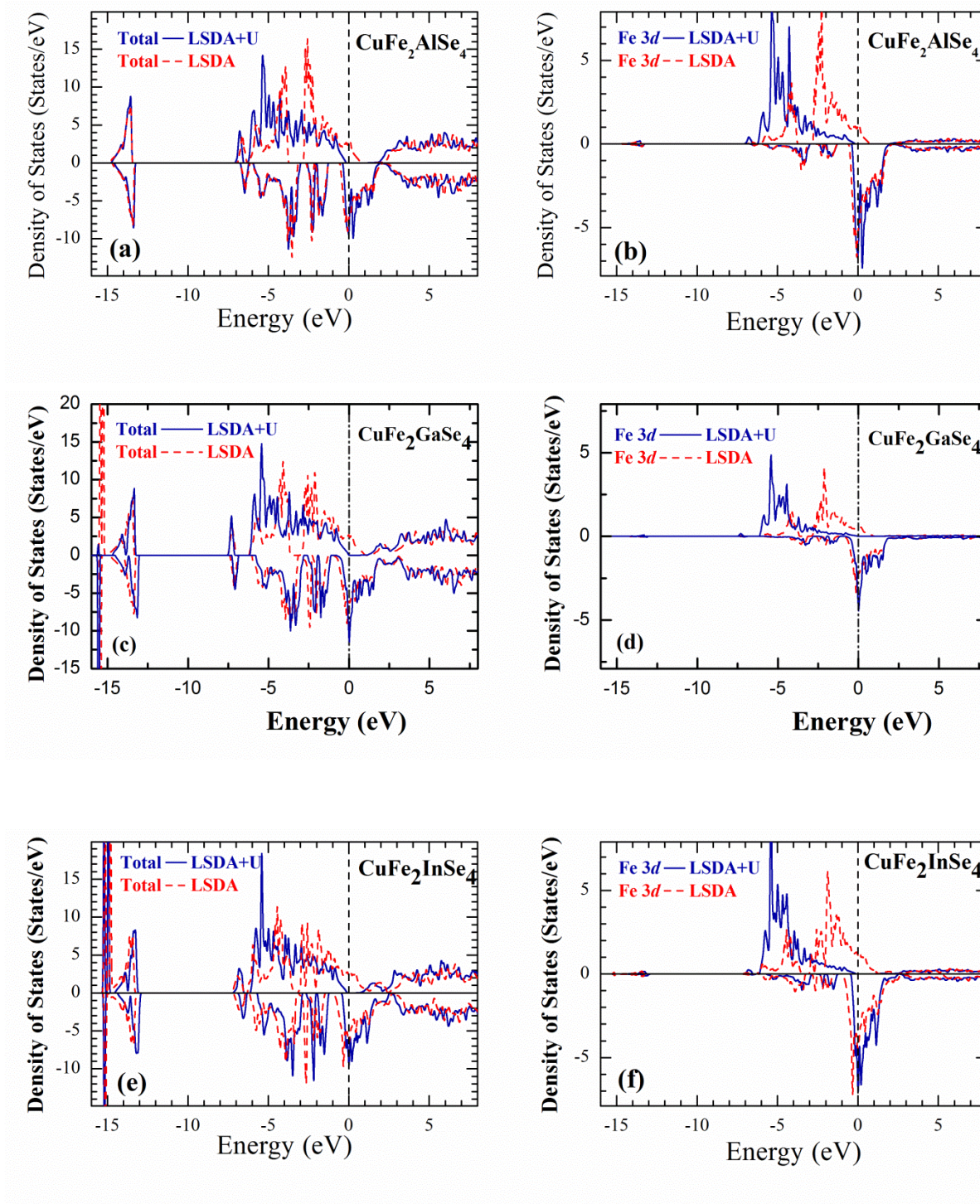


Fig. IV.14 : La comparaison entre les densités d'état obtenues par LSDA et LSDA+U.

Pour expliquer l'hybridation entre l'atome de transition et l'anion Se au niveau de bande, on s'appuie sur les considérations de symétrie avec la théorie du groupe pour déterminer la levée de dégénérescence induite par la géométrie tétraédrique. Dans la structure stannite, l'environnement tétraédrique de nos structures scinde l'état d de l'atome de transition sous l'action du champ cristallin de l'anion Se en deux états, un doublet e_g (d_x^2 et $d_{x^2-y^2}$) et un triplet t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) et sous l'action des interactions d'échanges en spin up et down. Ainsi à cause de la distorsion tétragonale les orbitales t_{2g} s'hybrident fortement avec les orbitales du proche voisin Se ($4p$) qui ont la même symétrie t_{2g} . Les interactions entre les états anioniques et cationiques de même symétrie t_{2g} forment un état liant et un état anti-liant connu par le couplage $p-d$. Les états e_g ne forment pas des liaisons et restent non perturbés dans le solide, et demeurent plutôt comme des états non-liants, ils sont localisés dans l'espace et l'énergie. Le processus d'hybridation est illustré par la densité d'états partielles des sous couches e_g et t_{2g} de l'orbitale d d'atome de transition schématisées dans les figures Fig. IV.15(a) et (b), 16(a) et (b) et 17(a) et (b). De ces spectres on remarque que pour le matériau $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$ les sous couches e_g correspondantes au cation Fe sont plutôt localisés reflétant leur faible interaction avec les états Se- $4p$, tandis que, les états t_{2g} s'hybrident fortement avec les états p de l'anion et ceci dans le domaine énergétique -6eV jusqu'au niveau de Fermi pour les spins majoritaires et pour les spins minoritaires on note seulement une faible interaction autour du point -3.4eV. Sous l'effet de cette hybridation les états Fe (t_{2g}) des spins majoritaires sont repoussés en dessous du niveau de Fermi en générant une bande interdite, en conséquence, ces matériaux deviennent des matériaux demi-métalliques. La même tendance a été trouvée pour les deux autres matériaux.

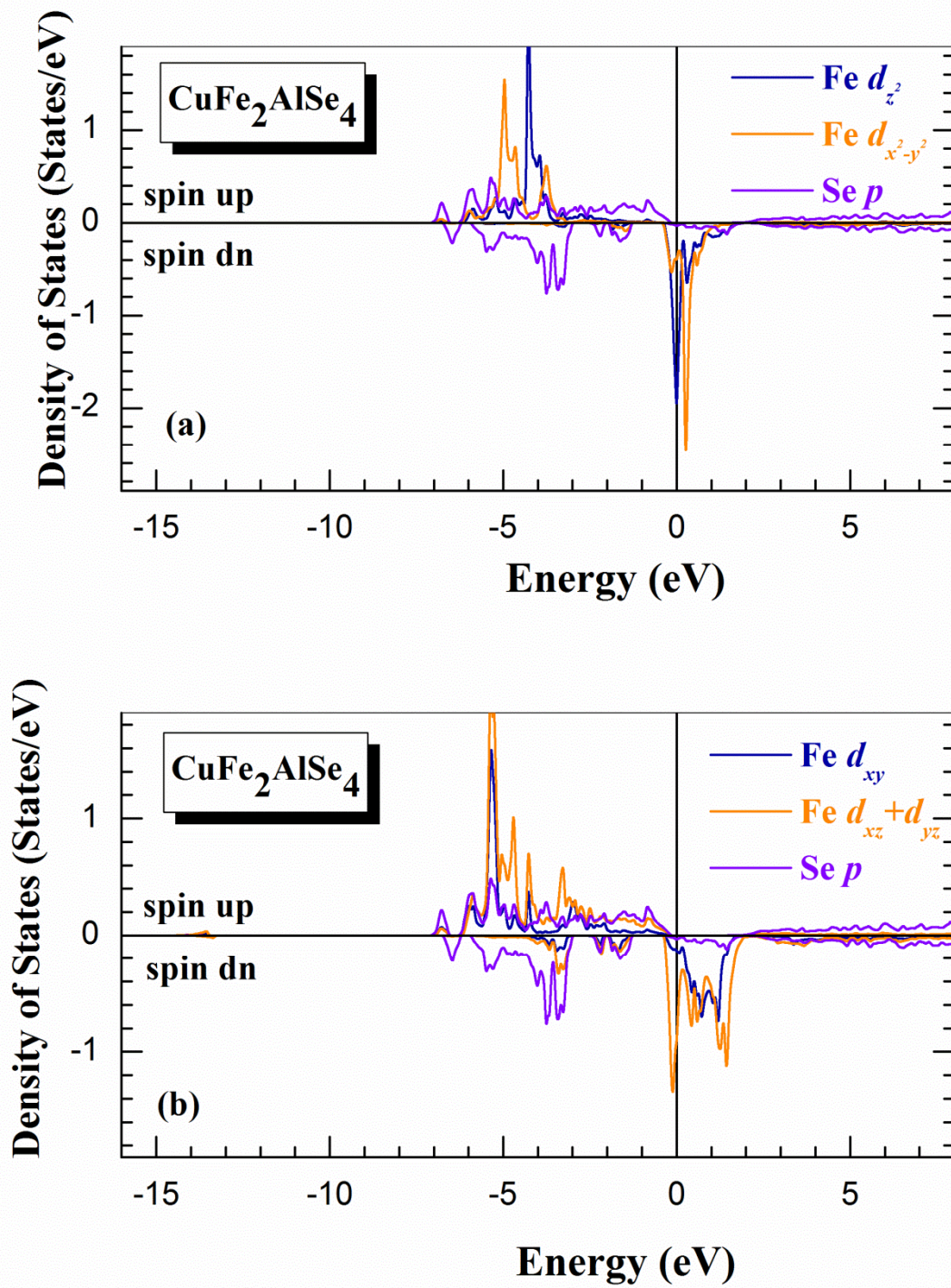


Fig. IV.15 : Densité d'état partielle des sous couches e_g (a) et t_{2g} (b) de Fe-3d dans le composé $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$ en utilisant LSDA+U.

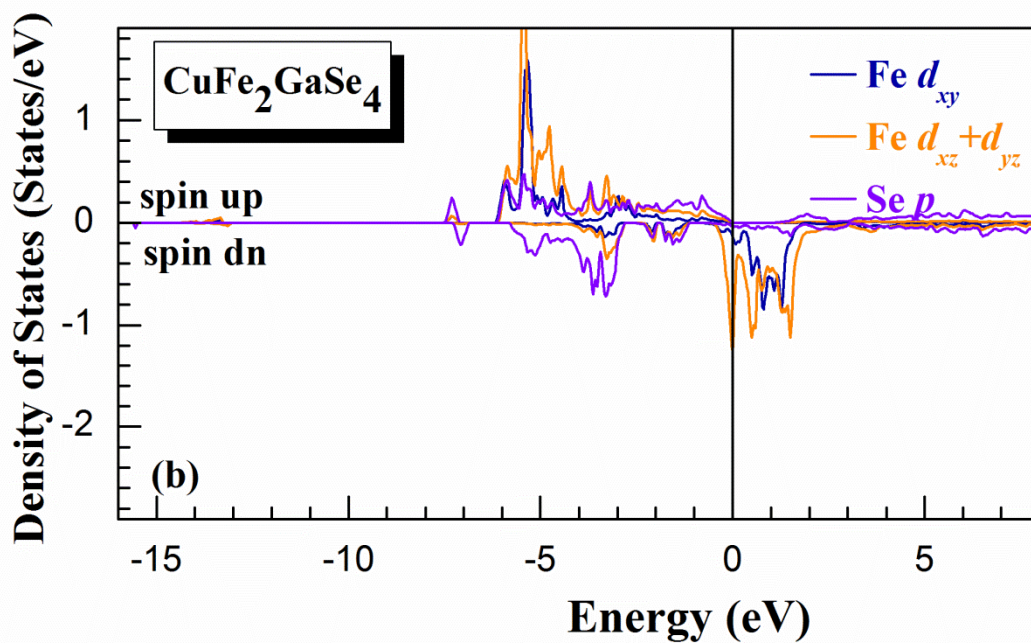
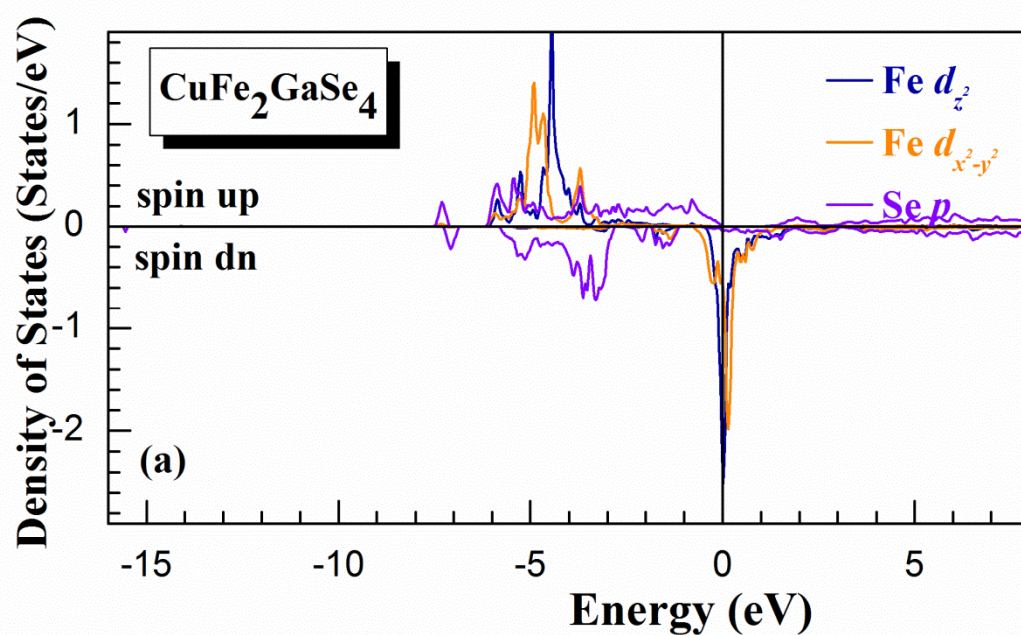


Fig. IV.16 : Densité d'état partielle des sous couches e_g (a) et t_{2g} (b) de Fe-3d dans le composé $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ en utilisant LSDA+U.

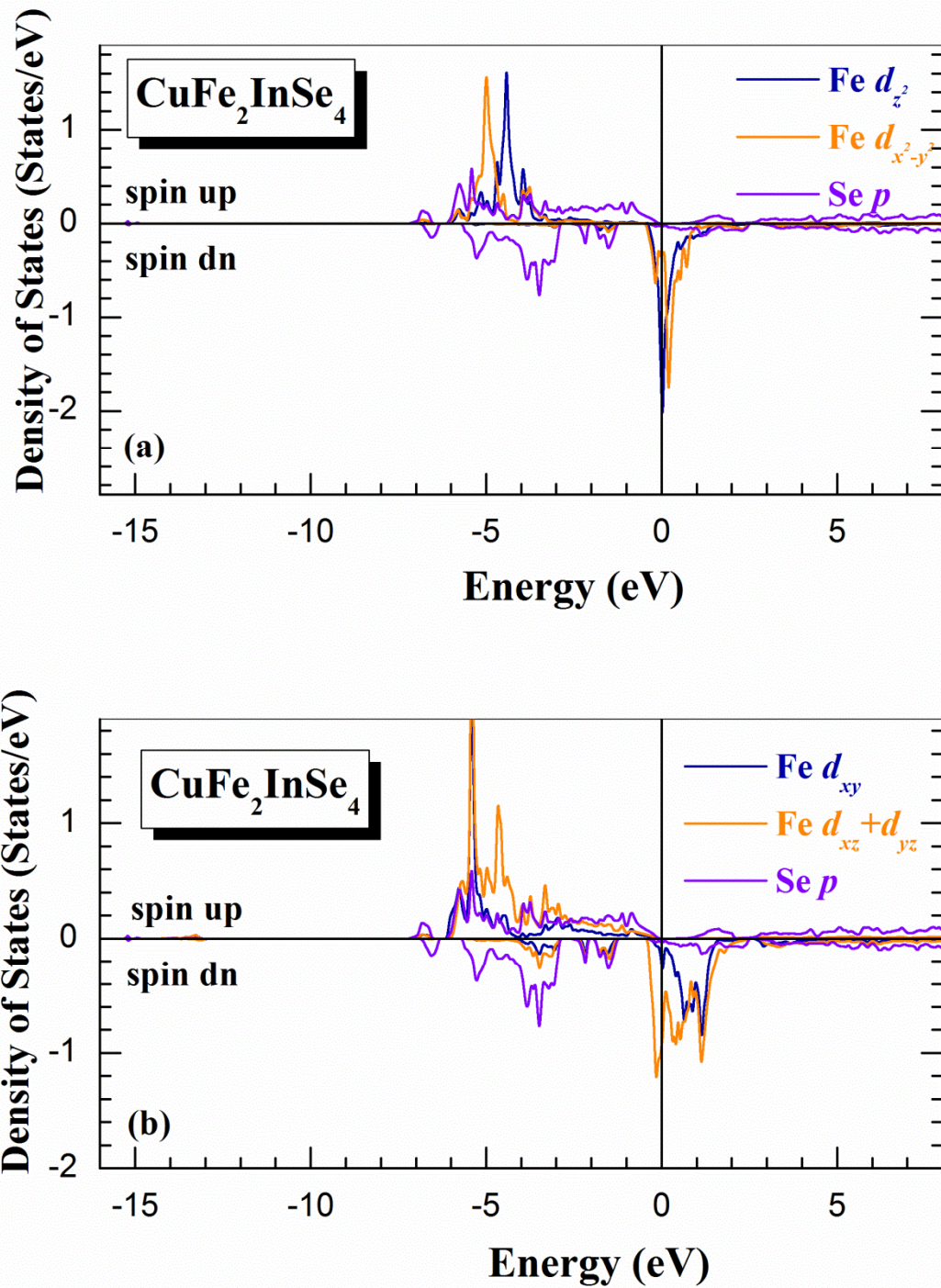


Fig. IV.17 : Densité des états partiels des sous couches e_g (a) et t_{2g} (b) de Fe-3d dans le composé $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ en utilisant LSDA+U.

IV. 4.1. 2 Propriétés magnétiques de la structure stannite

Les atomes de transition présentent dans nos structures possèdent une couche $3d$ partiellement remplie responsable des propriétés magnétiques. L'atome de transition Fe contient 6 électrons sur sa couche $3d$ correspond a un spin $4/2$ selon la règle de Hund. Pour l'interprétation de l'origine du magnétisme dans nos systèmes, on se base sur le champ cristallin et les interactions d'échanges entre les états e_g et t_{2g} induite par la levée de la dégénérescence des états $3d$ de Fe dans une géométrie tétraédrique. D'un autre coté les états t_{2g} et e_g peuvent être utilisés pour mesurer les interactions magnétiques dans nos systèmes. La différence d'énergie entre les états t_{2g} et e_g ($\Delta_{CF}=E(e_g)-E(t_{2g})$) nous définit la puissance du champ cristallin et la différence d'énergie entre les états spin up et spin down ($\Delta t_{2g}=Et_{2g}(\downarrow)-Et_{2g}(\uparrow)$) et ($\Delta e_g=EE_g(\downarrow)-EE_g(\uparrow)$) nous décrit l'interaction d'échange. A partir des courbes de densités d'états partielles des états $3d$ de l'atome de transition Fe, la valeur du champ cristallin est d'environ 0.5 eV et celle d'interaction d'échange d'environ 4 eV, 3.8 eV et 4 eV pour $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$, $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ et $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ respectivement. La valeur d'interaction d'échange est plus grande que celle du champ cristallin, alors la configuration des états $3d$ de Fe est une configuration spin haut : e_g (\uparrow) 2, t_{2g} (\uparrow) 3, e_g (\downarrow) 1 et t_{2g} (\downarrow) 0, ce remplissage correspond bien a la première règle de Hund. Les états $3d$ de spin majoritaire sont pleinement occupés, mais les états $3d$ de spin minoritaire sont partiellement occupés. Dans cette situation et puisque Fe- $3d$ s'hybride fortement avec Se- $4p$, les états Se- $4p$ de spin majoritaires deviennent plus occupés que ceux des spins minoritaires d'où le moment magnétique induit dans l'anion Se sera parallèle a celui du moment magnétique de Fe. Les propriétés magnétiques de ces matériaux résultent des interactions d'échange caractérisé dans notre cas par la présence des porteurs de charges à proximité du niveau de Fermi pour la stabilisation de l'état ferromagnétique.

Dans le tableau IV.4 ont collectes les valeurs des moments magnétiques totaux et locaux pour tous les composés dans leurs états fondamentaux et suivant les deux approches LSDA et LSDA+ U . Le moment magnétique total obtenu pour les systèmes $\text{CuFe}_2\text{IIISe}_4$ (III= Al, Ga, In) en LSDA est de $6.06 \mu_B$, $5.47 \mu_B$ et $4.34 \mu_B$, respectivement, il est principalement localisé au niveau de l'atome de fer avec une très faible contribution des autres atomes et des sites interstitiels. Les valeurs positives des moments magnétiques de Cu, Al, Ga, In et Se indiquent que ces derniers sont alignés parallèlement avec celui du moment de fer.

L'application du terme de corrélation Hubbard fait croître les valeurs du moment magnétique des atomes Fe, Se, Cu, et diminue ceux des atomes Al, Ga et In relativement a la méthode LSDA. L'utilisation de LSDA+ U maximise la valeur du moment total $8.02 \mu_B$ pour $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$, $8.08 \mu_B$ pour $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ et $8.009 \mu_B$ pour $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ par cellule unité; c'est presque une valeur entière. Cette valeur entière est une caractéristique des matériaux ferromagnétiques demi-métalliques. La grande valeur du moment magnétique locale du Fer montre qu'il est la source principale de la magnétisation dans ces matériaux. Du tableau, on remarque que la valeur du moment local de Fe ($3.32 \mu_B$ pour $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$, $3.46 \mu_B$ pour $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ et $3.35 \mu_B$ de $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$) c'est réduite de sa valeur d'espace libre $4 \mu_B$, cette

réduction est accordée à l'hybridation $p-d$ qui engendre des moments magnétiques pour les atomes non magnétiques et les sites interstitiels. Tous les composés possèdent la même valeur du moment magnétique total, ceci peut être attribué à la même configuration de valence des atomes constituants.

Tableau IV.4 : Les moments magnétiques (μ_B) des matériaux chalcogénures $\text{CuFe}_2\text{IIISe}_4$ (III=Al, Ga, In) en structure stannite.

	Composé	μ_{Total}	μ_{Cu}	μ_{Fe}	μ_{Al}	μ_{Ga}	μ_{In}	μ_{Se}	$\mu_{\text{interstitiel}}$
LSDA	$\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$	6.06	0.10	2.50	0.03	-	-	0.03	0.76
	$\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$	5.47	0.06	2.29	-	0.03	-	0.03	0.87
	$\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$	4.34	0.01	1.82	-	-	0.02	0.02	0.55
LSDA+ U	$\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$	8.02	0.14	3.32	0.02	-	-	0.09	0.82
	$\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$	8.08	0.13	3.46	-	0.01	-	0.10	0.58
	$\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$	8.00	0.12	3.35	-	-	0.01	0.08	0.80

IV.4.2 Propriétés électroniques et magnétiques de la structure kesterite

IV.4.2.1 Propriétés électroniques de la structure kesterite

Structure de bandes

Par les structures de bandes illustrées aux figures IV.18 -IV.22, nous nous rendons compte que le $\text{CuFe}_2\text{IIISe}_4$ en structure tétragonale kesterite et suivant l'approche LDA sont des métaux grâce aux croisements des bandes avec le niveau de Fermi. Les bandes qui croisent le niveau de Fermi sont donc les électrons d du fer, c'est le cas des résultats de la structure stannite en fonctionnelle LDA.

Par ailleurs, aux figures IV.19-IV.23 se trouvent les structures de bandes ferromagnétiques des matériaux $\text{CuFe}_2\text{IIISe}_4$ (III=Al, Ga, In) respectivement selon la fonctionnelle LDA+ U . Une différence notable est remarquée entre les structures de bandes de spins majoritaires et minoritaires. D'un côté un éclatement de bandes c'est produit au niveau de Fermi pour les spins minoritaires, cet éclatement consiste les bandes des électrons Fe- $3d$. En conséquence, le comportement des trois composés est métallique pour cette direction de spin. D'un autre côté, un déplacement de bandes de la bande de conduction vers la bande valence est constaté pour les spins majoritaires rendant les matériaux semi conducteurs à gap direct pour cette direction de spin. Les valeurs des gaps demi-métallique induites lors d'inclusion du paramètre Hubbard U sont $E_g^{F-F} = 1.021$ eV, 0.60 eV et 0.20 eV pour $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$, $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ et $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ respectivement. On constate en fait une décroissance de la largeur du gap demi-métallique en ce déplaçant de l'atome Al vers In. La structure électronique en LDA+ U suggère donc un comportement demi-métallique pour tous les composés.

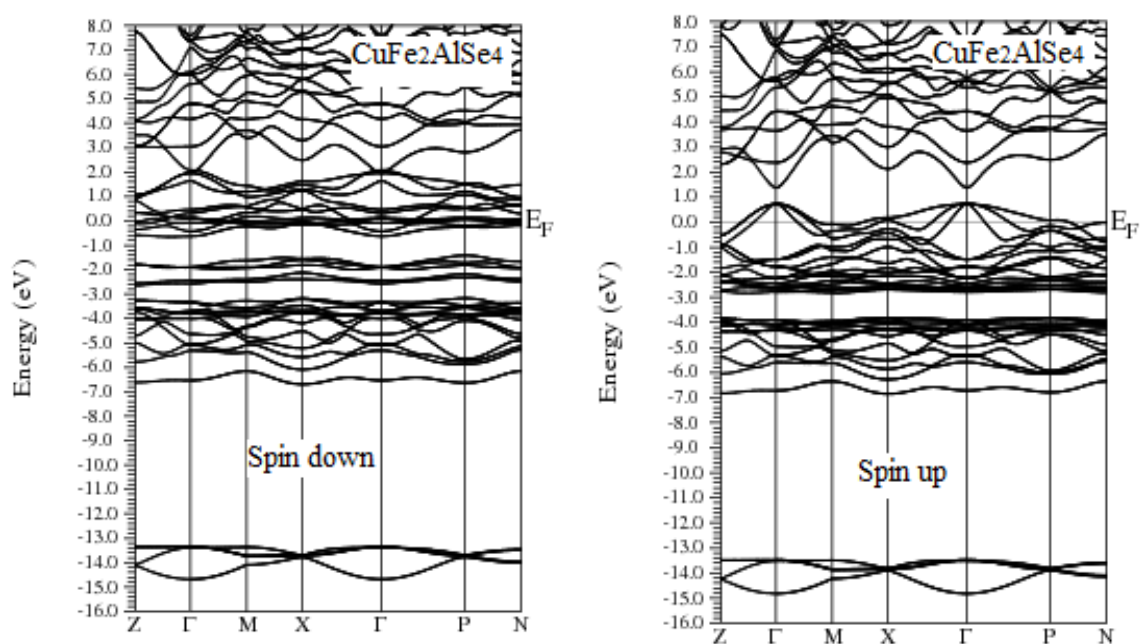


Fig. IV.18: La structure de bande de $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$ dans la structure kesterite pour les spins majoritaires et les spins minoritaires en utilisant l'approche LSDA.

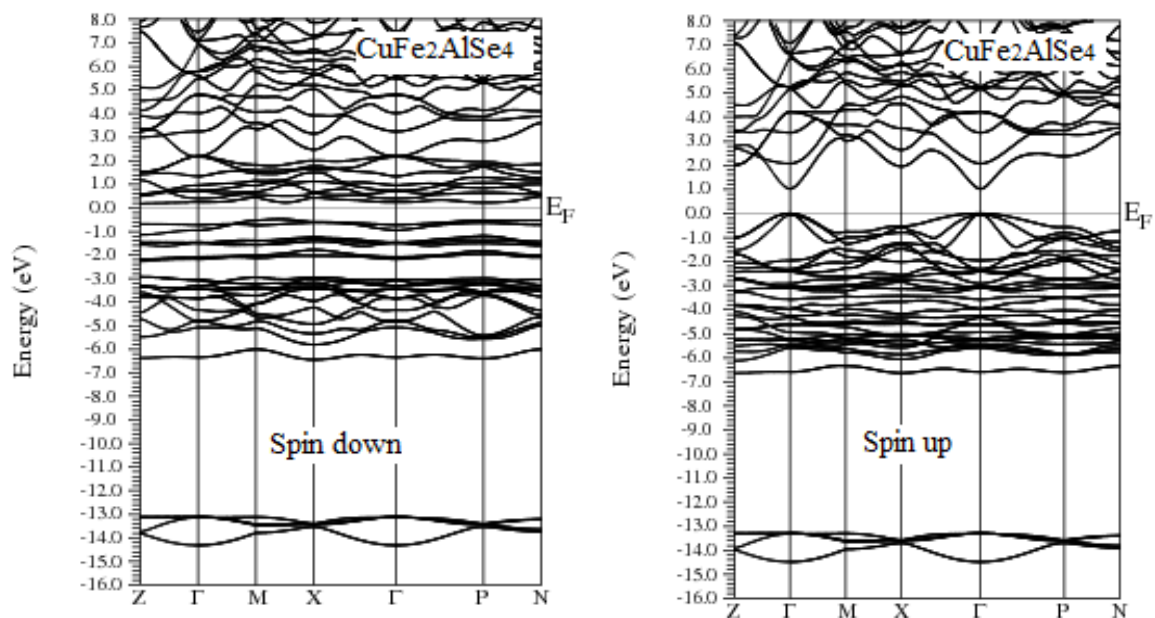


Fig. IV.19: La structure de bande de $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$ dans la structure kesterite pour les spins majoritaires et les spins minoritaires en utilisant l'approche LSDA+U.

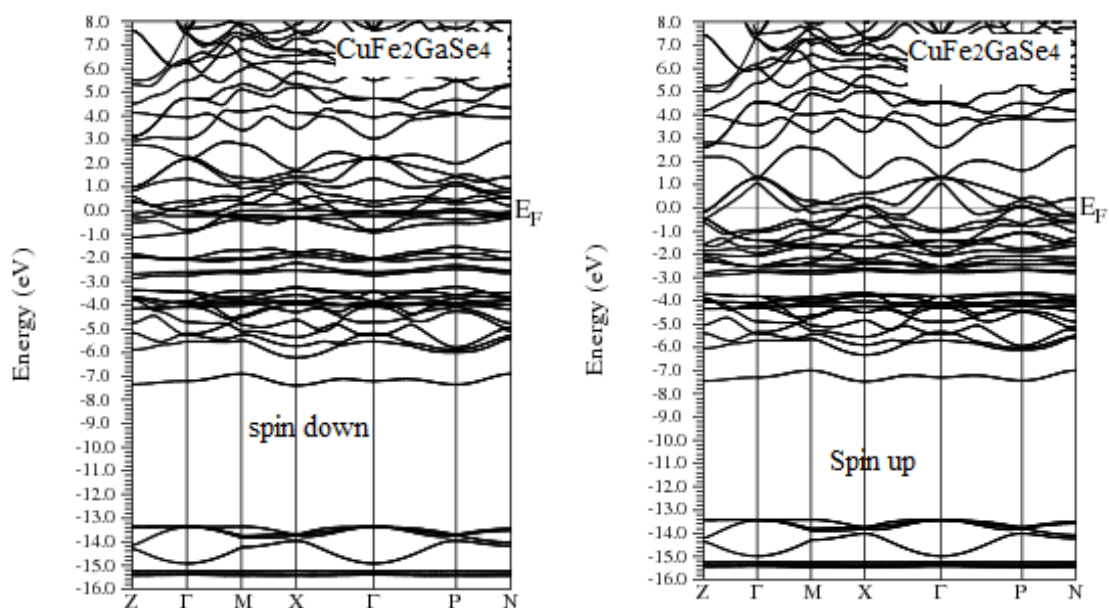


Fig. IV.20: La structure de bande de $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ dans la structure kesterite pour les spins majoritaires et les spins minoritaires en utilisant l'approche LSDA.

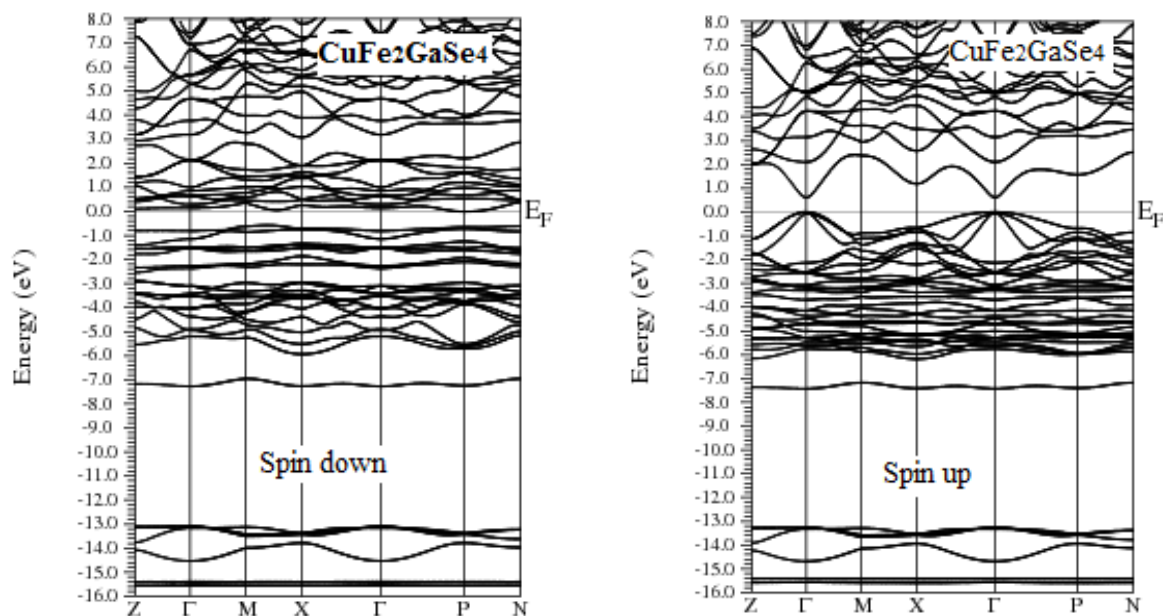


Fig. IV.21: La structure de bande de $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ dans la structure kesterite pour les spins majoritaires et les spins minoritaires en utilisant l'approche LSDA+U.

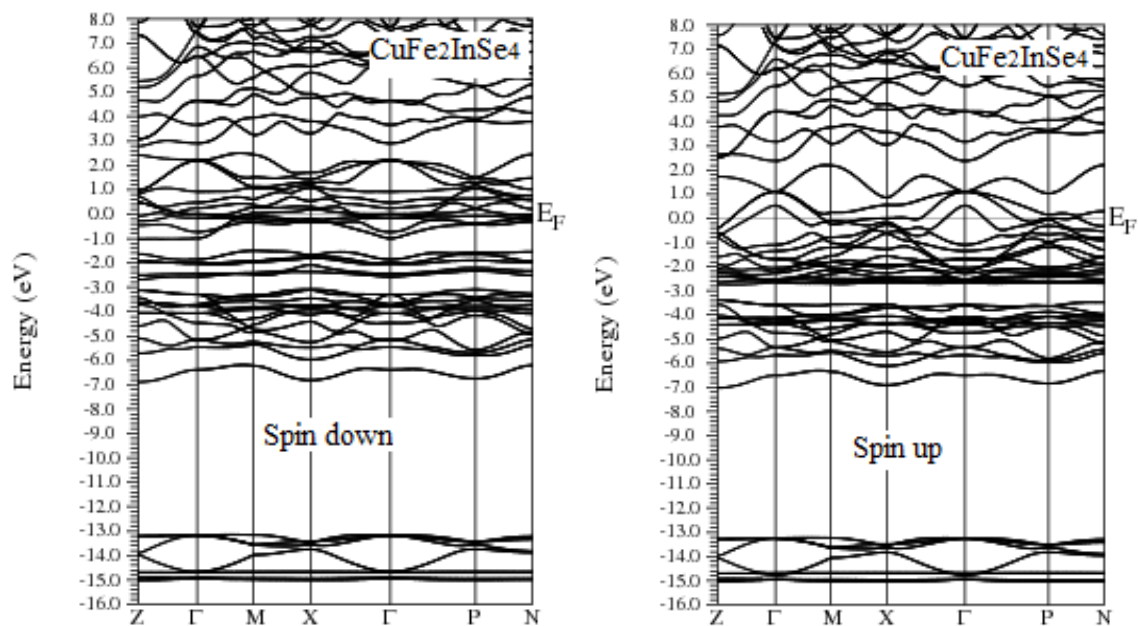


Fig. IV.22: La structure de bande de $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ dans la structure kesterite pour les spins majoritaires et les spins minoritaires en utilisant l'approche LSDA.

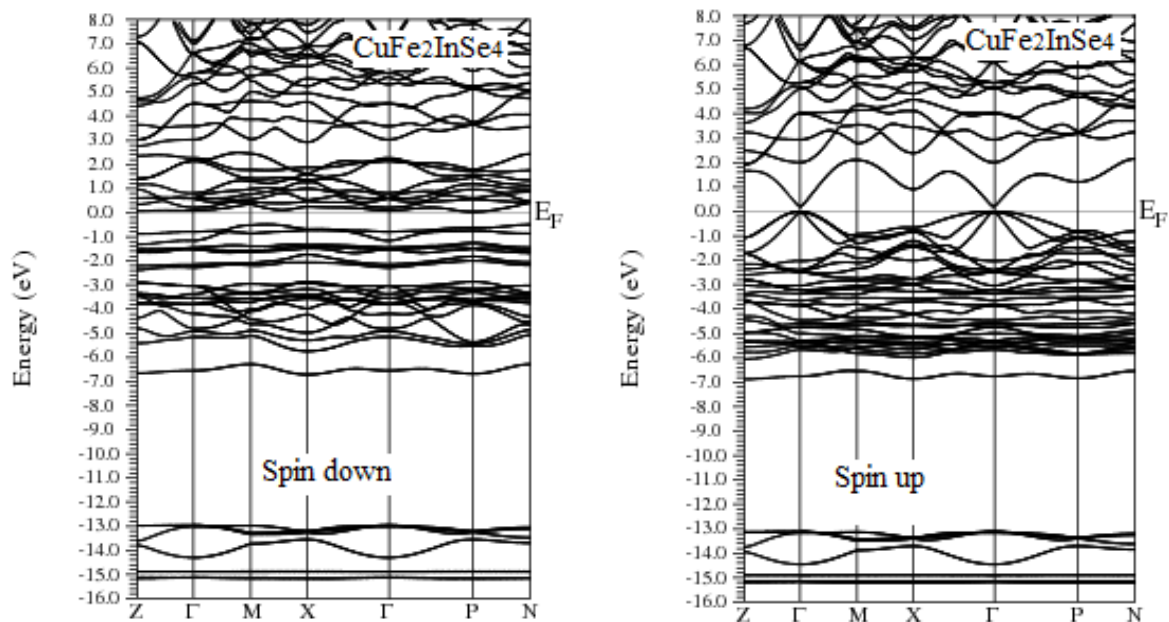


Fig. IV.23: La structure de bande de $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ dans la structure kesterite pour les spins majoritaires et les spins minoritaires en utilisant l'approche LSDA+U.

✚ Densités d'états de la structure kesterite

Aux figures IV.24-IV.26, nous pouvons observer les densités d'états totales et partielles associées aux $\text{CuFe}_2\text{IIISe}_4$ (III=Al, Ga, In) dans la structure kesterite effectuées par des calculs LSDA. Ces spectres montrent bien le caractère conducteur pour tous les composés. Une inspection des états partiels à proximité du niveau de Fermi, nous permet de rendre compte que cette région est principalement dominée par les électrons Fe-3d puisque les autres contributions sont marginales en comparaison. Les états qui croisent le niveau de Fermi sont donc les électrons 3d du fer avec une très faible contribution des états p de l'anion Se, même allure que la DOS de la structure stannite en LSDA.

Pour évoquer l'influence du potentiel d'Hubbard sur les propriétés des chalcogénures, nous avons tracés les densités d'états totales et partielles en utilisant la méthode LSDA+U. Les spectres LSDA+U sont illustrés dans les figures IV.13-IV.15, sont énormément similaires pour les trois matériaux malgré qu'il y ait très peu de différences qui reviennent à la nature localisée des états d de Ga et In. D'après les Dos totales, on observe l'ouverture d'une bande d'énergie interdite comparé au spectre LDA et que le caractère demi métallique est obtenu dans tous les composés. Les spins majoritaires sont des isolant sous l'effet du potentiel d'Hubbard par contre les spins minoritaires sont des conducteurs. Nous avons d'ailleurs pu observer que pour les deux directions du spin, les bandes de basses énergies dans la bande de valence (~ -13 eV) pour les trois composés sont essentiellement des états Se(s), les états Ga(d) à ~ -13 eV pour $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ et les états In(d) à ~ -14 eV pour $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$. Tandis que les états entre -7 eV et -1.5 eV proviennent principalement des états Cu(3d) et Fe(3d) avec une petite contribution Se(4p). Proche du niveau de Fermi, la bande de valence supérieure dérive principalement des états Cu-3d avec la contribution des états Fe-3d et Se-4p pour les spins majoritaires et des états Fe-3d pour les spins minoritaires. Au dessus du niveau de Fermi, le minimum de la bande de conduction est peuplé majoritairement par les orbitales d du fer pour les spins minoritaires par contre pour les spins majoritaires on trouve les états s d'atome métallique pour les trois composés. Une différence est observée, entre les états de spins majoritaires et minoritaires, qui est due à l'hybridation entre les états Fe-3d et Se-4p.

Lors d'inclusion du paramètre de corrélation d'Hubbard, un éclatement de bande d des spins minoritaires se produit au niveau de Fermi et un déplacement de la BC vers BV touche les orbitales Fe(3d) de spins majoritaires. Ceci influe de façon notable sur la nature de nos composés, ou ces derniers se transforment d'un comportement métallique à un comportement demi-métallique.

Dans la structure kesterite, le champ cristallin tétraédrique de l'anion Se divise les états d de l'atome de transition en un doublet e_g (d_x^2 et $d_x^2-y^2$) et un triplet t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}). Les orbitales t_{2g} s'hybrident fortement avec les orbitales du proche voisin Se (4p) qui ont une symétrie t_{2g} . Les interactions entre les états anioniques et cationiques de même symétrie t_{2g} forment un fort couplage connu par l'hybridation p-d. Les états e_g ne forment pas des liaisons et restent non perturbés dans le solide, et demeurent plutôt comme des états non-liants, ils sont plutôt localisés.

Le mécanisme d'hybridation est illustré par la densité d'états partielles des sous couches e_g et t_{2g} de l'orbitale d d'atome de transition schématisées dans les figures [IV.27(a) et (b)], [IV.28(a) et (b)] et [IV.29(a) et (b)]. De ces spectres on remarque que pour le matériau $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$ les sous couches e correspondantes au cation Fe sont plutôt localisés reflétant leur faible interaction avec les états Se-4p, tandis que, les états t_{2g} s'hybrident fortement avec les états p de l'anion et ceci dans le domaine énergétique -5eV jusqu'au niveau de Fermi pour les spins majoritaires et pour les spins minoritaires on note seulement une interaction autour du point -3eV. Sous l'effet de cette hybridation les états Fe (t_{2g}) des spins majoritaires sont repoussés en dessous du niveau de fermi en générant une bande d'énergie interdite, en conséquence, ces matériaux deviennent des matériaux demi-métalliques. La même description sera donnée pour les deux autres matériaux puisqu'ils sont de même tendance.

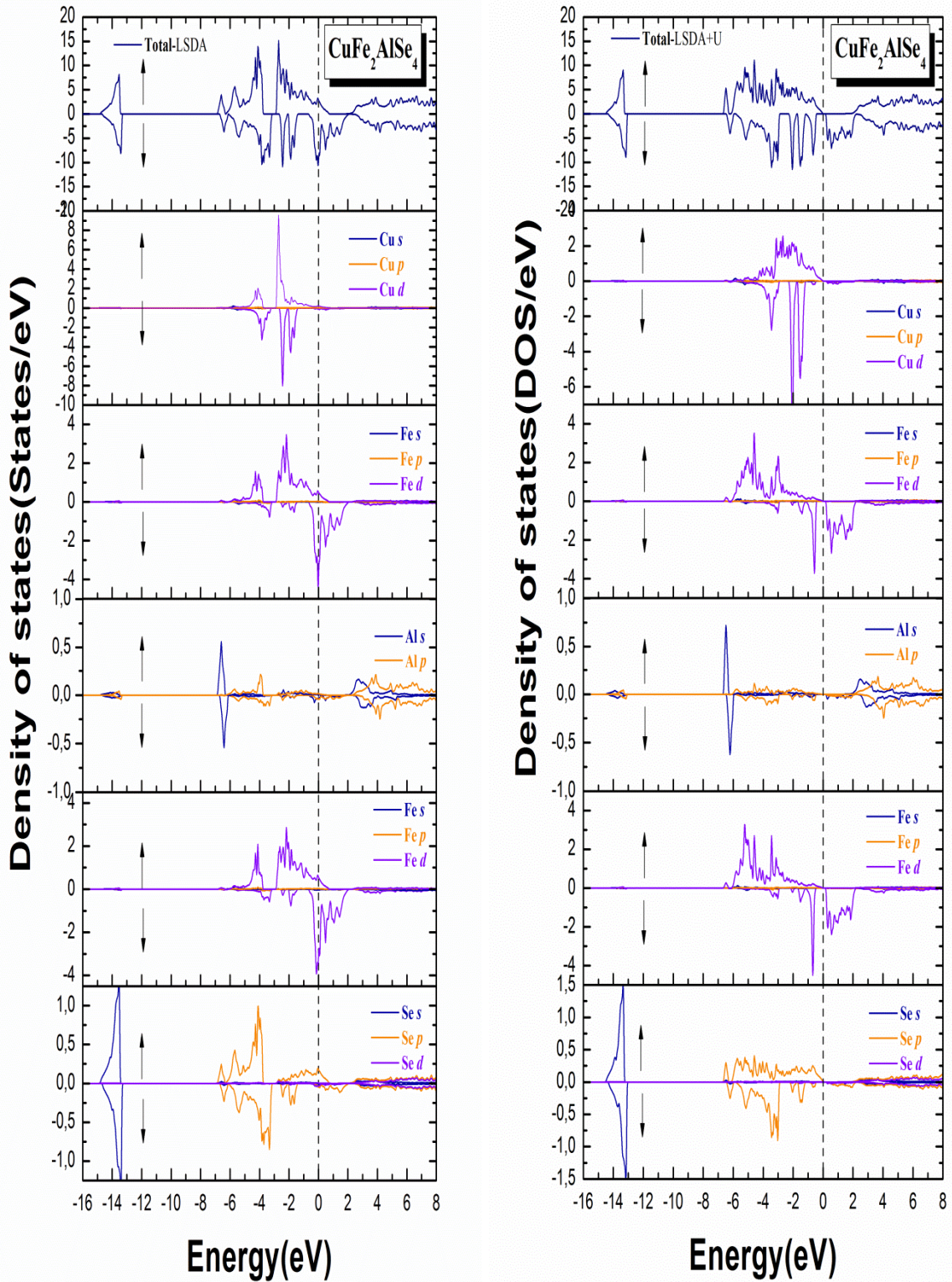


Fig. IV.24 : Densité d'états totale et partielle de $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$ en utilisant LSDA et LSDA+U.

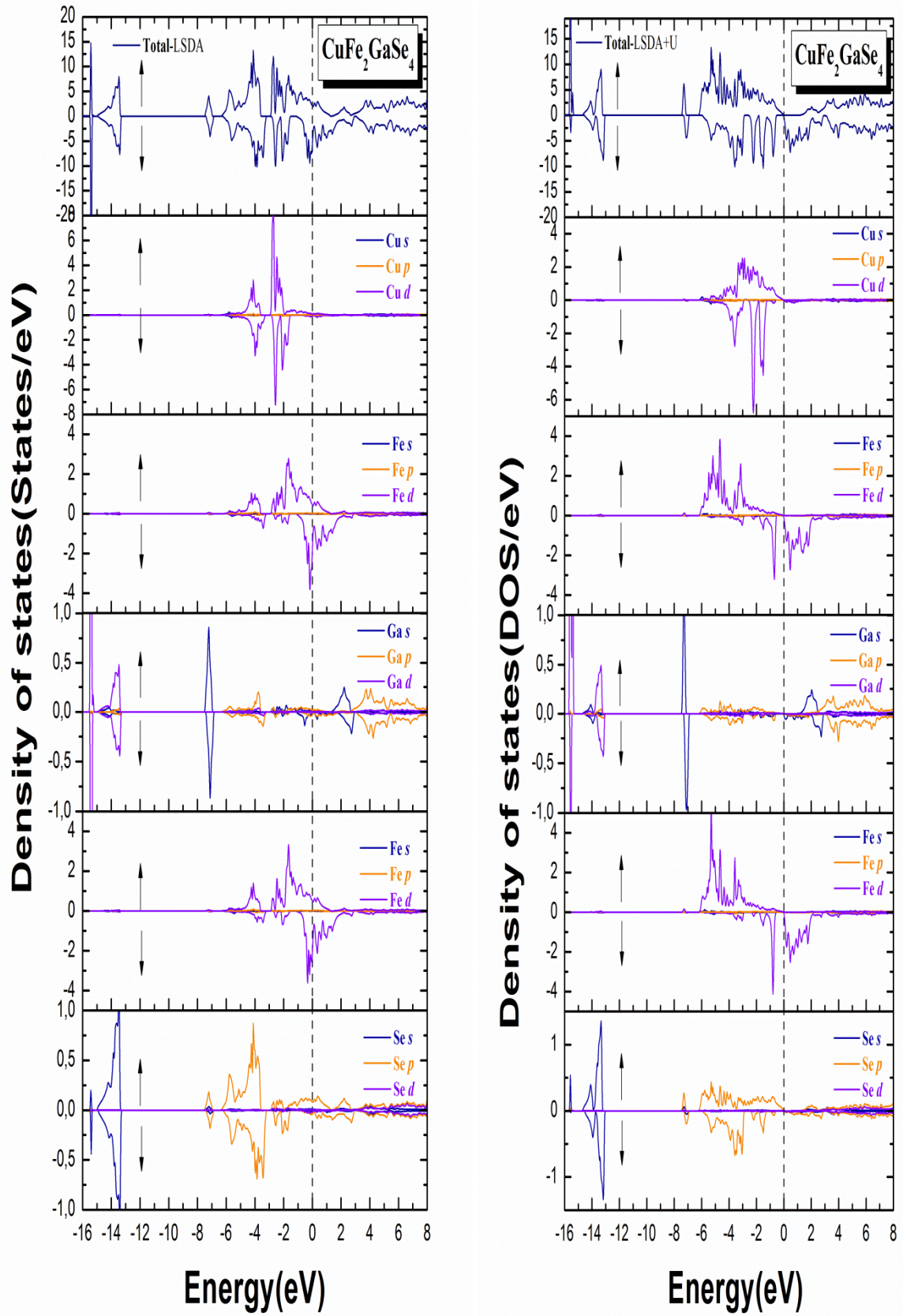


Fig. IV.25 : Densité d'états totale et partielle de $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ en utilisant LSDA et LSDA+U.

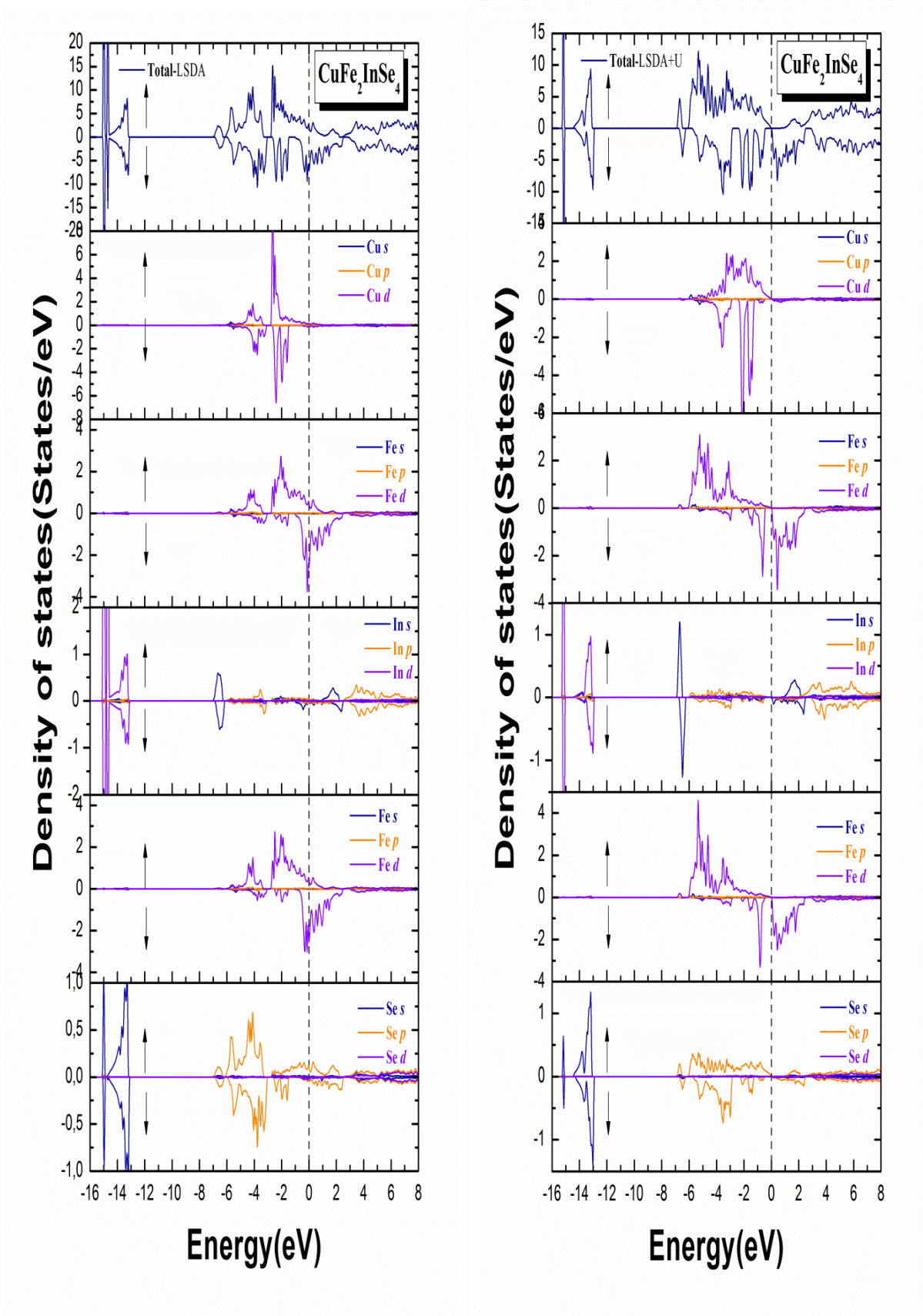


Fig. IV.26 : Densité d'états totale et partielle de $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ en utilisant LSDA et LSDA+U.

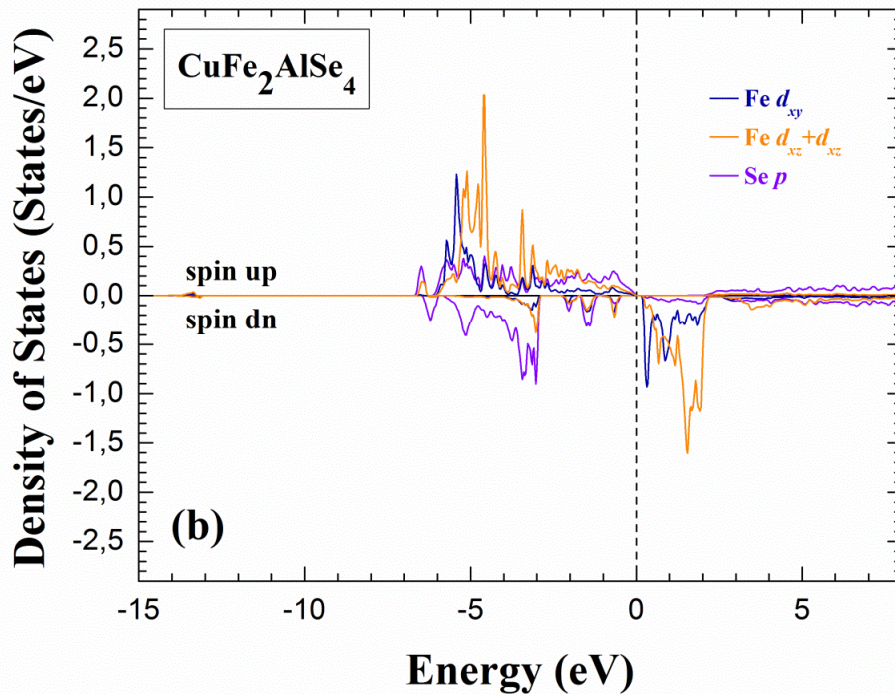
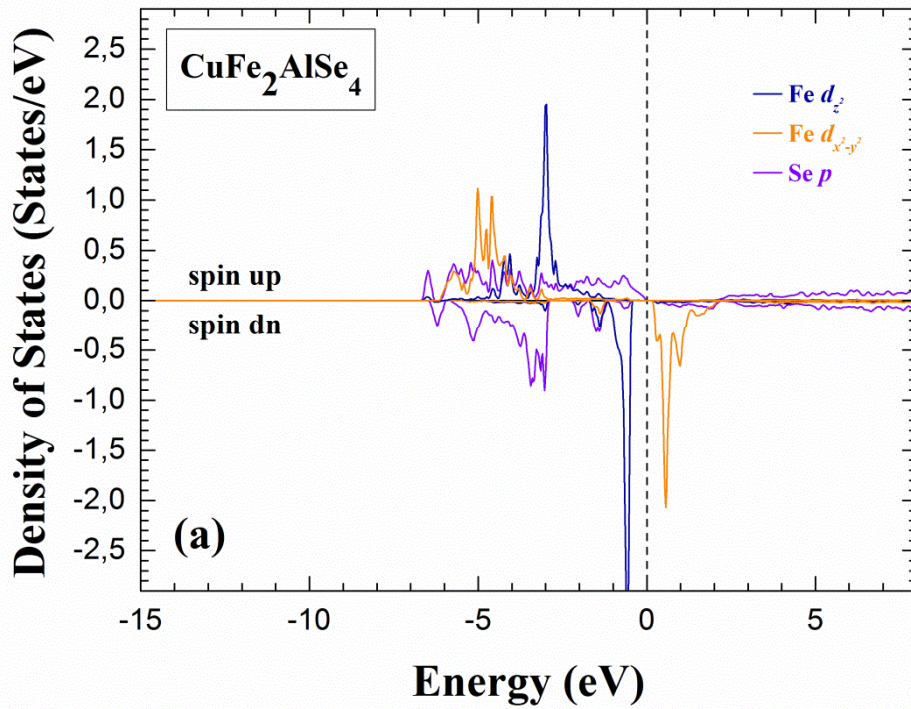


Fig. IV.27 : Densité d'états partielle des sous couches (a) e_g et (b) t_{2g} de Fe-3d dans le composé $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$ en utilisant LSDA+U.

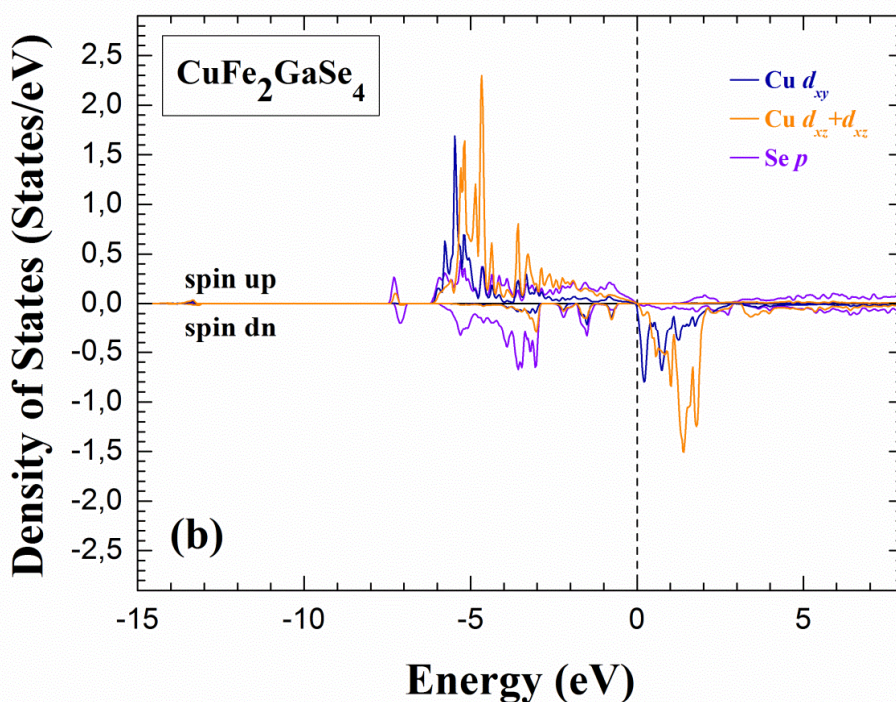
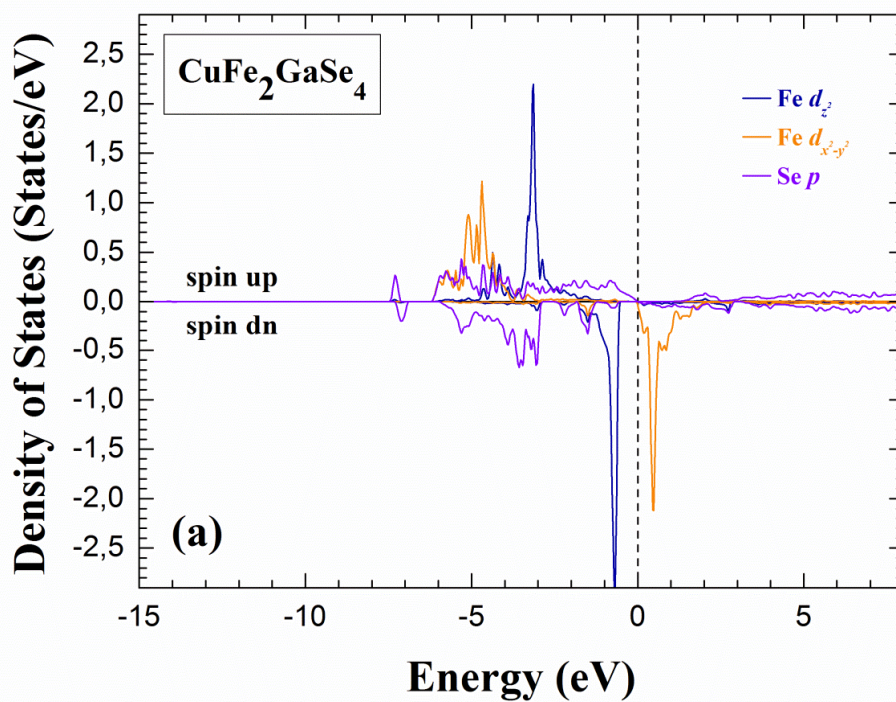


Fig. IV.28 : Densité d'états partielle des sous couches (a) e_g et (b) t_{2g} de Fe-3d dans le composé $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ en utilisant LSDA+U.

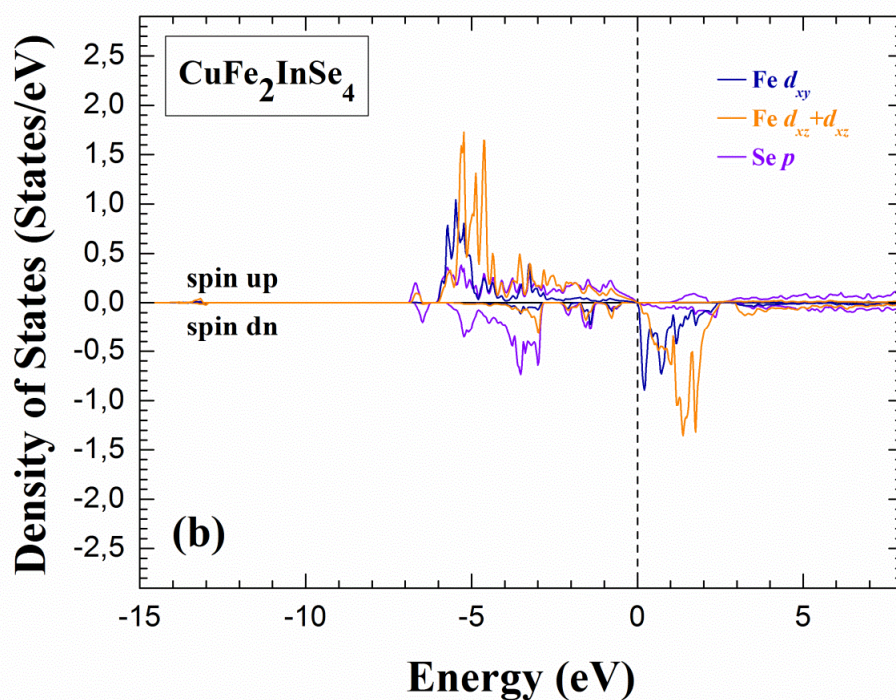
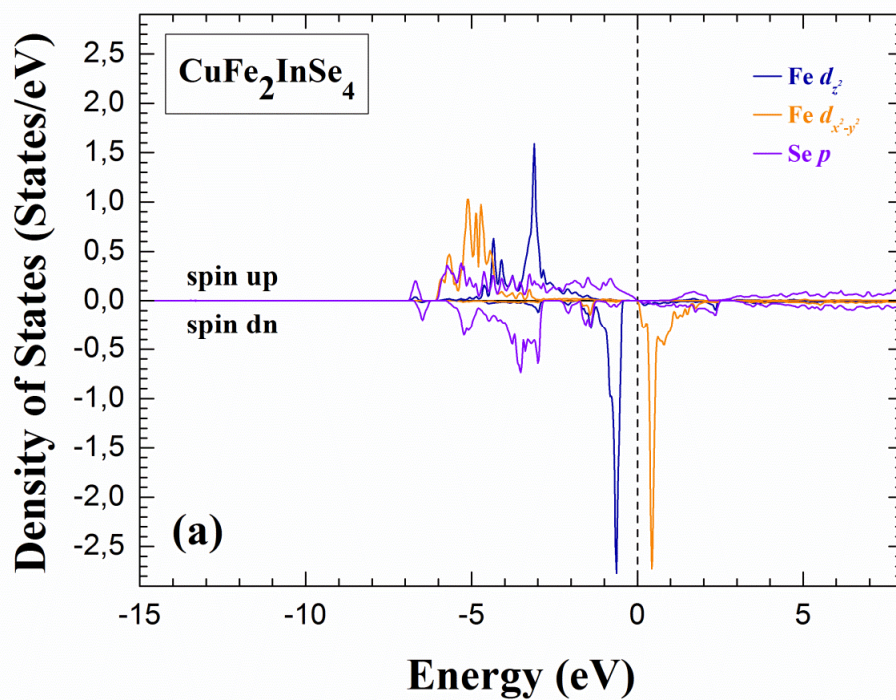


Fig. IV.29 : Densité d'états partielle des sous couches (a) e_g et (b) t_{2g} de Fe-3d dans le composé $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ en utilisant LSDA+U.

IV.4.2.2 Propriétés magnétiques de la structure kesterite

Un calcul des moments magnétiques totales et partiels a été effectué pour tous les composés dans leur état d'équilibre en utilisant les deux approches LDA et LDA+ U , les valeurs sont rapportés dans le tableau IV.5. Une inspection rapide du tableau, nous permet de rendre compte que la partie majeure de ces moments magnétiques est principalement localisée dans le site du cation Fe avec de faibles contributions des autres sites ce qui permet de conclure qu'il est la source principale de la magnétisation dans ces matériaux.

Pour expliquer les propriétés magnétiques de nos systèmes, on calcul les valeurs du champ cristallin et d'interaction d'échange. D'après les spectres de densités d'états partielles $3d$ de l'atome de transition Fe, la valeur du champ cristallin est d'environ 0.4 eV pour tous les composés et l'échange est d'environ 2.5 eV, 2.2 eV et 2.4 eV pour $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$, $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ et $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ respectivement. L'échange est de valeur plus grande que le champ cristallin, alors le remplissage des états $3d$ de Fe sera selon la première règle de Hund une configuration haut spin : e_g (\uparrow) 2, t_{2g} (\uparrow) 3, e_g (\downarrow) 1 et t_{2g} (\downarrow) 0. Les états $3d$ de spin majoritaire sont pleinement occupés, mais les états $3d$ de spin minoritaire sont partiellement occupés. Ceci est bien confirmé par la densité d'états partielles $3d$ de Fe. Les propriétés magnétiques de ces matériaux résultent des interactions d'échange caractérisé dans notre cas par la présence des porteurs de charges à proximité du niveau de Fermi pour la stabilisation de l'état ferromagnétique.

L'impact de l'approche LSDA+ U sur les propriétés magnétiques est bien clair, cette fonctionnelle maximise la valeur du moment total à la valeur $8 \mu_B$ par cellule unité pour tous les composés. Cette valeur entière du moment argumente bien le comportement ferromagnétiques demi-métalliques de ces composés. Du tableau, on remarque et de façon similaire que la structure stannite une réduction causé par le couplage $p-d$ de la valeur du moment local de Fe ($3.26 \mu_B$ pour $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$, $3.27 \mu_B$ pour $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ et $3.29 \mu_B$ pour $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$) de sa valeur d'espace libre.

Tableau IV.5 : Les moments magnétiques (μ_B) des matériaux chalcogénures $\text{CuFe}_2\text{IIISe}_4$ (III=Al, Ga, In) dans la structure kesterite.

	Composé	μ_{Total}	μ_{Cu}	μ_{Fe1}	μ_{Fe2}	μ_{Al}	μ_{Ga}	μ_{In}	μ_{Se}	$\mu_{\text{interstiel}}$
LSDA	$\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$	6.22	0.08	2.54	2.50	0.036	-	-	0.061	0.82
	$\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$	4.17	0.03	1.78	1.75	-	0.016	-	0.015	0.52
	$\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$	5.08	0.04	2.05	2.22	-	-	0.022	0.028	0.63
LSDA+ U	$\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$	8.02	0.13	3.26	3.28	0.025	-	-	0.083	0.94
	$\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$	8.02	0.13	3.27	3.30	-	0.019	-	0.076	0.98
	$\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$	8.02	0.12	3.29	3.30	-	-	0.027	0.073	0.96

IV.5 Conclusion

Ce chapitre a été dédié à la représentation des résultats de calcul des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des nouveaux matériaux chalcogénures quaternaires de formule $\text{I-II}_2\text{-III-VI}_4$ ou (I=Cu, II=Fe, III=Al, Ga, In et VI=Se). Les calculs réalisés aux cours de cette thèse ont été faites par la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité on adoptant l'approximation de la densité locale dans sa version LSDA et LSDA+ U .

Au premier lieu, nous nous sommes attachés à décrire les propriétés structurales et à déterminer la configuration la plus stable pour chaque composé suivant les deux structures stannite et kesterite. À partir du calcul de l'énergie totale, on a constaté que tous les composés préfèrent la phase ferromagnétique comme phase de stabilité magnétique. Les paramètres structuraux LSDA+ U pour la structure stannite, montre bien que cette théorie qui prend en compte les corrélations des états $3d$ donne une meilleure description des propriétés de $\text{CuFe}_2\text{IIISe}_4$ ou III= Al et In. En revanche pour la structure kesterite, on note l'absence des calculs dans la littérature.

L'étape suivante été le calcul des propriétés électroniques et magnétiques des chalcogénures $\text{CuFe}_2\text{IIISe}_4$ dans la structure stannite et dans leur phase la plus stable. Des changements dans l'allure de DOS totale et de la structure de bande sont visibles en se déplaçant de l'approximation LSDA à LSDA+ U . Les calculs LSDA+ U prédisent un caractère demi-métallique pour les trois composés, alors que les calculs LSDA les décrits comme des métaux. L'ouverture d'une bande d'énergie interdite entre les états de valence et les états de conduction est la conséquence de l'introduction de l'interaction de Coulomb U . Même tendance a été observée pour la structure kesterite de nos composés. L'impact du paramètre de corrélation d'Hubbard est bien clair dans le spectre de la densité partielle de l'atome du Fer, un déplacement de la bande de conduction vers la bande de valence touche les orbitales Fe ($3d$) de spins majoritaires pour les deux structures stannite et kesterite et un éclatement de bande $3d$ des spins minoritaires au voisinage du niveau de Fermi se produit pour la structure kesterite.

Les moments magnétiques de spin calculés avec les méthodes LSDA et LSDA+ U , nous permet de rendre compte que la partie majeure de ces moments magnétiques est principalement localisée dans le site du cation Fe avec de faibles contributions des autres sites ce qui permet de conclure qu'il est la source principale de la magnétisation dans ces matériaux et pour les deux structures stannite et kesterite. La fonctionnelle LSDA+ U maximise la valeur du moment total a la valeur $8 \mu_B$ par cellule unité pour tous les composés. Cette valeur entière du moment argumente bien le comportement ferromagnétique demi-métallique de nos composés. Tous les composés possèdent la même valeur du moment magnétique total, ceci peut être attribué à la même configuration de valence des atomes constituants.

Références

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964); J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna (2001)
- [3] H. J. Monkhorst and J.D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [4] J. P. Perdew and Y. Wang, phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [5] V. I. Anisimov, J. Zaanen and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991)
- [6] V. I. Anisimov, Dm. M. Korotin, M. A. Korotin, A. V. Kozhevnikov, J. Kunes, A. O. Shorikov, S. L. Skornyakov and S. V. Streltsov, J. Phys: condens. Matter **21**, 075602 (2009).
- [7] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci.USA **30**, 5390 (1944).
- [8] G.E. Delgado, A.J. Mora, P. Grima-Gallardo, and M. Quintero. J. Alloys Compd. **454**, 306 (2008).
- [9] P. Grima-Gallardo, K. Cardenas, M. Quintero, J. Ruiz and G.E. Delgado, Mater. Res. Bull. **36**, 861 (2001).
- [10] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Anderson, Phys. Rev. B **49**, 16223 (1994).

Conclusion générale

Conclusion générale

Nous avons pu établir que la spintronique est un domaine scientifique dynamique, bénéficiant d'un soutien industriel puissant, ayant permis l'un des transferts technologiques les plus rapides du XX^e siècle : GMR. Ces caractéristiques font de la spintronique un sujet important pour la recherche scientifique. La recherche des nouveaux matériaux pour cette nouvelle technologie nécessite une connaissance profonde de leurs propriétés. Dans cette optique, notre travail consiste la contribution au domaine spintronique par la prédiction de nouveaux matériaux adéquats pour ces applications.

Cette étude porte sur l'exploration de la demi-métallicité dans les nouveaux systèmes quaternaires $\text{CuFe}_2\text{IIISe}_4$ ou $\text{III} = \text{Al, Ga et In}$ dérivants des ternaires I-II-VI_2 par substitution cationique. Cette étude est une investigation théorique basée sur des calculs ab-initio de ces composés dans leur structure stannite et kesterite. Ce travail se concentre sur les aspects structuraux, électroniques et magnétiques de cette nouvelle classe des matériaux notamment l'impact des corrélations sur les propriétés physiques.

Pour nos calculs, nous avons choisi de travailler dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité suivant les deux approximations LDA et LDA+ U . On adoptant cette dernière, le premier objectif de ce travail consistait à étudier les paramètres pertinents dans la détermination de la structure électronique de nos composés. Dans un premier temps nous nous sommes intéressés aux aspects structuraux ou une étude de la stabilité des composés $\text{CuFe}_2\text{IIISe}_4$ dans les structures stannite et kesterite a été entamée en adoptant les deux configurations ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) pour chaque structure. On a déterminé les paramètres de maille, les moments magnétiques totaux et partiels par atomes, le module de compressibilité et l'énergie. Moyennant le calcul de l'énergie totale, on a trouvé que la phase ferromagnétique est énergétiquement favorable par rapport à la phase non magnétique pour les trois composés et pour les deux structures. Pour tenir compte des effets de corrélation électronique des électrons $3d$. Nous avons étalés notre étude par l'application de la méthode DFT+ U . L'impact de cette théorie sur les paramètres structuraux est remarquable, Les résultats des paramètres de réseau obtenus pour les matériaux $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$ et $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ en structure stannite sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. La LDA+ U donne donc une meilleure description des propriétés de la structure stannite des composés chalcogénures quaternaires. A propos de la structure kesterite, L'absence des résultats antérieurs indique que les nôtres sont prédictifs.

Par la suite, nous avons calculé les propriétés électroniques et magnétiques des composés chalcogénures pour les deux structures et dans leur phase la plus stable. D'après les résultats des structures de bandes et des densités d'états, il est clair que les trois composés et pour les deux structures stannite et kesterite, présentent un caractère demi métallique ou les spins majoritaires sont semi-conducteurs tandis que les spins minoritaires sont métalliques. La densité d'états projetée pour l'atome de fer montre d'ailleurs que la contribution principale au niveau de Fermi correspond aux états $3d$ de Fe. Les valeurs des gaps demi-métalliques créés par nos composés

en structure stannite suite a la prise en compte de la corrélation sont $E_g^{F-F}=1.14$ eV, 0.62 eV et 0.17 eV pour $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$, $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ et $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ respectivement. En revanche, pour la structure kesterite, les valeurs des gaps demi-métalliques induites lors d'inclusion du paramètre Hubbard U sont $E_g^{F-F}=1.021$ eV, 0.60 eV et 0.20 eV pour $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$, $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ et $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ respectivement. On constate en fait une décroissance de la largeur du gap demi-métallique en ce déplaçant de l'Aluminium vers l'Indium. La structure électronique en LSDA+ U suggère donc un comportement demi-métallique pour tous les composés.

Les résultats des moments magnétiques, nous ont permis de rendre compte que la partie majeure de ces moments magnétiques est principalement localisée dans le site du cation Fe avec de faibles contributions des autres sites et qu'il est la source principale de la magnétisation dans ces matériaux. On calculant la différence entre les valeurs du champ cristallin et l'interaction d'échange pour tous les matériaux et dans les deux structures, ces composés montrent bien que l'interaction d'échange est plus grande que le champ cristallin. Dans ce cas le remplissage des états 3d de Fe est de configuration spin haut : $e_g (\uparrow) 2$, $t_{2g} (\uparrow) 3$, $e_g (\downarrow) 1$ et $t_{2g} (\downarrow) 0$, ce remplissage correspond bien à la première règle de Hund. Les états 3d de spin majoritaire sont pleinement occupés, mais les états 3d de spin minoritaire sont partiellement occupés, ceci est bien confirmé par les densités d'états partielles des états 3d de Fe. Les propriétés magnétiques de ces matériaux résultent des interactions d'échange caractérisées dans notre cas par la présence des porteurs de charges à proximité du niveau de Fermi pour la stabilisation de l'état ferromagnétique. L'approche LSDA+ U génère une valeur entière du moment magnétique total $8\mu_B$ par cellule unité pour tous les composés et pour les deux structures stannite et kesterite, propriété qui caractérise les matériaux ferromagnétiques demi-métalliques.

Des études complémentaires sont en cours pour prolonger ce travail, le plus immédiat concerne l'étude des propriétés de ces composés suivant la configuration antiferromagnétique qui devraient voir le jour très prochainement.

Une autre perspective intéressante sera d'aborder l'étude des propriétés optiques de ces composés voyant la nature et les valeurs de gaps énergétiques induites.



Half metallic properties of the quaternary $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ chalcogenide compound



S. Medina^{a,b}, B. Bouhafs^a, P. Ruterana^{b,*}

^a Laboratoire de Modélisation et Simulation en Sciences des Matériaux, Université Djilali Liabès de Sidi Bel-Abbès, Sidi Bel-Abbès 22000, Algérie

^b Centre de recherche sur les ions les matériaux et la photonique (CIMAP) UMR 6252, CNRS ENSICAEN, CEA UCBN, 14050 Caen, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 October 2013

Received in revised form 10 December 2013

Accepted 14 December 2013

Available online 23 January 2014

Keywords:

Quaternary chalcogenide

Magnetic properties

Half metal

FPLAPW

Ab initio calculations

LSDA+U

ABSTRACT

The structural, electronic and magnetic properties of quaternary $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ in stannite structure (tetragonal structure, space group $I4_2m$) were investigated using the full potential augmented plane wave plus local orbitals method based on density functional theory. For exchange–correlation potential, the local spin density approximation LSDA and LSDA+U schemes were adopted. It is shown that the application of the Coulomb interaction U increases the lattice parameters relative to the LSDA approach. The analysis of the densities of states shows that this compound is semiconductor and metallic in the majority and minority spin channels, respectively. This half metallicity of the majority spin exhibits a direct band gap of $E_g = 0.62$ eV, and a magnetic moment of $8 \mu_B$. The magnetism comes from the d orbitals of Fe atoms and the p -Se, d -Fe coupling. These results may be of interest for spintronic applications.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Since the discovery of the concept of half metallicity by de Groot et al. in (1983) in Heusler NiMnSb , half metallic ferromagnets have received large attention due to their potential application in spintronics [1,2]. A half metallic material exhibits a gap at the Fermi level in either the spin up or spin down channel [3]. Such systems having a 100% spin polarization can thus be used as spin injector's devices in magnetic random access memories (MRAM), spin transistors, etc. The search for possible spintronics materials started using transition metal doping into III–V or II–VI semiconductors compounds [4]. More recently, the focus has also been on ternary semiconductors with chalcopyrite (CH) structure. These compounds are promising in nonlinear optics, light-emitting diodes and solar cells [5–7]. They also offer the possibility to display magnetic behavior after injection of spins into the parent non magnetic materials through doping by transition metals (TM), and as has been reported, their ferromagnetism may have much higher Curie temperatures [8]. Several works have been carried out in the TM doped ABC_2 chalcopyrite systems for two classes (a) I–III–VI₂ and (b) II–IV–V₂. For class (a), in Mn doped II–IV–V₂, it was reported that $\text{Mn}:\text{CdGeP}_2$ and $\text{Mn}:\text{ZnGeP}_2$ for $x = 0.2$ could be diluted magnetic semiconductors with high T_c through theoretical

investigations using Korringa–Kohn–Rostoker coherent-potential approximation and local density approximation (KKR-CPA-LDA) methods [9]. Such results were experimentally confirmed by Medvedkin et al. [8] in $\text{Mn}:\text{CdGeP}_2$ who measured a T_c of 320 K and by Choi et al. [10] in Mn doped ZnMAs_2 ($M = \text{Ge, Sn}$) who reported 333 K (Ge) and 329 K (Sn). Subsequently, when Zhao et al. [11] investigated the $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ with $x = 0.25, 0.5$ and 1 using first-principles FP-LAPW and DMol³ (density-functional theory for molecules and three-dimensional periodic solids) methods they ended up with a higher stability for anti-ferromagnetic state. Such result may be consistent with the experimental observation of Cho et al. [12] on $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ for $x = 0.056$ where it that there was a phase transition from ferromagnetic to anti-ferromagnetic below 47 K. In class (b), with I–III–VI₂ ($I = \text{Ag, Cu}$; $\text{III} = \text{Al, Ga, In}$ and $\text{VI} = \text{S, Se, Te}$), *ab initio* calculations for $\text{Mn}:\text{CuGaSe}_2$ [13,14] and $\text{Mn}:\text{CuGaS}_2$ [15], have shown that Mn preferentially substituted for Ga rather than Cu and ferromagnetic state was strongly favored, with a predicted curie temperature of more than 110 K for the first alloy and 160 K in the second. Considering Mn pairs as first neighbors, the ferromagnetism has been shown to decrease in sequence $\text{CuAlS}_2 \rightarrow \text{CuGaS}_2 \rightarrow \text{CuInS}_2$ and $\text{CuGaS}_2 \rightarrow \text{CuGaSe}_2 \rightarrow \text{CuGaTe}_2$; as can be noticed the ferromagnetic stability is weaker when the cation or the anion becomes heavier in these chalcopyrites [13,16]. Moreover, it was also shown that the TM substituting the cation III in I–III–VI₂ can stabilize either the FM (V, Cr, Mn) or the AFM (Fe, Co) [17] state. As can be noticed from the previous reports, it

* Corresponding author. Tel.: +33 231452663; fax: +33 231452557.

E-mail address: pierre.ruterana@ensicaen.fr (P. Ruterana).

appears that almost no investigations have been carried out on quaternary chalcogenides of I-II₂-III-VI₄ form. Therefore, it becomes of interest to determine if such compounds can exhibit magnetic properties, indeed, up to know, the reports that are available on such compounds are from investigations of their structural properties [18–20]. The design of quaternary chalcogenides I-II₂-III-VI₄ may be carried out through cation cross substitution in ternary system I-III-VI₂ by replacing one group I atom and one group III atom by two group II atoms [21]. The same can also be obtained by addition of a (II-VI) binary compound to ternary chalcopyrite structures (I-III-VI₂) producing alloy of composition (I-III-VI₂)_{1-x}(II-VI)_x [19,20]. When $x = 2/3$, it is possible to have a family of compound I-II₂-III-VI₄. As was shown by Chen et al. [21], these compounds crystallize in either stannite structure (ST) with space group $I\bar{4}2m$ (n°121) or Kesterite (KS) with space group $I\bar{4}$ (n°82). The quaternary I-II₂-III-VI₄ have tetragonal unit cells as the basic CH structure, but, in contrast to the CH which has three structural parameters, a , $\eta = c/2a$ and one anion displacement parameter, the quaternary ST and KS have more structural freedom with three anion displacement parameters [22].

In this work, we have used first-principles calculations to determine the structural, electronic and magnetic properties of CuFe₂GaSe₄ compound in stannite structure (tetragonal structure, space group $I\bar{4}2m$), and we discuss the nature and origin of the magnetic interaction by investigating both FM and AFM states.

2. Details of calculations

The calculation were performed using the full potential linear augmented plane wave method as implemented in the Vienna package WIEN2K [23] within the framework of density functional theory DFT [24]. For the exchange–correlation functional, we adopt the local spin density approximation exchange correlation LSDA [25] and LSDA+U [26] (where U is the Hubbard correlation term). The idea behind the LSDA+U method is to explicitly include the Coulomb interaction between strongly localized d electrons in the mean-field Hubbard model. The +U method requires two parameters, the Hubbard parameter U which gives the strength of the coulomb repulsion between these orbitals and the Hund J which describes the on-site exchange interaction between these orbitals. The effective Hubbard parameter $U_{\text{eff}} = U - J$ determines an orbitals-dependent correction to the DFT energy. In the full-potential scheme, wave function, potential, and charge density are expanded into two different basis sets. Within each atomic sphere the wave function is expanded in spherical harmonics, while in the interstitial region (IR) it is expanded in a plane-wave basis. In order to achieve energy eigenvalues convergence, we expand the basis function up to $R_{\text{MT}}K_{\text{max}} = 7.0$, where R_{MT} denotes the smallest atomic sphere radius and K_{max} gives the maximum modulus for reciprocal lattice vector. The valence wave functions inside the spheres are expanded up to $l_{\text{max}} = 10$ while the charge density was Fourier expanded up to $G_{\text{max}} = 12 \text{ au}^{-1}$. Relativistic effects are taken into account in the scalar approximation, but the spin-orbit coupling is neglected.

The muffin-tin radii were assumed to be 2 a.u., 2.31 a.u., 2.20 a.u and 2.05 a.u. for Cu, Fe, Ga and Se respectively. Accurate brillouin zone integrations are performed using 1500 k points. The study of CuFe₂GaSe₄ was made in stannite structure where the unit cell crystallizes in the tetragonal structure space group $I\bar{4}2m$ (the crystal structure is shown in Fig. 1). The atomic positions are Cu 2d (0,0,1/2), Fe 4d (0,1/2,1/4), Ga 4a (0,0,0) and Se 8i (0.2608,0.2608,0.1281) in wyckoff's notation. In addition, we have employed the Coulomb $U = 3.5 \text{ eV}$ and exchange $J = 0.80 \text{ eV}$ parameters as external inputs to treat correlated d states of the transition metal atoms.

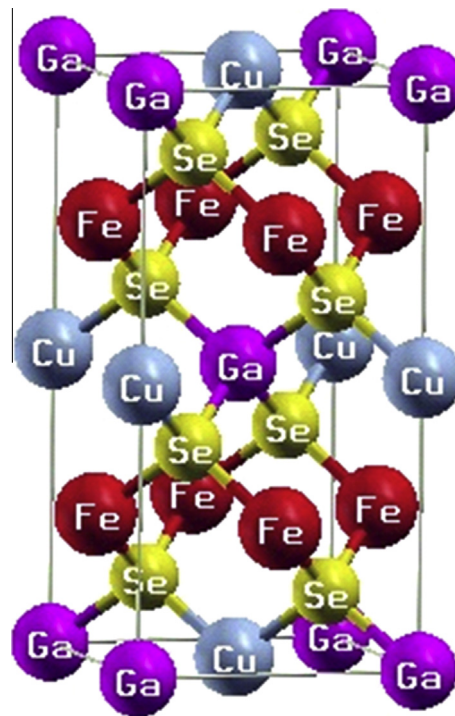


Fig. 1. Crystal structure of CuFe₂GaSe₄.

3. Results and discussions

3.1. Structural properties

To determine the equilibrium lattice constant and find how the total energy varies with lattice constant, we perform structural optimization of CuFe₂GaSe₄ compound. In order to obtain the ground state properties, the crystal structure for CuFe₂GaSe₄ in stannite structure was optimized with LDA (non magnetic phase) and with spin polarized (LSDA). The results show that the total energy in the magnetic phase is lower than that of the non magnetic phase (Fig. 2(a)). The total energy calculated with LSDA approximation was performed for both ferromagnetic (FM) and anti-ferromagnetic (AFM) configurations and compared in order to determine the magnetic arrangement of ground state. The AFM arrangement was taken along direction (001). Since our material is correlated, the LSDA+U approximation are used because it is more efficient to describe this kind of systems. Fig. 2(a) and (b) shows, respectively, the total energy of CuFe₂GaSe₄ in both FM and AFM states within LSDA and LSDA+U schemes. The calculated total energies are fitted with Murnaghan's equation of state [27]. The calculated structural parameters for ground state such as lattice constant, the bulk modulus, its pressure derivative and the internal parameters (u_x, u_y, u_z) are summarized in Table 1. It is shown that for both phases, the total energy with FM ordering is slightly lower than that with AFM order in LSDA approximation, but in LSDA+U the FM configuration becomes more stable than AFM configuration. This implies that the ground state order is sensitive to the local coulomb repulsion U ; therefore, it may be concluded that the FM configuration of CuFe₂GaSe₄ is the most stable ground state.

We have noticed that the determined volume by the LSDA+U is larger than that calculated by LSDA for this compound. This overestimate is caused by the potential U , which plays the part of a repulsive potential. Since there are no experimental or *ab initio* data, it is worth to compare our results with other materials of the same family as illustrated in Table 1, as can be seen, a fair agreement is obtained. Moreover, it can be noticed that the lattice

Table 1

The calculated LSDA and LSDA+U structural constants for $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ compound, compared with the available experimental results of $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$ and $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ compounds.

	Compounds	a (Å)	c (Å)	c/a	B (GPa)	B'	u_x	u_y	u_z
LSDA	$\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$	5.406	10.869	2.010	59.120	3.997	0.2580	0.2580	0.1311
LSDA+U	$\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$	5.527	11.132	2.014	76.333	4.754	0.2533	0.2533	0.1239
Exp. [21]	$\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$	5.600	10.980	1.960					
Exp. [20]	$\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$	5.769	11.495	1.992			0.2606	0.2608	0.1281

parameter obtained within the LDA+U are larger than those from LSDA, they are close to those of chalcopyrite semiconductors like CuGaSe_2 ($a_{\text{exp}} = 5.596$ Å).

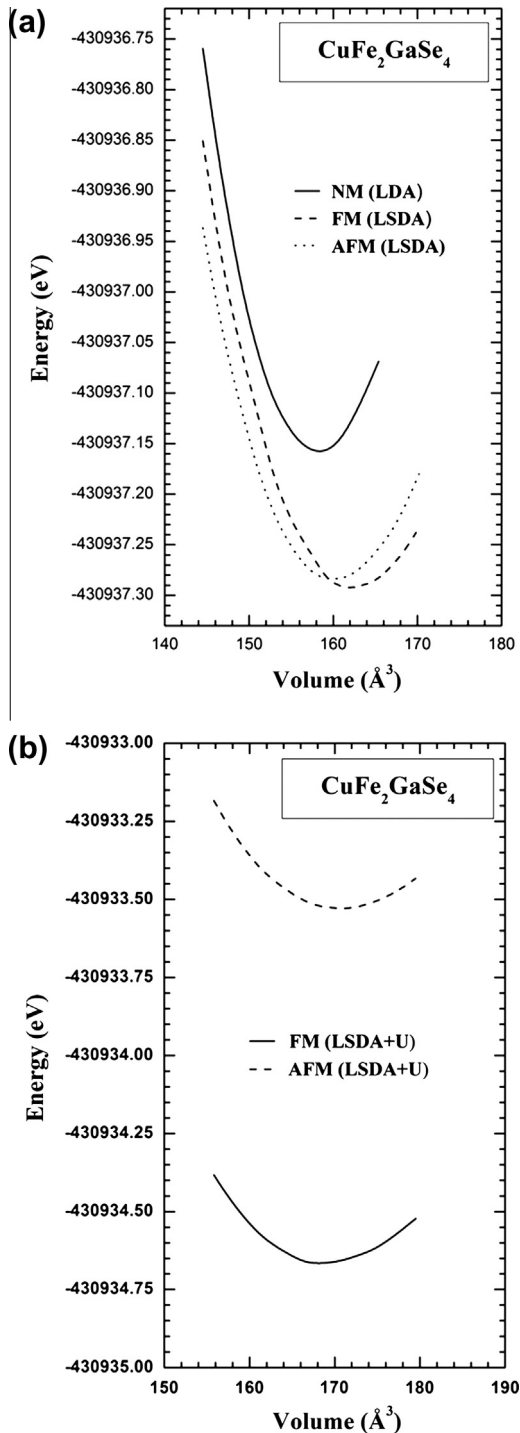


Fig. 2. The total energies versus volume for $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ within (a) LSDA and (b) LSDA+U for the FM and AFM ordering.

3.2. Electronic properties

The computed spin-polarized band structures for chalcogenide $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ at the equilibrium lattice constant along the high symmetry directions in the first Brillouin zone are depicted in Fig. 3. These spectra are calculated for spin-up and spin-down within the LSDA; as can be seen, the conduction-band and valence-band states overlap and they have no forbidden energy gap at the Fermi level in both spin up and spin down. Therefore, this compound has a metallic behavior with LSDA approximation. In contrast, when

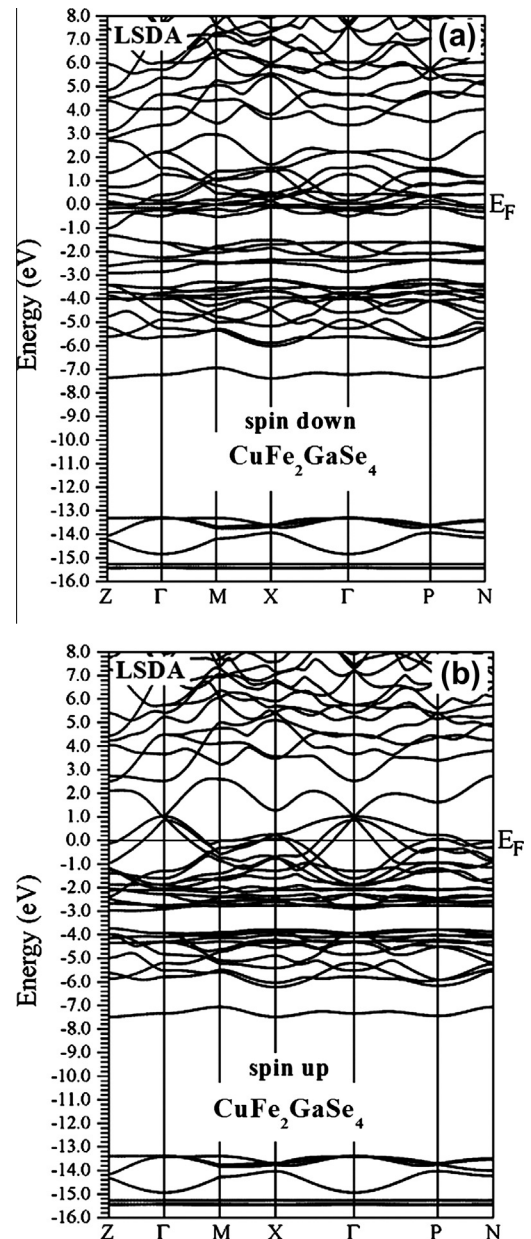


Fig. 3. Spin-polarized band structure for (a) majority spin and (b) minority spin of chalcogenide $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ at the equilibrium structure using LSDA approximation.

the calculated band structure energies of quaternary compound with LSDA+U approximation are shown in Fig. 4, the spin down channel stays metallic, and in the spin up appears a gap. Both the bottom of conduction band and the top of valence band are located at Γ point, so this band gap is direct.

In order to give a qualitative description of the atomic and orbital origins of the various band states, we plot the densities of state for compound in the LSDA+U approximation. Fig. 5 exhibits the results for total and partial density of states. From the figures, it is clear that the spin up is semi-conducting whereas in the spin down is metallic; the half metallic (HM) gap is 0.62 eV for $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$. Also it is shown that, for the majority spin and minority spin states of this compound; the region between -16.0 eV and -14 eV is mainly dominated by the Ga 3d states, with a contribution from the Se (s) states. Around -7 eV, the Ga (s) states are present along with a small contribution of Se (p) states. In the energy range between -5 eV to Fermi level in both spin channels, there are

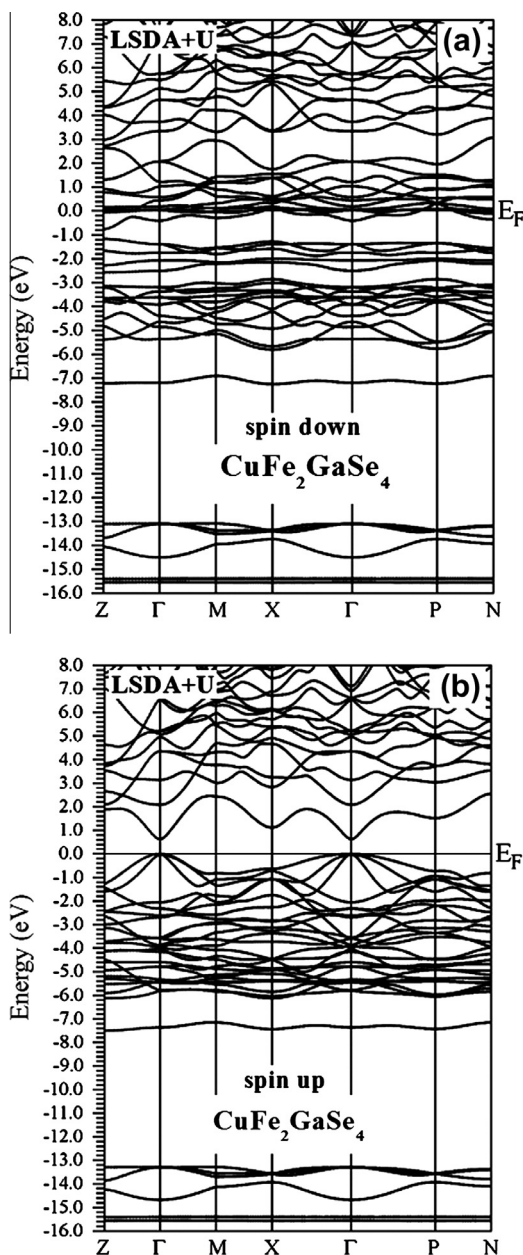


Fig. 4. Spin-polarized band structure for (a) majority spin and (b) minority spin of chalcogenide $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ at the equilibrium structure using LSDA+U approximation.

predominantly Fe 3d, Cu 3d and Se 4p states. As also shown, in spin down, these states cross the Fermi level and hence the material shows metallic nature. It is observed that the Fe 3d lies below the Fermi level in the majority spin but for minority spin they extend up crossing the Fermi level. On other hand, we note that the Hubbard correlation influences the positions of Fe 3d states in particular in spin up channel. The difference between majority and minority spins is mainly due to the hybridization of the Fe-3d and Se-4p states. From the tetragonale structure, the tetrahedral environment allows $t_2(d_{xy}, d_{xz}$ and $d_{yz})$ and $e(d_z^2$ and $d_{x^2-y^2})$ symmetry states. Accordingly, the Fe (3d) states split via the crystal field in two fold degenerate e and three fold degenerate t_2 and by exchange in spin up and spin down states. Due to the tetrahedral distortion, the t_2 state strongly hybridized with nearest neighbor Se (p) states, but e states are quite localized, usually showing a nonbonding character, therefore, these states do not participate in the hybridization process. This process is illustrated in the partial density of states (PDOS) Fig. 6(a) and (b) where we see that the e states are further localized reflecting their low hybridization with Se (p) states, whereas the t_2 state present a strong hybridization with Se (p) states, especially in the spin up. Because of the large hybridization, all t_2 states are repelled down below the Fermi level in the spin up channel, so the gap opens resulting the semi-conducting behavior.

3.3. Magnetic Properties

The information concerning the total and local magnetic moments for $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ calculated using LSDA and LSDA+U are summarized in Table 2. The total magnetic moment per unit cell of $8.08 \mu_B$ is close to an integer which agrees with the half metallicity of this compound. The main source of magnetization in this material is thus the unfilled Fe (3d) states. The nature of attraction in

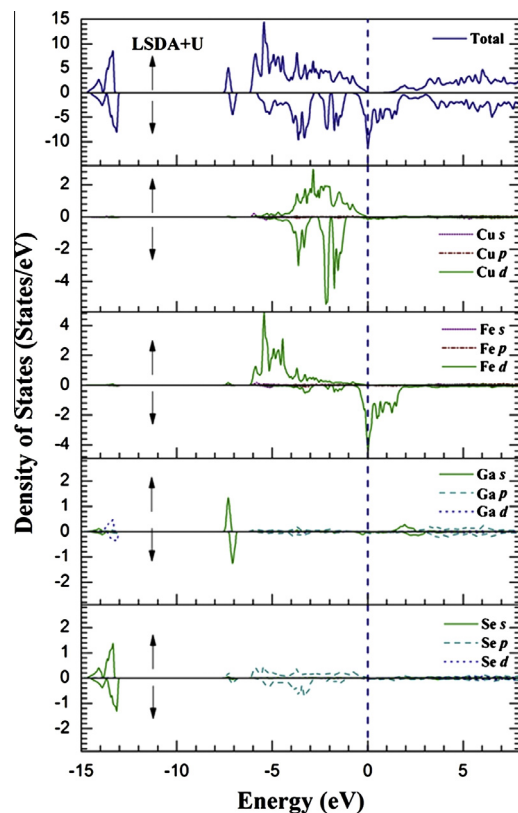


Fig. 5. Total and partial density of states of $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ with LSDA+U approximation.

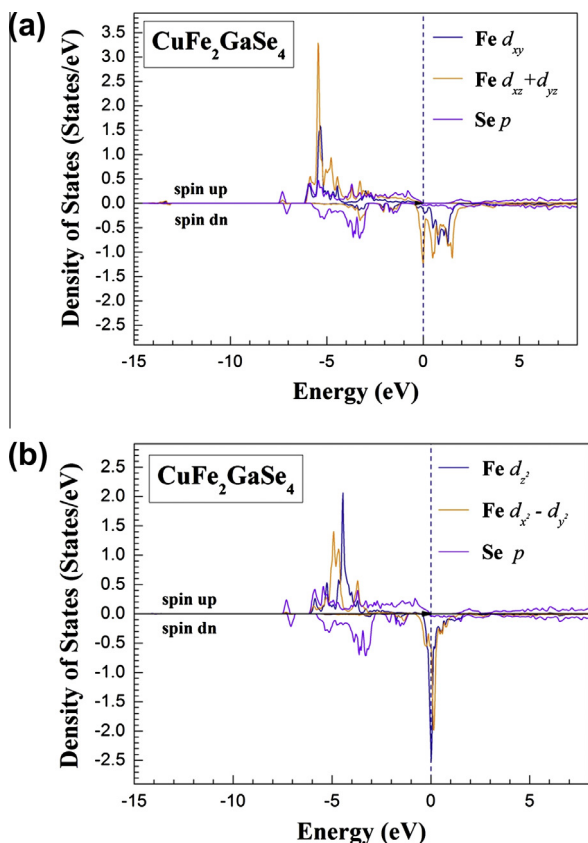


Fig. 6. Partial DOS of e and t_2 states for $3d$ (Fe) of chalcogenide $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ with LSDA+U approximation, (a) t_2 states and (b) e states.

Table 2

Calculated total and partial magnetic moments in μ_B within the muffin tin spheres and in the interstitial sites for $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ using LSDA and LSDA+U.

Approximation	μ_{Total}	μ_{Cu}	μ_{Fe}	μ_{Ga}	μ_{Se}	$\mu_{\text{Interstitial}}$
LSDA	5.47	0.06	2.29	0.02	0.03	0.87
LSDA+U	8.08	0.13	3.46	0.01	0.10	0.58

this system can be described by the sp - d exchange splitting. The main part of these magnetic moments is strongly localized in the iron (Fe) site with weak contributions of the copper, gallium, indium, selenium and the interstitial site. The p - d hybridization reduces the total magnetic moments of the Fe atoms from its free space charge value 4.9–3.465 μ_B and induces small local magnetic moments on the non-magnetic atoms and interstitial sites. By LDA+U, we see that the magnetic moments of Fe, Cu and Se ions increase while those of Ga and interstitial sites decrease.

4. Conclusions

In summary, we have examined using the first principles calculations based on FP-LAPW method within LSDA and LSDA+U

schemes the structural, electronic and magnetic properties of $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$. The results indicate that the ferromagnetic (FM) order is more stable than the AFM and the input of the Coulomb correlation is more efficient to describe the electronic structures. The lattice parameters and the total magnetic moment increase from LSDA to LSDA+U. The band structure calculations reveal that the $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ compound is half metallic ferromagnetic with a majority spin gap of 0.62 eV at the equilibrium volume. $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ show 100% spin polarization at the Fermi level, in which the magnetic character is confirmed by the ferromagnetic p - d exchange coupling. The total magnetization of $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ is 8 μ_B due to the strong hybridization between Fe ($3d$) and Se ($4p$).

Acknowledgments

B.B. acknowledges the Abdus-Salam International Center for Theoretical Physics (Trieste-Italy) and S.M. acknowledges the Algerian and French Foreign Affairs Ministries for the financial support through the PROFAS Programme.

References

- [1] T. Dietl, H. Ohno, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* 287 (2000) 1019.
- [2] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Kutsumoto, Y. Iye, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 363.
- [3] R.A. de Groot, F.M. Muller, P.G. van Even, K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 25.
- [4] H. Ohno, *Science* 281 (1998) 591.
- [5] J.L. Shay, J.H. Wernick, *Ternary Chalcopyrite Semi-Conductors Growth, Electronic Properties and Applications*, Pergamon Press, Oxford, 1974.
- [6] J.E. Jaffe, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 29 (1984) 1982.
- [7] J.E. Jaffe, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 5176.
- [8] G.A. Medvedkin, T. Ishibashi, T. Nishi, K. Hayata, Y. Hasegawa, K. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) L949.
- [9] T. Kamatani, H. Akai, *Phase Transit.* 76 (2003) 401.
- [10] S. Choi, J. Choi, S.C. Hong, S. Cho, Y. Kim, J.B. Ketterson, *J. Korean Phys. Soc.* 42 (2003) S739.
- [11] Y.J. Zhao, S. Picozzi, A. Continenza, W.T. Geng, A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 094415.
- [12] S. Cho, S. Choi, G.-B. Cha, S.C. Hong, Y. Kim, Y.-J. Zhao, A.J. Freeman, J.B. Ketterson, B.J. Kim, Y.C. Kim, B.-C. Choi, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 257203.
- [13] Y.J. Zhao, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 104422.
- [14] Y.J. Zhao, A.J. Freeman, *J. Magn. Magn. Mater.* 246 (2002) 145.
- [15] S. Picozzi, Y.J. Zhao, J. Freeman, B. Delly, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 205206.
- [16] Y.J. Zhao, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 075208.
- [17] T. Kamatani, H. Akai, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 6 (2003) 389; T. Kamatani, H. Akai, *J. Supercond.* 16 (2003) 95.
- [18] P. Grima-Gallardo, S. Durán-Piña, M. Muñoz-Pinto, M. Quintero, G.E. Delgado, J.M. Briceño, H. Romero, V. Briceño, J. Ruiz, J. Fernández, *Res. Mex. Fis.* 553 (2007) 256.
- [19] G.E. Delgado, A.J. Mora, P. Grima-Gallardo, M. Quintero, *J. Alloys Compd.* 454 (2008) 306.
- [20] P. Grima-Gallardo, K. Cardenas, M. Quintero, J. Ruiz, G.E. Delgado, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 861.
- [21] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, S.H. Wei, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 165211.
- [22] S. Chen, W.J. Yin, J.H. Yang, X.G. Gong, S.H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 052102.
- [23] P. Blaha, K. Schwarz, K. Madsen, G.K.H. Kvasnicka, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, 2001.
- [24] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [25] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [26] V.I. Anisimov, J. Zaane, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 943.
- [27] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 5390.