

M1530.022

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur
Université de Guelma
Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière



Mémoire du Projet de fin d'étude
2^{ème} année master

Spécialité : PHYSIQUE DE LA MATIERE CONDENSEE

Présenté par :

Bouchahdane Ibtissem

Propriétés structurales et électronique d'un semi-conducteur magnétique dilué

Sous la Direction de :

Dr : Djeroud sacia

Juin 2013



Remerciements

*En premier lieu, Je tiens à remercier mon Dieu **ALLAH** qui m'a donné la force et la volonté et le courage pour achever ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique à Guelma (LPG) dont le directeur est le professeur **Mr A. BOUFELFEL** que je tiens à remercier pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.*

*J'adresse mes sincères remerciements à mon encadreur **Dr.S.Djroud**, maître de conférences à l'université de Guelma qui a dirigé et suivi ce travail.*

*Je suis très reconnaissante envers Monsieur **K.Zanat** pour son aide, sa générosité et la grande patience dont il a su faire preuve malgré ses charges académiques et professionnelles.*

*Mes vifs remerciements vont également à **M^{er} F.Kalarasse** docteur à l'université de Guelma*

Je remercie particulièrement tous les enseignants qui ont contribué à ma formation durant l'année théorique et pendant la réalisation de ce travail.

Enfin mes remerciements s'adressent à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

A mon père

A ma mère

*A mes frères ADEL, BABAY, HALIM,
RAZAK et mes sœurs SABAH, LILIA*

A mon mari

A ma belle famille

*A toute ma famille sans oublier mes
neveux Amir, Raouf, Wassim, Anis,
Karim*

*Et à mes nièces Aya, Hanin, Inass,
Chaïma, Soussou, Nasrin, Zahra.*

*A toutes mes amies et mes collègues :
Hasna, Salma, Samiha, Asma, Sana,
Hakima, Ilham, Amel,*

Bouchahdane Ibtissam

Résumé

Notre travail porte sur l'étude des propriétés structurales et électroniques de semi-conducteur Ge et Si dopage avec un élément de transition, à savoir, le manganèse. Pour cela, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisée (FP-LAPW) basée sur l'approximation de la densité de spin (GGA) pour le potentiel d'échange et corrélation.

Les propriétés structurales et électroniques de Germanium et de Silicium qui cristallisent dans la structure diamant ont été calculées.

Les résultats obtenus montrent que les deux composés sont des semi-conducteurs à gap indirects, cette résultat reste cohérents avec les autres résultats théoriques.

Dopés avec une concentration de 12.5% de Manganèse, les nouveaux composés GeMn et SiMn présentent un caractère métallique

Abstract

Our work focuses on the study of structural and electronic properties of semiconductor Ge and Si doped with a transition element, namely manganese. For this, we used the method of plane waves increased linéairisée (FP-LAPW) based on the approximation of the spin density (GGA) for the exchange and correlation potential.

The structural and electronic properties of germanium and silicon which crystallize in the diamond structure were calculated.

The results show that both compounds are semiconductors indirect gap, this result is consistent with other theoretical results.

Doped with a concentration of 12.5% Manganese, new compounds and GeMn, SiMn present a metallic character.

ملخص

يتركز عملنا على دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية من نصف نواقل سيليسيوم وجرمنيوم

وتطعيمها بعنصر المتحول، وهو المنغنيز. بواسطة طريقة الامواج المستوية خطيا

(FP-LAPW) وقد استعملنا تقريب التدرج المعمم, (GGA)

.لاجل حساب كمون التبادل-الارتباط.

قمنا بدراسة الخواص البنيوية و الالكترونية للسيليسيوم و الجرمنيوم النقي ذو البنية البلورية والنتيجة

.المتحصل عليها اثبتت ان لهما فراغ غير مباشر وهذا ما أكدته النتائج النظرية.

التطعيم بعنصر المنغنيز بتركيز 0,125

المركب الجديد اعطى خاصية معدنية

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)
<i>I.1. Introduction.....</i>	<i>6</i>
<i>I.2. Équation de Schrödinger.....</i>	<i>6</i>
<i>I.3. L'approximation de Born- Oppenheimer.....</i>	<i>7</i>
<i>I.4. L'approximation de Hartree – Fock.....</i>	<i>8</i>
<i>I.5. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....</i>	<i>10</i>
<i>I.5.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....</i>	<i>10</i>
<i>I.5.2. Les équations de Kohn- Sham.....</i>	<i>11</i>
<i>I.6. L'approximation de la densité locale (LDA).....</i>	<i>12</i>
<i>I.7. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....</i>	<i>12</i>
<i>I.8. L'auto-cohérence dans les calculs.....</i>	<i>13</i>
Chapitre II	La Méthode des ondes planes augmentées linéarisées
	(FP-LAPW)
<i>II. 1 Introduction.....</i>	<i>17</i>
<i>II.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....</i>	<i>17</i>
<i>II.3. la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....</i>	<i>19</i>
<i>II.3.1. Les bases de (FP-LAPW).....</i>	<i>20</i>
<i>II.4. Les rôles des énergies de linéarisation E_l.....</i>	<i>20</i>
<i>II.5. Constructions des fonctions radiales.....</i>	<i>21</i>
<i>II.5.1. Les fonctions radiales non relativistes.....</i>	<i>22</i>
<i>II.5.2. Les fonctions radiales relativistes.....</i>	<i>22</i>
<i>II.6. Résolution de l'équation de Poisson.....</i>	<i>24</i>
<i>II.7. Traitement des effets de spin-orbite.....</i>	<i>25</i>
<i>II.8. Wien2k.....</i>	<i>26</i>

Chapitre III

Résultat et discussion

III.1. Détails de calcul	30
III-2 Les propriétés du germanium et de silicium pur.....	30
III-3 Test de convergence.....	31
III-4 Propriétés structurales	34
III-5 Propriétés électroniques	36
III-5-1 Structure de bandes d'énergie	36
III-5-2 Les densités d'états(DOS)	38
III-6 Les propriétés du Ge, Si dopé par le Mn	41
III-7 La position (0, 0, 0).....	43
III.7.1-Test de convergence	43
III .7-2.Propriétés structurales.....	46
III.7-3.Propriétés électroniques du	47
III-7-3-1-La structure de bande	47
III-7-3-2-Les densités d'états (DOS)	49
III-6-4.Le moment magnétique	55
III-8 La position (0.25, 0.25, 0.25).....	55
IV. Conclusion générale.....	57

Liste des Figure

Figure	Titres	Pages
Figure I-1	Diagramme Cycle auto cohérent de la (DFT)	14
Figure II-1	Potentiel « Muffin-Tin»(MT)	17
Figure II-2	Structure du code Wien2k	27
Figure III-1	La structure cristalline du Ge, Si	30
Figure. III.2	Influence du nombre de point K sur l'énergie totale du Ge, Si	32
Figure. III-3	Figure. III-3 la variation de l'énergie totale en fonction de RK_{max} de Ge, Si	33
Figure. III-4	la variation de l'énergie totale en fonction de volume de Ge et de Si	35
Figure. III-5	La structure de bandes de Ge et Si dans la phase diamant	37
Figure. III-6	La densité d'état électronique totale de Ge pur	39
Figure. III-7	La densité d'états électronique Partielle de Ge pur	39
Figure. III-8	La densité d'état électronique totale de Si pur	40
Figure III-9	La densité d'état électronique Partielle de Si pur	40
Figure III-10	densité d'états de Mn	42
Figure III-11	La structure cristalline de Germanium et de silicium dopés : le manganèse en position (0, 0, 0)	42
Figure III-12	La structure cristalline de Germanium et de silicium dopés : le manganèse en position (0.25, 0.25, 0.25)	43
Figure III-13	la variation de l'énergie totale en fonction de point K de Ge et Si dopés avec 12.5% de Mn.	44
Figure III-14	la variation de l'énergie totale en fonction de RK_{max} de Ge et Si dopés avec 12.5% de Mn.	45
Figure III-15	la variation de l'énergie totale en fonction de Volume de Ge, Si dopés avec 12.5% de Mn	46
Figure III-16	la structure de bandes de Ge et Si dopés avec 12.5% de Mn	48
Figure III-17	densité d'états totale de GeMn : spin up et spin down	50
Figure III-18	densité d'états partielle de l'atome de Mn : À gauche: spin up et à droite : spin down	50
Figure III-19	densité d'états partielle de chaque atome Ge : À gauche: spin up et à droite : spin down	51

Sommaire

<i>Figure III-20</i>	<i>densité d'états total de SiMn : spin up et spin down</i>	<i>53</i>
<i>Figure III-21</i>	<i>densité d'états de l'atome de Mn dans le SiMn : À gauche: spin up et à droite : spin down</i>	<i>53</i>
<i>Figure III-22</i>	<i>densité d'états partielle de chaque atome Si : À gauche: spin up et à droite : spin down</i>	<i>54</i>

Introduction générale

Depuis l'apparition du premier transistor en 1954, la micro-électronique s'est révélée comme un bouleversement technologique majeur de la fin du vingtième siècle. L'amélioration des performances des puces des ordinateurs a pu se réaliser grâce à une diminution accrue des tailles de composants qui sont à l'heure actuelle de l'ordre de quelques distances atomiques. A cette échelle, des obstacles physiques fondamentaux apparaissent et il est nécessaire de prendre en compte la nature quantique des électrons. C'est pourquoi on essaie de trouver de nouveaux axes de recherche, pouvant supplanter l'électronique classique aux dimensions nanométriques. Parmi les alternatives intéressantes se trouve la spintronique qui utilise non seulement la charge mais le spin des électrons.

Son développement a suivi la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988 [1, 2]. Le concept général de la spintronique est de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence, d'abord suggérée par Mott [3] en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60 [4,5]. La découverte de la GMR a conduit aux premières utilisations pratiques de cette influence. De nombreux autres phénomènes exploitant aussi le spin des électrons se sont ensuite révélés et aujourd'hui, l'électronique de spin est à la recherche de nouveaux matériaux permettant de répondre à un certain nombre de défis technologiques qui conditionnent la réalisation de nouveaux dispositifs. Parmi ces matériaux, les matériaux semi-conducteurs magnétiques font désormais l'objet de nombreuses études. En effet, la possibilité de doper des semi-conducteurs avec des éléments magnétiques a permis de créer une nouvelle catégorie de matériaux appelés des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS).

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont des matériaux alliant à la fois les propriétés magnétiques et semi-conductrices. L'idée de ces matériaux vient de la volonté de maîtriser les propriétés magnétiques du matériau, et donc les propriétés liées aux spins, au travers des propriétés semi-conductrices. La dénomination «dilué» provient du fait que les composants de la partie magnétique du matériau sont dilués dans la partie semi-conductrice [6].

Ce semi-conducteur devient un semi-conducteur magnétique dilué lorsqu'on y introduit une impureté magnétique comme le manganèse (Mn), qui porte un spin et donc un moment magnétique. Ce sont les porteurs de charges du semi-conducteur qui assurent le couplage ferromagnétique entre les moments magnétiques localisés sur les impuretés : c'est un mécanisme qui existe dans les métaux magnétiques.

Quant aux semi-conducteurs utilisés, les premiers travaux ont porté sur les semi-conducteurs II-VI [7]. En effet, dans ces derniers, les métaux de transition montrent de bonnes propriétés de solubilité, notamment à cause de la valence identique entre les éléments de la colonne II et les métaux de transition. Des valeurs de solubilité de l'ordre de 80% [8] ont même été prédites pour le manganèse dans les composés ZnTe et CdTe (Mn remplaçant alors Zn et Cd). Cependant, même si ces prédictions théoriques ont été confirmées expérimentalement, les propriétés magnétiques de ces matériaux se sont avérées très décevantes. Ils ne semblent plus être à l'heure actuelle de bons candidats de semi-conducteurs magnétiques dilués.

La recherche s'est ensuite orientée vers les semi-conducteurs III-V (GaAs, InAs, GaN, AlN), dans lesquels les valeurs de solubilité des métaux de transition sont cependant beaucoup plus faibles. Il y aurait donc d'importantes difficultés à obtenir des matériaux suffisamment concentrés pour avoir des propriétés magnétiques intéressantes. Par ailleurs, un autre problème de ces semi-conducteurs est la stabilité d'alliages intermétalliques comme MnAs, qui se forment en précipités lors de la croissance, empêchant la dilution des atomes magnétiques. Cependant, cela peut être réalisé grâce à la maîtrise de la croissance des alliages à basse température de quelques pour cent [9]. Mais même si les températures de mise en ordre sont bien supérieures à celles alliages de II-VI, elles restent en deçà de l'ambiante [10].

Enfin, c'est seulement assez récemment que le champ des investigations s'est étendu aux semi-conducteurs de type IV (silicium, germanium). Cela semble paradoxal, puisque le but final est idéalement de pouvoir intégrer ces matériaux dans l'industrie de la microélectronique, largement basée sur le silicium. Mais la raison de ce retard est liée à un problème d'efficacité de l'émission de lumière dans ces semi-conducteurs IV. En effet, un moyen simple de détection de la polarisation magnétique des porteurs de charge utilise la mesure de la polarisation de la lumière émise. Or, le gap des semi-conducteurs IV étant indirect, les processus radiatifs sont plus complexes, associés aux phonons, et donc ont des rendements plus faibles et sont sujets à une plus forte

dépolarisation. Quoi qu'il en soit, ces semi-conducteurs présentent trois avantages majeurs par rapport aux II-VI et aux III-V :

- *ils sont compatibles avec les technologies actuelles de la microélectronique.

- * ils sont composés d'un seul type d'atomes, ce qui rend tous les sites d'insertion des impuretés magnétiques équivalents, et qui interdit donc la formation d'anti-sites. C'est un avantage puisque ces derniers tendent à faire baisser la polarisation moyenne ainsi que la température de mise en ordre (même si la formations de paires antiferromagnétiques dans les semi-conducteurs de type IV pose un problème similaire).

- *enfin ils proposent des temps de vie de polarisation très intéressants, notamment à cause du faible couplage spin-orbite (surtout pour le silicium) et de la présence de symétrie d'inversion.

Cette étude s'inscrit dans le cadre de l'étude des DMS, plus spécifiquement le Ge et le Si dopés avec du Manganèse. Le but de ce travail est d'étudier les propriétés structurales et électroniques d'un semi-conducteur (germanium et silicium) dopé avec un élément de transition (manganèse)

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

- ***Le premier chapitre est** consacré à un rappel de principe de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), et l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

- * **Dans le second chapitre**, nous rappelons le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

- ***Le troisième chapitre**, regroupe les résultats obtenus avec leur interprétation.

Enfin, on termine par une conclusion générale.

I.1- Introduction :

La physique de la matière et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines qui sont concernés fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique [1].

Pour comprendre les différentes propriétés des solides, il est nécessaire d'étudier le comportement des électrons dans ces derniers, et ceci est en lien direct avec les méthodes de calcul qu'on classe en trois groupes : les méthodes empiriques, semi empirique et enfin celles dites ab-initio, basées sur la théorie quantique fondamentale, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques,... des molécules et des matériaux. Elles sont aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles de déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables au laboratoire.

La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964), qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

I.2-Equation de Schrödinger :

Un corps cristallin est un ensemble de noyaux et des électrons en interaction. En 1926, le physicien Autrichien Schrödinger a proposé une équation qui décrit toutes ces interactions, et qui est donnée par [2] :

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

Où E est l'énergie totale du système et $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R})$ est la fonction d'onde, et H est l'Hamiltonien de ce système. Pour un système ayant N noyaux et n électrons, l'Hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k^N \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_l^N \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad (1.2)$$

Où m : est la masse de l'électron.

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

M_k : est la masse du noyau.

R_{kl} : est la distance entre les centres des noyaux k et l

Z_k, Z_l : les nombres atomiques des noyaux k et l

D'une façon condensée. H s'écrit :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{eN} + T_N + V_{NN} \quad (1.3)$$

T_e représente l'énergie cinétique des électrons

T_N L'énergie cinétique des noyaux

V_{ee} l'énergie d'attraction électron-électron

V_{eN} l'énergie d'attraction électron-noyau

V_{NN} l'énergie d'attraction noyau-noyau

Les diverses méthodes de calcul de la structure des bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières années reposent sur un certain nombre d'approximations réparties sur trois niveaux :

1.3-Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer appelée aussi approximation adiabatique est la première des approximations utilisées pour la résolution de l'équation de Schrödinger, du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons, les noyaux se déplacent donc très lentement par rapport aux électrons. On commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, ils s'adaptent

instantanément aux déplacements des premiers. Les noyaux apparaissent donc comme immobiles aux yeux des électrons. [3]. Cette approximation conduit à une fonction d'onde électronique qui ne dépend des coordonnées des noyaux que paramétriquement. Leur comportement n'est pas pratiquement modifié par le faible déplacement. Donc, nous pouvons éliminer le terme T_N et nous considérons que U_{NN} est constante. Ce qui permet de mettre [4] :

$$H_e = T_e + U_{ee} + U_{En} \quad (1.4)$$

On a donc réduit la complexité du problème. Mais la solution de l'équation de Schrödinger reste difficile. Il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème [3].

I.4-Approximation de Hartree -Fock

Cette approximation suppose que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux. Donc cette approximation réduit le problème de plusieurs électrons en interaction à un problème d'électrons indépendants. L'hamiltonien peut alors être écrit comme une somme d'hamiltoniens décrivant un seul électron [3 ,5] comme suit :

$$H = \sum_i H_i \quad (1.5)$$

Avec

$$H_i = -\frac{\hbar^2 \nabla^2 \vec{r}_i}{2m_e} + V_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \quad (1.6)$$

$V_i(r_i)$: est l'énergie potentielle de l'électron i dans le champ de tous les noyaux k

$$V_i(\vec{r}_i) = -\sum_k \frac{Z_k}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (1.7)$$

$U_i(r_i)$ = est le champ effectif de Hartree

$$U_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j^n \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.8)$$

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff} = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \quad (1.9)$$

Où : V_H : le potentiel de Hartree

V_N : le potentiel d'interaction électron-tous autres noyaux

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger, on trouve :

$$-\frac{1}{2} \nabla_r^2 \Psi(\vec{r}_i) + V_{eff}(\vec{r}_i) \Psi(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \Psi(\vec{r}_i) \quad (1.10)$$

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de N fonctions d'ondes de chacun des électrons :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (1.11)$$

Et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons

$$E_e = \sum_{i=1}^N E_i \quad (1.12)$$

L'équation (1.11) est la solution de l'équation (1.10) mais elle ne respecte pas le principe de Pauli. L'approximation de Hartree-Fock a été introduite en prenant compte pour résoudre l'équation de Schrödinger. La différence entre l'énergie du système multiélectronique réel, et l'énergie obtenue dans l'approximation de Hartree comme étant celle représentant le reste des interactions électroniques. L'une de ces interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'échange et corrélation. L'échange est d'origine purement quantique. C'est cet effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_a, \vec{r}_b, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_b, \vec{r}_a, \dots, \vec{r}_N) \quad (1.13)$$

Ψ : antisymétrique. Donc, elle s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_N) \end{bmatrix} \quad (1.14)$$

Les méthodes de Hartree-Fock sont basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides.

Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), (1964).

1.5-Théorie de la fonctionnelle de densité :

Le concept fondamental de la fonctionnelle de densité est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [6] et de Fermi [7]. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système existe depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais elle n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes dits de Hohenberg et Kohn[8].

1.5.1-Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le développement de la théorie de la DFT a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn. L'approche de Hohenberg et Kohn s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle se base sur deux théorèmes

Théorème 01 :

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

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'ondes.

Théorème 02 :

Pour tout potentiel externe il existe une fonctionnelle $E[\rho_e]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $[\rho_e]$. La densité électronique qui minimise cette fonctionnelle est la densité électronique exacte de l'état fondamentale ρ_e .

Ce deuxième théorème montre d'une part, qu'il est possible d'écrire l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité électronique et d'autre part, que cette énergie obéit au principe variationnel [4]. On a donc :

$$E[\rho_e] = F_{HK}[\rho_e] + \int V_{e-n}(r) \rho_e(r) dr \quad (1.15)$$

$$F_{HK}[\rho_e] = T[\rho_e] + V[\rho_e] \quad (1.16)$$

Avec $F_{\text{HK}}[\rho_e]$ la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn composée de $T[\rho_e]$ l'énergie cinétique et $V[\rho_e]$ l'interaction électron-électron. La densité électronique devient donc la variable principale dans la résolution du problème. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn démontrent que la fonctionnelle $F_{\text{HK}}[\rho_e]$ existe pour tout système et qu'elle est universelle. Cependant la difficulté n'est toujours pas écartée ; il n'existe pas d'expression analytique de cette fonctionnelle $F_{\text{HK}}[\rho_e]$ pour un système de N_e électrons interagissant.

1.5.2-Les équations de Kohn- Sham :

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques Ψ_i qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente.

L'équation est donnée par [9] :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ion}}(\vec{r}) + V_{\text{H}}(\vec{r}) + V_{\text{XC}}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (1.17)$$

$\Psi_i(\vec{r})$: la fonction d'onde de l'électron i

$V_{\text{ion}}(\vec{r})$: représente le potentiel ionique

$V_{\text{H}}(\vec{r})$: représente le terme de Hartree donne par :

$$V_{\text{H}}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2 \quad (1.18)$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} par rapport à la densité :

$$V_{\text{XC}}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{\text{XC}}[\rho\vec{r}]}{\partial \rho\vec{r}} \quad (1.19)$$

Donc les équations de KOHN-SHAM peuvent s'écrire sous la forme :

$$H \Psi_i(\vec{r}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right\} \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (1.20)$$

Où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créée par tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{exe}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + v_{xc}(\vec{r}) \quad (1.21)$$

Les orbitales des K-H sont décrites par l'expression suivants :

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (1.23)$$

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

C_{ij} : sont les fonctions de base

Les solutions des équations de K-H reviennent à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice Hamiltonien H et de chevauchement S sont construites, l'équation séculaire est définie comme suit :

$$(H - \epsilon_i S) C_i = 0 \quad (1.24)$$

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisable dans la pratique, on a besoin de proposer une formule pour $E_{xc}[\rho(r)]$ et pour cela, on est obligé de passer par des approximations.

I.6-L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus simple de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} est celle de la densité locale (LDA). L'idée de LDA est de substituer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électron homogène. En autre terme, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charges d'un gaz non-homogène à une densité similaire à une distribution de charges d'un gaz homogène.

$$\epsilon_{xc} = \int \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.25)$$

Où : $\epsilon_{xc}[\rho]$: est l'énergie d'échange-corrélation d'une particule d'un gaz d'électrons homogène.

I.7-L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans l'approximation du gradient généralisé, l'énergie d'échange-corrélation est une fonction de la densité de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(\vec{r}) \nabla \rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (1.26)$$

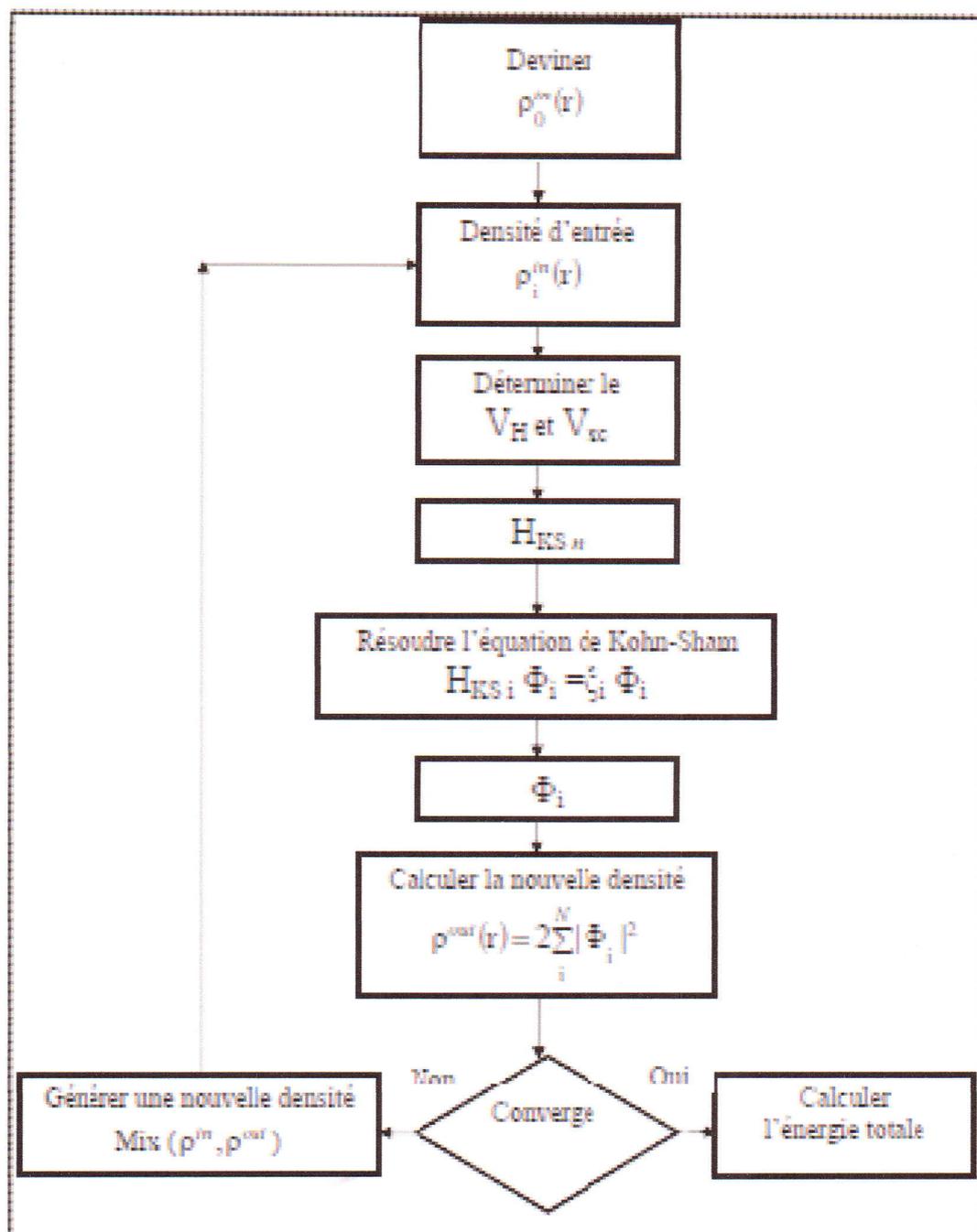


Figure I-1 Diagramme Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

Références du Chapitre I

- [1]. E. Schrodinger an undulatory of the mechanics of atomes and molécules phys. Rev. vol.28, 1926, p, 1049-1070
- [2].Mémoire de magister université de m'sila par kouriche athmane, 2006
- [3] .M. Born, J.R Oppenheimer, Ann.Phys,87,457 (1927)
- [4]. Mémoire de magister université de m'sila par mezzrag fadila, 2003
- [5]. S.J. Lee, T.S. Kwon, Nahm, C.K. Kim, J. Phys . Condens.Matter 2(1990)3253.
- [6]. Mémoire de magister université Mohamed Boudiaf de m'sila par Baraka Fatiha, 2004
- [7].L.H.Thomas, Pro. Combridge Philos. Soc. 23 542 (1927).
- [8].E. Fermi,Z. Phys. 48,73 (1928)
- [9]. P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [10]. W. Kohn, L. J. Sham,Phys. Rev. A 1133, 140 (1965)
- [11]. S. Cottenier, Density Fonctional Theory and the family of (L) APW-methods: a stepbytep introduction BelguimAugust 6, 2004.

Chapitre II :

La Méthode des ondes planes augmentées

linéarisées FP-LAPW

II.1-Introduction

Il existe plusieurs approches pour calculer les propriétés de l'état fondamental ; ces méthodes sont différentes dans le choix de la base, la forme de potentiel et la méthode mathématique utilisée pour résoudre l'équation à un électron.

La méthode à laquelle nous nous intéressons dans ce travail est la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : linearised augmented plane wave). Elle a été développée par Andersen, suite à une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées la APW développée par Slater. Donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

II.2-La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater proposa comme base les fonctions d'ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) [1,2] pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron ; cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT. La méthode APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- Des sphères appelées « Muffin-tin » qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon r_0 .
- Une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères voir (Figure (II.1)).

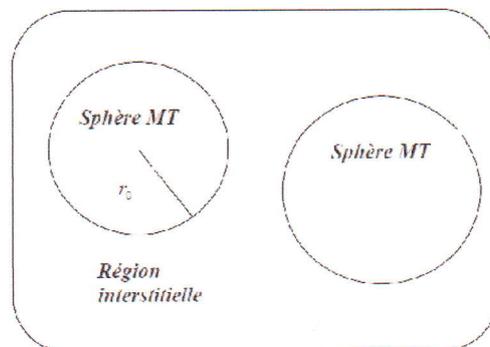


Figure II-1 : potentiel « Muffin-Tin » (MT)

$$\Phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} , & r \leq r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) , & r > r_0 \end{cases} \quad (2.1)$$

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G : Coefficients de développement.

U_l : La solution régulière de l'équation suivant [3]:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (2.2)$$

Où E_l : paramètre d'énergie.

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

Les fonctions radiales définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [4]. Comme le montre l'équation suivante :

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (2.3)$$

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

Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que E_1 est égale à la valeur propre E .

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

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [3], nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(r)} \sum_G C_G j_l(|K + G|r_0) Y_{lm}^*(K + G) \quad (2.4)$$

j_l : la fonction de Bessel, où l'origine est prise au centre de la sphère et r est son rayon, ainsi les A_{lm} sont complètement déterminées par les coefficients des ondes planes. Les paramètres d'énergie E_l sont des coefficients variationnels dans la méthode (APW). Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales. Pour l'énergie E_l , les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l égale à la bande d'énergie indiquée par G . ceci signifie que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction $U_l(r)$ qui apparaît dans l'équation (2.4) est dépendante de E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonction radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modification ont été apportées sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [5], ainsi que celui de Koelling et Abrman [6]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r_1)$ de leurs dérivées $U'(r)$ par rapport à l'énergie.

II.3-La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère de Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et des harmoniques sphériques dans les sphères.

II.3.1-Les bases de (FP-LAPW)

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r_1) Y_{lm}^*(r)$ et leur dérivés $U'(r_1) Y_{lm}^*(r)$ par rapport à l'énergie.

La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du Cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments en particulier : métal alcalin, les terres rares, récemment les métaux de transitions et les actinides. Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}^*(r)$ et $U'(r)Y_{lm}^*(r)$ et sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne possèderaient pas le même l .

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

Ces derniers sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère I de l'état de cœur.

Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égal à l'énergie de l'état du cœur.

II.5-Construction des fonctions radiales :

Dans la méthode (FP-LAPW) les fonctions de bases sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition que les fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}^*(r)$ et leurs dérivées $U'(r)Y_{lm}^*(r)$ sont continuées à la limite de la sphère, et dans la région interstitielle sont des ondes planes.

Ainsi, la construction des fonctions de base consiste à déterminer :

- 1-Les fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}^*(r)$ et leurs dérivées $U'(r)Y_{lm}^*(r)$.
- 2-Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfient aux conditions aux limites. La condition aux limites permet de déterminer les moments angulaires de coupure l_{max} de la représentation des sphères dans les termes du coefficient des ondes planes, G_{max} ceci peut être réalisé en notant que l_{max} permet une représentation des fonctions avec un nœud maximum de $2l_{max}$ le long du grand cercle autour de la sphère.

En réalisant ceci, on suggère un critère $R_\alpha G_{max} = l_{max}$ qui est très bien suivi en pratique.

II.5.1-Les fonctions radiales non relativistes :

Dans le cas non relativistes, les fonctions radiales U_l sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (2.8)$$

Où $V(r)$: est la composante sphérique d potentiel dans la sphère MT.

La dérivée par rapport à l'énergie $U'_l(r)$ est

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U'_l(r) = r U_l(r) \quad (2.9)$$

L'orthogonalisation de $U'_l(r)$ et de $U_l(r)$ est donné :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (2.10)$$

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

$$\|U'_l\| \cdot |E_{l-E}| \leq 1 \quad (2.11)$$

Où E_l est le paramètre d'énergie et E l'énergie des bandes.

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

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

Dans la suit, on va exposer les deux premières méthodes, la troisième option a été appliquée par Goedeker [7].

II.5.2-Les fonctions radiales relativistes

Dans le cas des éléments lourds qui ont un nombre atomique élevé, on tient compte de l'effet relativiste.

Les effets relativistes concernent seulement les fonctions radiales dans les sphères MT. Pour introduire cet effet, il faut remplacer les équations (2.8) et (2.9) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans le but de résoudre ces équations, Koelling et Harman [8] trouvaient une technique qui néglige l'effet spin-orbit Roskey [9], Wood et Boring[10], Tekeda [11], Macdonald et Al[12].

Les solutions de l'équation de Dirac sont :

$$\Psi_{kv} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{kv} \\ -i f_k \sigma_r \chi_{kv} \end{bmatrix} \quad (2.12)$$

K : le nombre quantique relativiste.

χ_{kv} : est le spin-orbit à deux composants et les coordonnées radiales a été supprimé.

Koelling et Harmon [13] utilisent une nouvelle fonction :

$$\Phi_k = \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (2.13)$$

$$M = m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad (2.14)$$

g' : est la dérivée radiale de g

m : est la masse

C : est la vitesse de la lumière dans le vide

La solution en fonction des nombres quantiques habituelle l_m [3] s'écrit comme suit :

$$\Phi_{lms} = \left[\frac{g_l Y_{lm} \chi_s}{2Mc} \sigma_r \left(-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \right) Y_{lm} \chi_s \right] \quad (2.15)$$

Où χ_s : est le spinor non relativiste.

Définissant est p_l r g_l et $Q_l = rC\Phi_l$ l'équation séculaire relativiste devient

$$P'_l = 2MQ + \frac{1}{2} P_l \quad (2.16)$$

$$Q'_l = -\frac{1}{2} Q + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (2.17)$$

Cette dernière équation peut être résolue numériquement comme dans le cas de l'équation de Schrödinger non relativiste en utilisant la méthode prédicateur-correcteur par exemple, en donnant les conditions aux limites.

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{C} = C \frac{1}{2Z/C} \left[l(l+1) + 1 - (2Z/C)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \quad (2.18)$$

Le terme spin-orbite peut être inclus en additionnant le terme $-\left(\frac{V'}{4M^2C^2}\right)(k+1) p$ (au membre droit de l'équation (2.14)). La dérivée par rapport à l'énergie est similaire au cas non relativiste.

$$P'_l = 2(M'Q_l + MQ'_l) + \frac{1}{r} P'_l \quad (2.19)$$

$$Q'_l = -\frac{1}{r} Q'_l \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P'_l - \left[\frac{l(l+1)M'}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (2.20)$$

Les composantes g_l et f_l peuvent être déterminées en utilisant les définitions P_l et Q_l et Φ_l

Les deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou l'évaluation des éléments de matrice (pour les composantes non sphériques de

l'Hamiltonien, par exemple). Ainsi U_l^2 la quantité est remplacée dans l'équation (2.10) de normalisation par le terme $g^2 + f^2$.

II.6-Résolution de l'équation de Poisson :

Dans l'équation de Kohn et Sham. Le potentiel utilisé contient le potentiel d'échange-corrélation et le potentiel de coulomb (une somme du potentiel de Hartree et le potentiel nucléaire).

A l'aide de l'équation de Poisson. On peut déterminer le potentiel coulombien

$$\text{On a: } \nabla^2 V_c(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (1.21)$$

On peut résoudre cette équation dans le réseau réciproque. Pour faire cela Hamann [14] et Weinert [15] ont proposé une méthode de résolution dite « pseudo-charge », elle est essentiellement basée sur les deux observations suivantes.

- 1- La densité de charge est continuée et varié lentement dans les régions interstitielles. Par contre, elle varié rapidement dans la région de cœur.
- 2- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle ne dépend pas seulement des charges dans cette région, mais aussi, des charges dans la région de cœur.

La densité de charge est décrite par une série de Fourier dans la région interstitielle comme suit :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_G \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (2.22)$$

Le développement de la fonction J_e de Bessel permet de calculer les ondes planes $e^{i\vec{G}\vec{r}}$

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(\vec{G}\vec{r}) d\vec{r} = \begin{cases} R^{l+3} \frac{J_l(\vec{G}\vec{r})}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{1.0} & G = 0 \end{cases} \quad (2.23)$$

$$e^{i\vec{G}\vec{r}} = 4\pi e^{i\vec{G}\vec{r}_\alpha} \sum_{lm} i^l J_l(|\vec{G}||\vec{r} - \vec{r}_\alpha|) Y_{lm}^*(\vec{G}) Y_{lm}(\vec{r} - \vec{r}_\alpha) \quad (2.24)$$

Où r : est la coordonnée radiale.

\vec{r}_α : est la position de la sphère α

Le potentiel coulombien devient :

$$V_c(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \quad (2.25)$$

Références du chapitre II

- [1] J.C Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [2] David j. Singh, plane waves, pseudopotentials and the LAPW Method, Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London
- [3] Ilasticand Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, univesité de Tlemcen. (2004).
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [5] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [6] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [7] S. Goedecker, Phys. Rev. B 47, 9881 (1993).
- [8] D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C 10, 3107 (1977).
- [9] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, J. Phys. B 9, 2971 (1976).
- [10] J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B18, 2701 (1978).
- [11] T. Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979).
- [12] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C 13, 2675, (1980).
- [13] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [14] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).
- [15] M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981)
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria), 2001.

III-1 Détails de calcul :

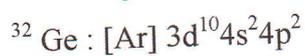
Les calculs que nous avons effectués sont de type ab-initio, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1]. Les fonctions d'onde sont développées sur une base d'ondes planes adaptée de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [3,4] implémentée dans le code Wien2k. Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé GGA, paramétrisée par Perdew, Berke et Erenzehof [2].

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales et électroniques de deux éléments de la colonne IV (Ge,Si) du tableau périodique, dopés par un élément de transition (Mn) de concentration suffisamment faible.

III-2 Les propriétés du germanium et du silicium pur:

Le Germanium, comme le silicium, cristallise dans la structure diamant, dont le réseau est cubique à face centrée (cfc) (Figure III.1). La base primitive de la structure diamant possède deux atomes identiques de coordonnées (0, 0, 0) et (1/4,1/4,1/4) liés à chaque point du réseau cfc. Parce que la maille conventionnelle du réseau cfc contient 4 points de réseau, il suit que la maille conventionnelle de la structure diamant contient 2×4 atomes = 8 atomes. Il n'y a aucune manière de choisir une cellule unitaire telle que la base du diamant contienne seulement un seul atome. Les liaisons tétraédriques caractérisent la structure diamant. Chaque atome possède 4 proches voisins, et 12 seconds proches voisins.

La configuration électronique de germanium et de silicium est comme suit :



La figure III-1 illustré la structure diamant de Ge et de Si

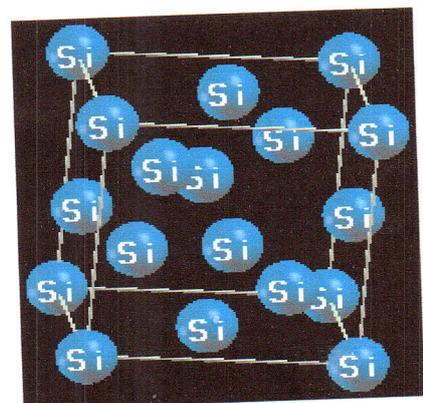
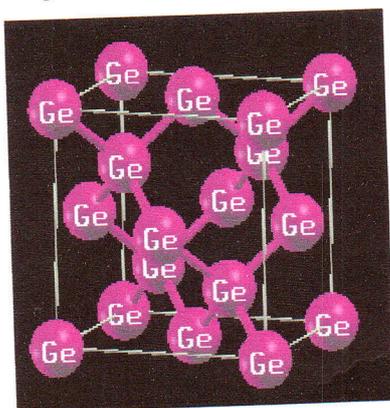


Figure III-1 : La structure cristalline du Ge, Si

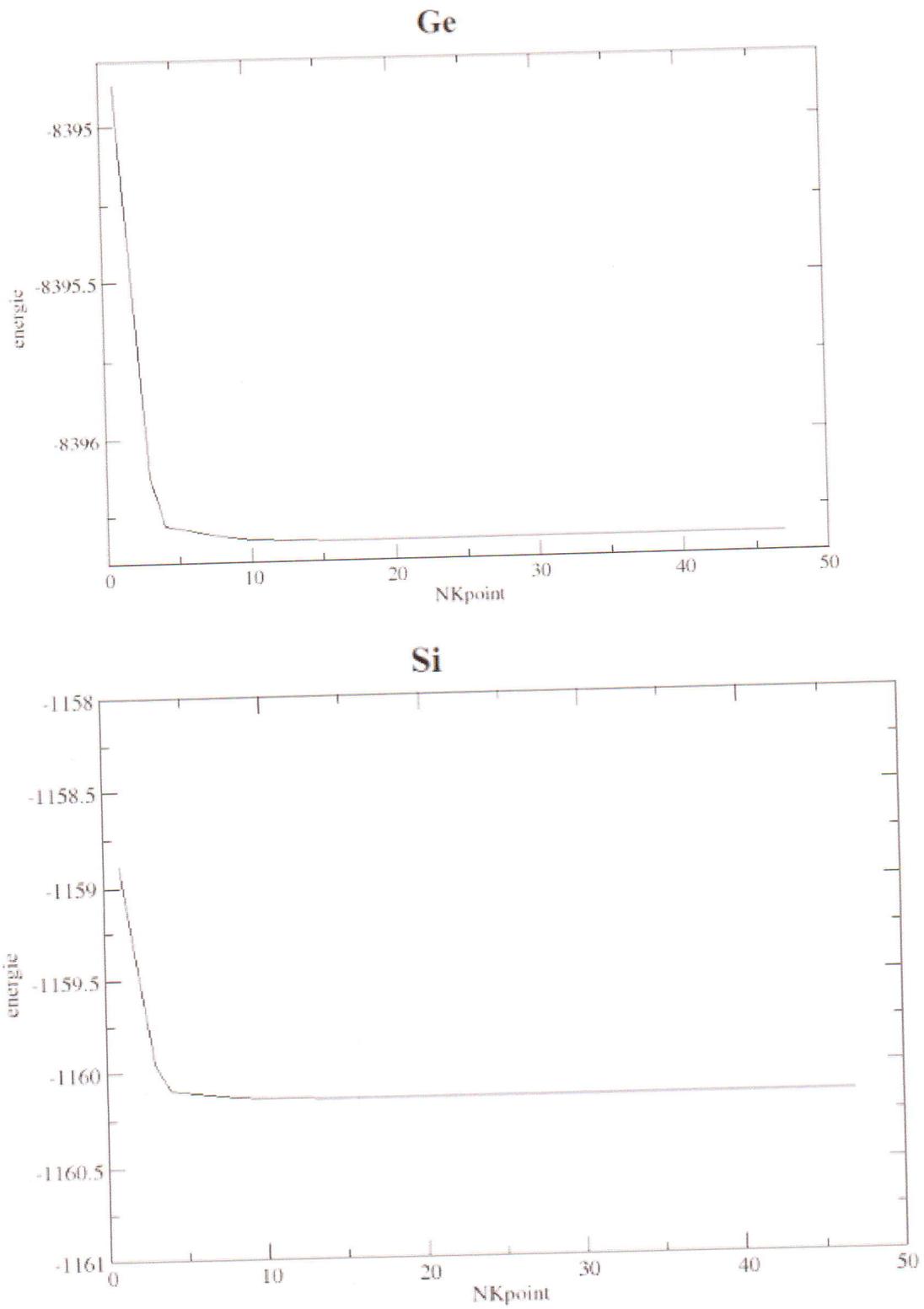


Figure. III.2- Influence du nombre de point K sur l'énergie totale du Ge, Si

Après la détermination du nombre de points k , on fixe cette dernière à la valeur de 512 pour Ge (300 pour Si) et on varie RK_{max} de 4 à 10 par pas de 0.5. Pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace les courbes de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs de RK_{max} . Les résultats obtenus sont illustrés par la courbe III-3. Cette courbe nous montre que l'énergie totale converge dans les limites de 9 pour les deux matériaux.

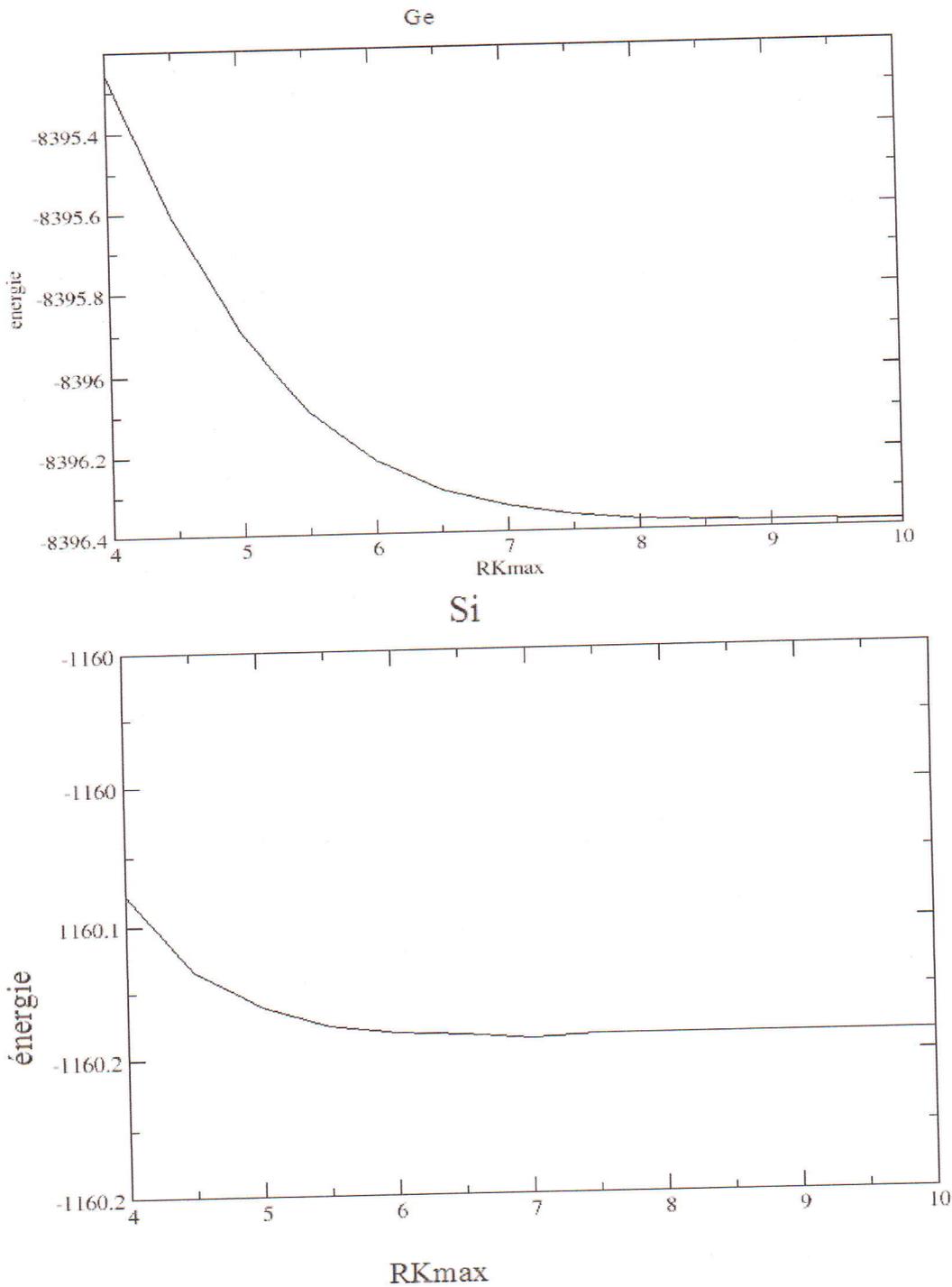


Figure. III-3 la variation de l'énergie totale en fonction de RK_{max} de Ge, Si

Les paramètres utilisés pour le calcul de propriété sont donnés dans le tableau suivant :

Matériau	Structure	R_{MT}	k-points	RK_{max}
Ge	diamant	2	512	9
Si	diamant	2	300	9

Tableau III-1 : Paramètres constitutifs utilisés par la méthode FP-LAPW pour Ge et Si purs

III-4- Propriétés structurales

Dans nos calculs, l'optimisation de Ge et Si est effectuée en calculant l'énergie totale en fonction du volume V , donc on varie le volume afin d'obtenir une courbe $E = f(v)$. Pour déterminer le paramètre de réseau à l'équilibre et les valeurs du module de compression et de sa dérivée par rapport à la pression, on ajuste la courbe de l'énergie totale en fonction du volume à l'équation de Murnaghan [5], donnée par :

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

Où $E(V)$ représente l'énergie de l'état fondamental avec un volume de cellule V , V_0 est le volume de la cellule unité à une pression nulle. Le volume V_0 et l'énergie E_0 sont donnés par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$ et le module de compressibilité B_0 est déterminé par la courbure à V_0 .

La mesure du module de compression nous permet de connaître la rigidité du cristal, c'est-à-dire l'énergie requise pour produire une déformation du cristal ; plus ce module est grand, plus ce cristal est rigide. Le module de compression B est déterminé par:

$$B = V \frac{d^2 E_r}{dV^2}$$

Dans la figure III-4 on présente la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Ge et Si dans leur structure diamant.

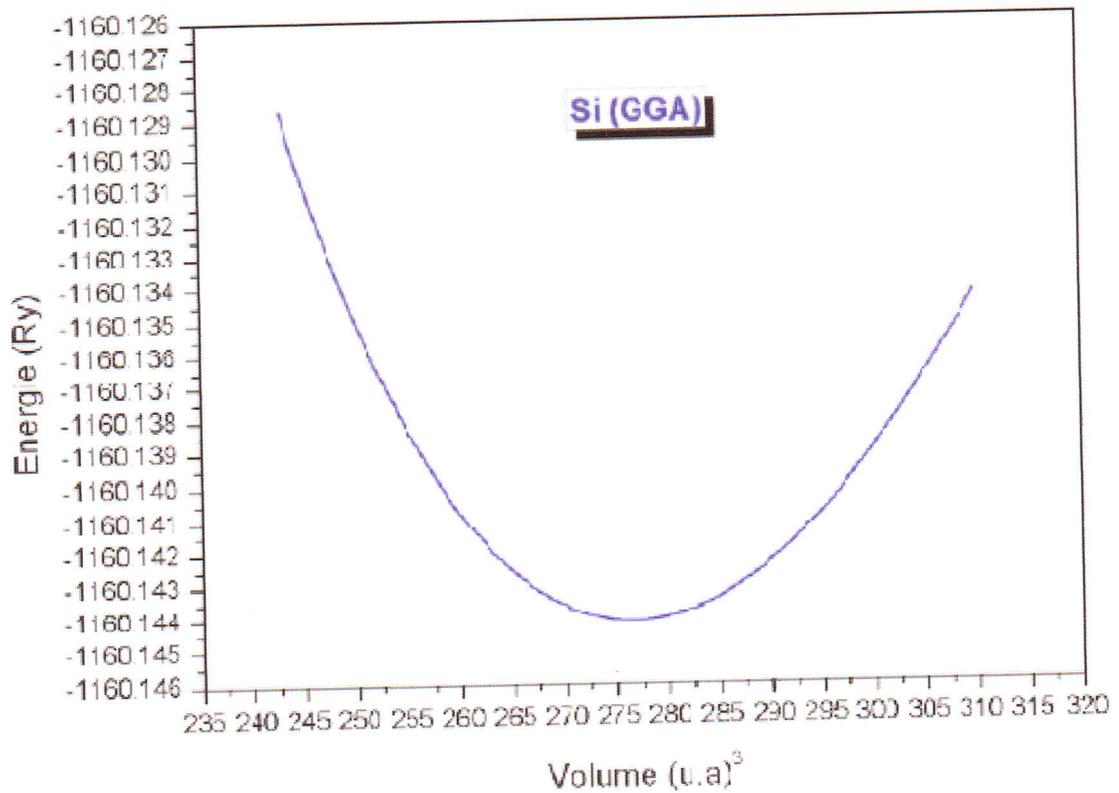
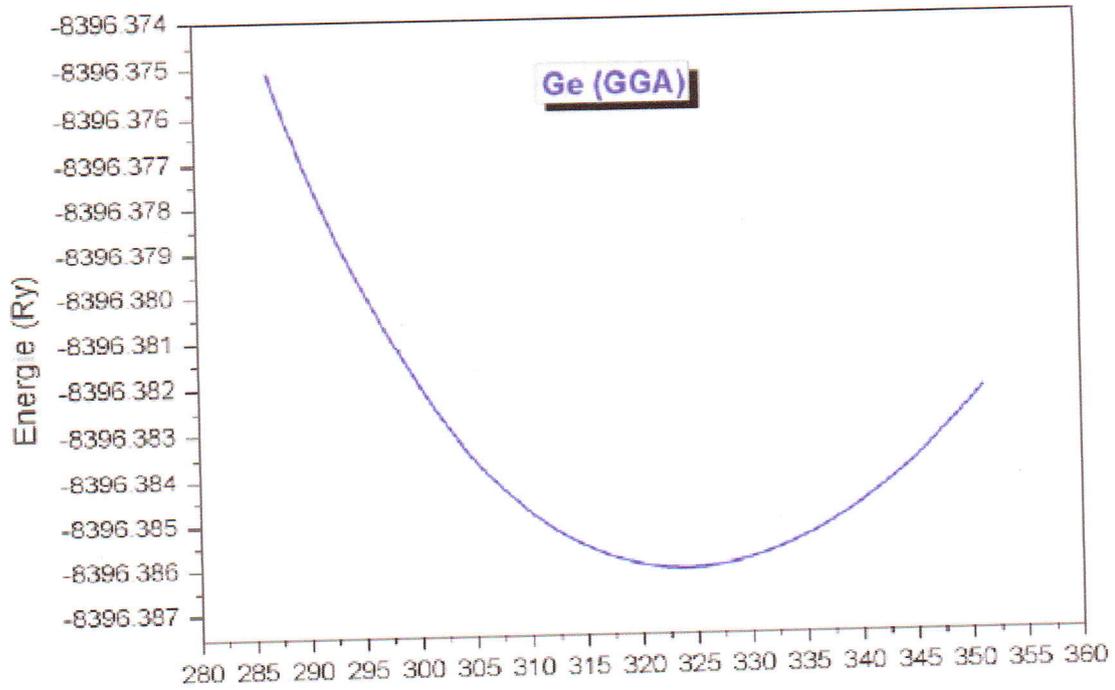


Figure. III-4 la variation de l'énergie totale en fonction de volume de Ge et Si

Le tableau III.2 regroupe les résultats obtenus tels que la valeur du paramètre de réseau, les valeurs du module de compressibilité et sa dérivée, comparées aux valeurs expérimentales et théoriques.

Composé	Notre calcul	Expérimentale	Autre calculs
<i>Ge</i>			
$\alpha(\text{Å})$	5.76	5.66 ^[d]	5.79 ^[b] ; 5.76 ^[c]
B(GPa)	58.72	77 (77.2) ^[d]	57.1 ^[b] ; 81.06 ^[c]
B'	4.83	4.56 ^[d]	4.76 ^[c]
<i>Si</i>			
$\alpha(\text{Å})$	5.47	5.43 ^[d]	5.47 ^[a]
B(GPa)	88.26	97.82 (98) ^[d]	87.8 ^[a]
B'	4.15	4.09 ^[d]	4.25 ^[a]

Tableau III-2: les propriétés structurales de Ge et Si. Paramètres du réseau $\alpha(\text{Å})$, le module de compression B(GPa) et la dérivée B'

^aRéf [6], ^bRéf [7], ^cRéf [8], ^dRéf [9]

Par comparaison avec les résultats expérimentaux, nous notons que notre calcul surestime légèrement les constantes de réseau d'environ 0,1% pour Ge et 0.04 % pour Si ; par contre il reste en accord avec les résultats théoriques de GGA.

III-5 Propriétés électroniques

III-5-1 Structure de bandes d'énergie :

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les lignes de plus haute symétrie dans la première zone de Brillouin sont traitées :

$$W = \frac{2\pi}{a}(0, \frac{1}{2}, 1), \quad L = \frac{2\pi}{a}(1, 1, 1), \quad \Gamma = \frac{2\pi}{a}(0, 0, 0), \quad X = \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0), \quad K = \frac{2\pi}{a}(1, \frac{1}{2}, 0)$$

Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci sont respectivement séparées par une bande interdite ou gap.

On a utilisé les paramètres structuraux optimisés pour effectuer les calculs.
 Les structures de bandes calculées sont données par la figure III-5.

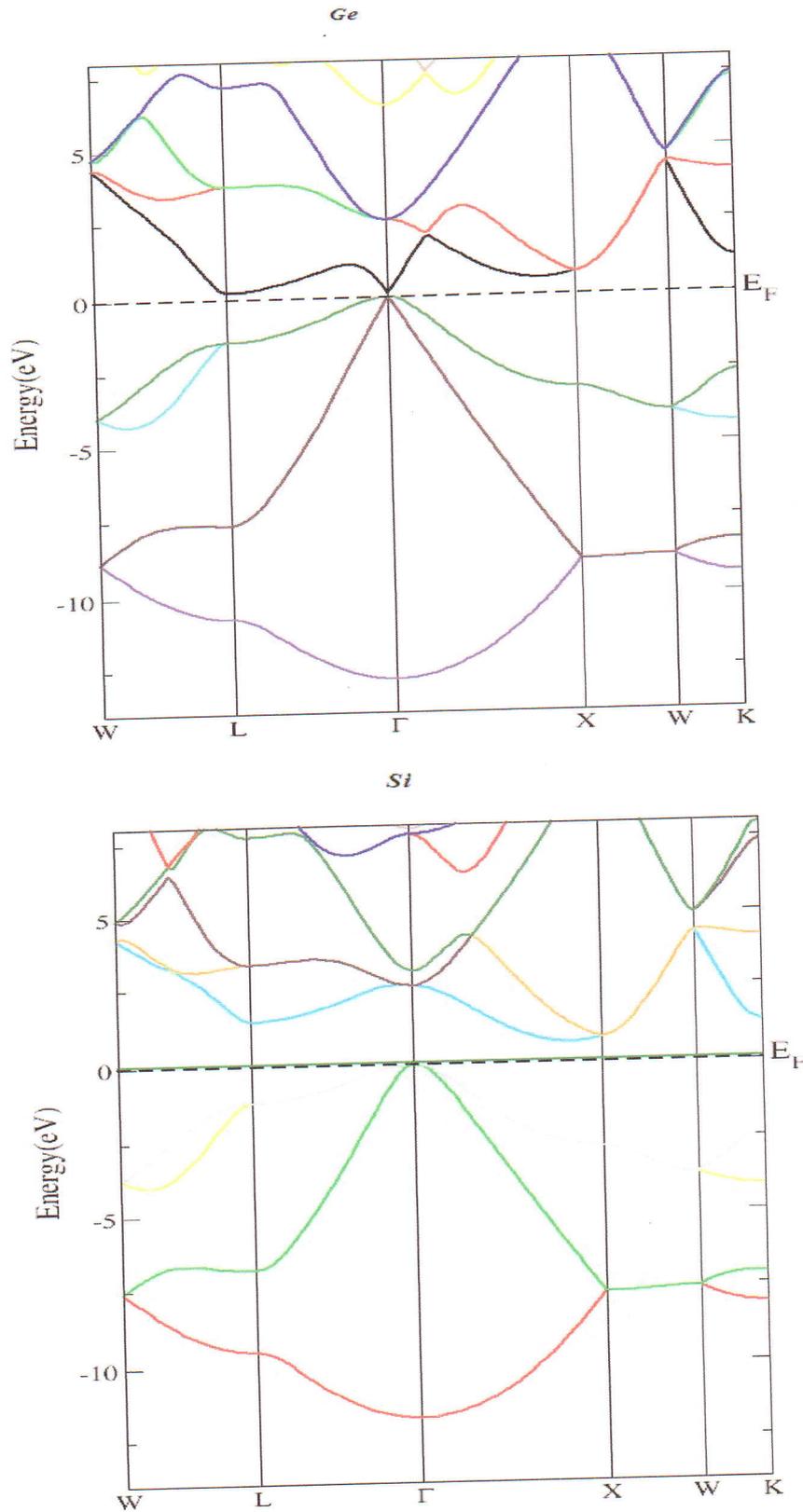


Figure. III-5 La structure de bandes de Ge et Si dans la phase diamant

D'après cette courbe on observe que le maximum de la bande de valence est situé au même point Γ pour les deux semi conducteurs Ge et Si, par contre le minimum de la bande de conduction est situé aux points L et X, respectivement pour Ge et Si ; ce qui donne un gap indirect pour les deux matériaux.

Nous remarquons aussi que les bandes de valence présentent moins de dispersion que les bandes de conduction, ceci est dû au fait que les électrons dans les bandes de conduction sont plus libres donc moins localisés.

Nos résultats sont comparés aux données expérimentales et théoriques disponibles dans le tableau III-3

Composé		Notre travail	Expt	Autres calculs
Ge	$\Gamma \rightarrow L$	0.24	0.56 ^[d]	0.74 ^[e]
Si	$\Gamma \rightarrow X$	0.88	1.1 ^[d]	1.166 ^[e]

Tableau III-3: le gap énergétique de Ge et Si dans la phase diamant.

^e Réf [11]

Les valeurs que nous avons trouvées pour les gaps d'énergie sont sous-estimées par rapport à celles trouvées expérimentalement. Ceci ne doit pas être une surprise, parce que la GGA généralement sous-estime le gap d'énergie.

III-5-2 Les densités d'états (DOS) :

La densité d'états électronique est une grandeur essentielle pour calculer la distribution d'énergie d'électrons dans les bandes de valence et de conduction.

Pour déterminer la nature de la structure électronique de bandes, nous avons calculé la densité d'état (DOS) totale et partielle de Ge et Si.

Les figures suivantes illustrent les densités d'états totales et partielles de ces composés.

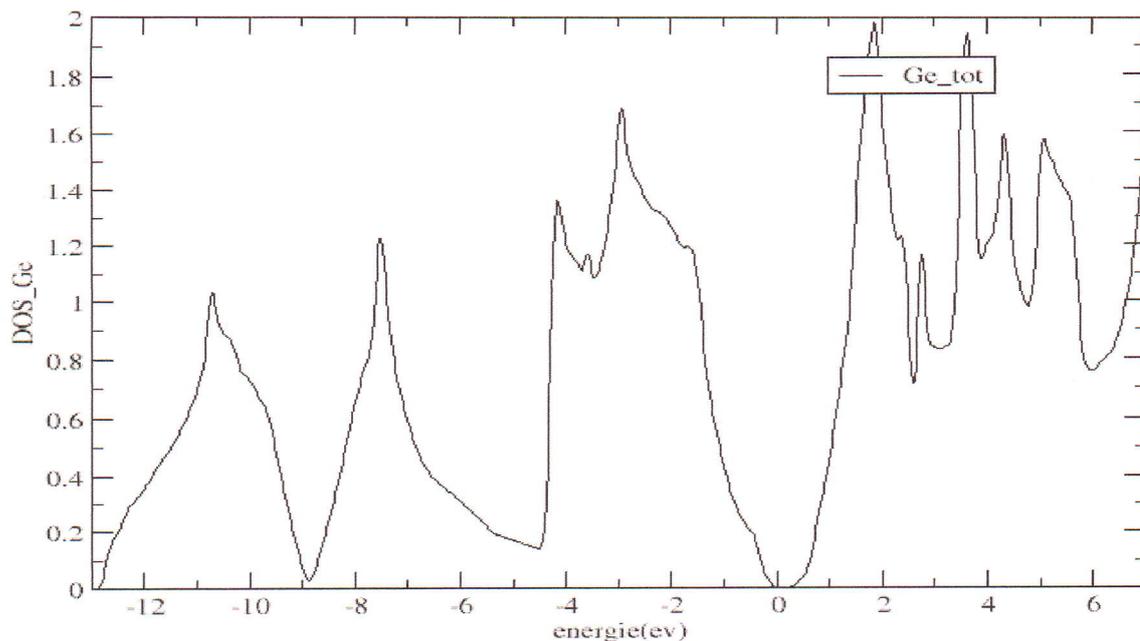


Figure. III-6 La densité d'état électronique totale de Ge pur

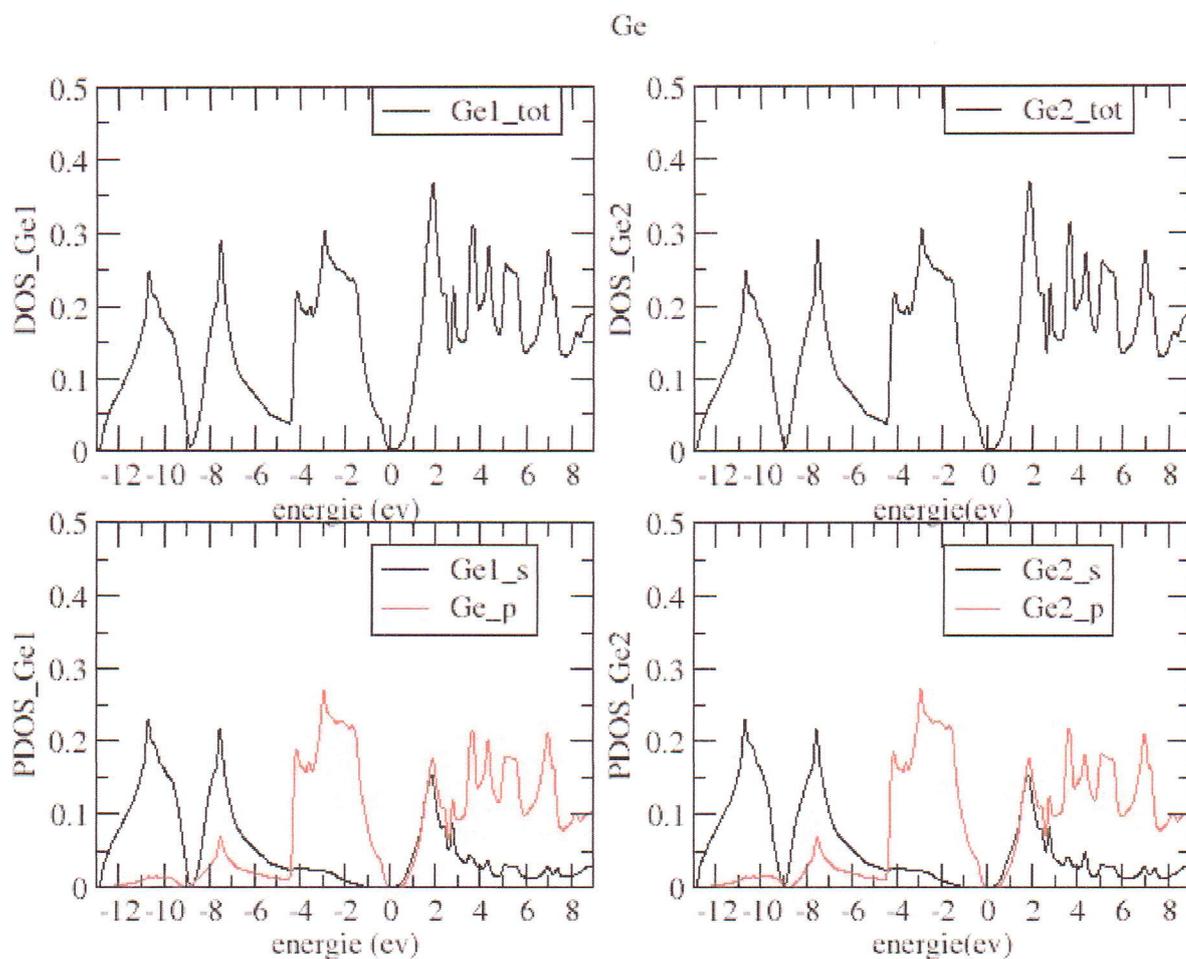


Figure. III-7 La densité d'états électronique Partielle de Ge pur

- **Pour Ge :**

Au dessous du niveau de Fermi on distingue deux régions :

*la région $[-12,-4]$ est principalement dominée par la contribution de l'état s

*la région $[-4,0]$ est dominée par les états p

Au dessus du niveau de Fermi les états p dominant avec une légère contribution de l'état s

- **Pour Si :**

Au dessous du niveau de Fermi On distingue deux régions :

*la région $[-7,-4]$ est dominée par la contribution de l'état s

*la région $[-4,0]$ est dominée par les états p

La bande de conduction est de même dominant par les états p avec une légère contribution des états s

III-6 Les propriétés de Ge et Si dopés par le Manganèse (Mn) :

Comme on l'a vu, les semi-conducteurs magnétiques dilués sont composés d'une part d'un semi-conducteur, et d'autre part d'un élément magnétique en faible quantité. L'élément magnétique dans notre travail est le manganèse. La raison en est simple : c'est le métal de transition qu'on peut considérer comme le plus magnétique. En effet, sa couche $3d$ étant à moitié pleine, l'atome isolé porte un moment magnétique de $5\mu_B$, le maximum possible pour les métaux de transition. De ce fort moment magnétique découlent des interactions d'échange fortes elles aussi, et une température de Curie élevée. La densité d'états électronique de Mn de la couche d est montrée dans la figure III-10 :

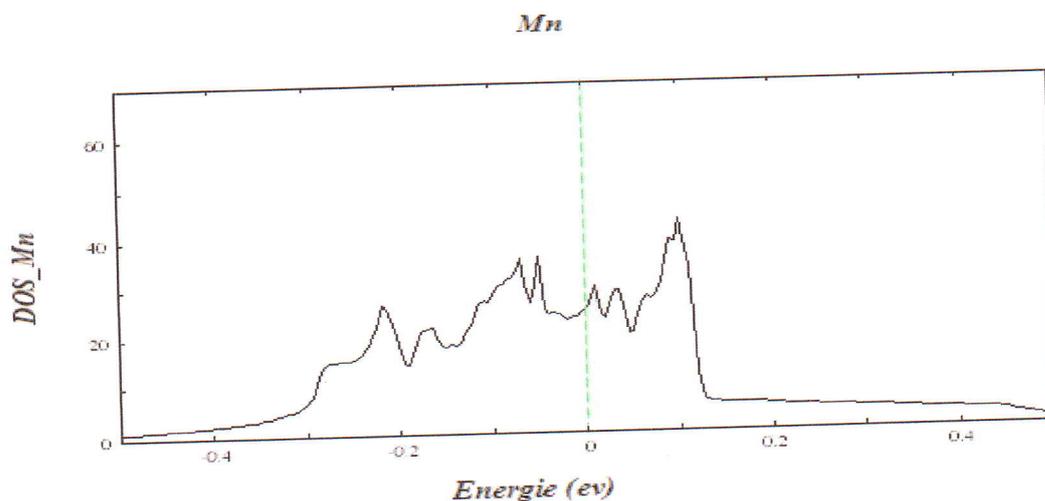


Figure III-10: densité d'états de Mn

Dans notre travail, on choisit la concentration de 12.5% (0.125) de Mn pour doper le Germanium et le Silicium. On utilise des super-cellules contenant 8 atomes (7 atomes de Ge ou Si et un seul atome de Mn). Cette opération consiste simplement à remplacer un atome de Germanium ou de Silicium par un atome de manganèse. Le Mn prend l'une des deux positions substitutionnelles $(0, 0, 0)$ ou $(1/4, 1/4, 1/4)$, comme le montre les figures III-11 et III-12, respectivement.

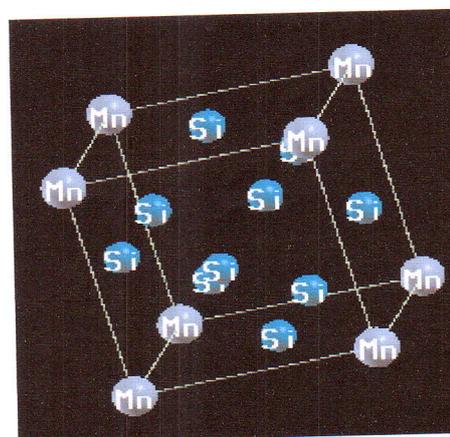
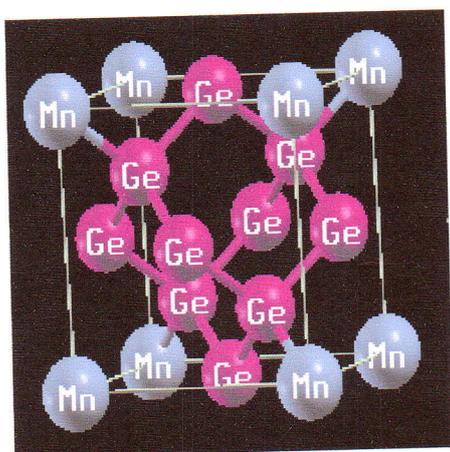


Figure III-11 La structure cristalline de Germanium et de silicium dopés :
le manganèse en position $(0, 0, 0)$

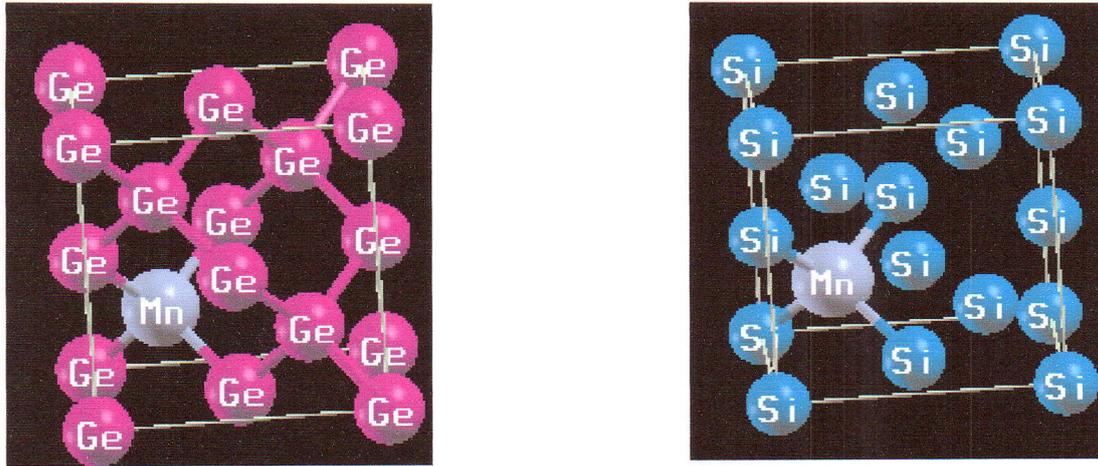


Figure III-12 : La structure cristalline de Germanium et de silicium dopés :
le manganèse en position $(0.25, 0.25, 0.25)$

II-7 Pour la position $(0, 0, 0)$:

III.7.1-Test de convergence :

Après dopage, on a procédé à des tests de convergence pour les composés GeMn et SiMn. La variation de l'énergie totale en fonction de point k et $R_{k_{max}}$ est illustrée sur les figures III-13 et III-14, respectivement.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau III-4

Matériau	Structure	R_{MT}	k-points	RK_{max}
GeMn	diamant	Ge = 2 Mn = 2	512	9
SiMn	diamant	Si = 2 Mn = 2	512	9

Tableau III-4 : Paramètres constitutifs utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LAPW pour la concentration de Mn de 12.5%

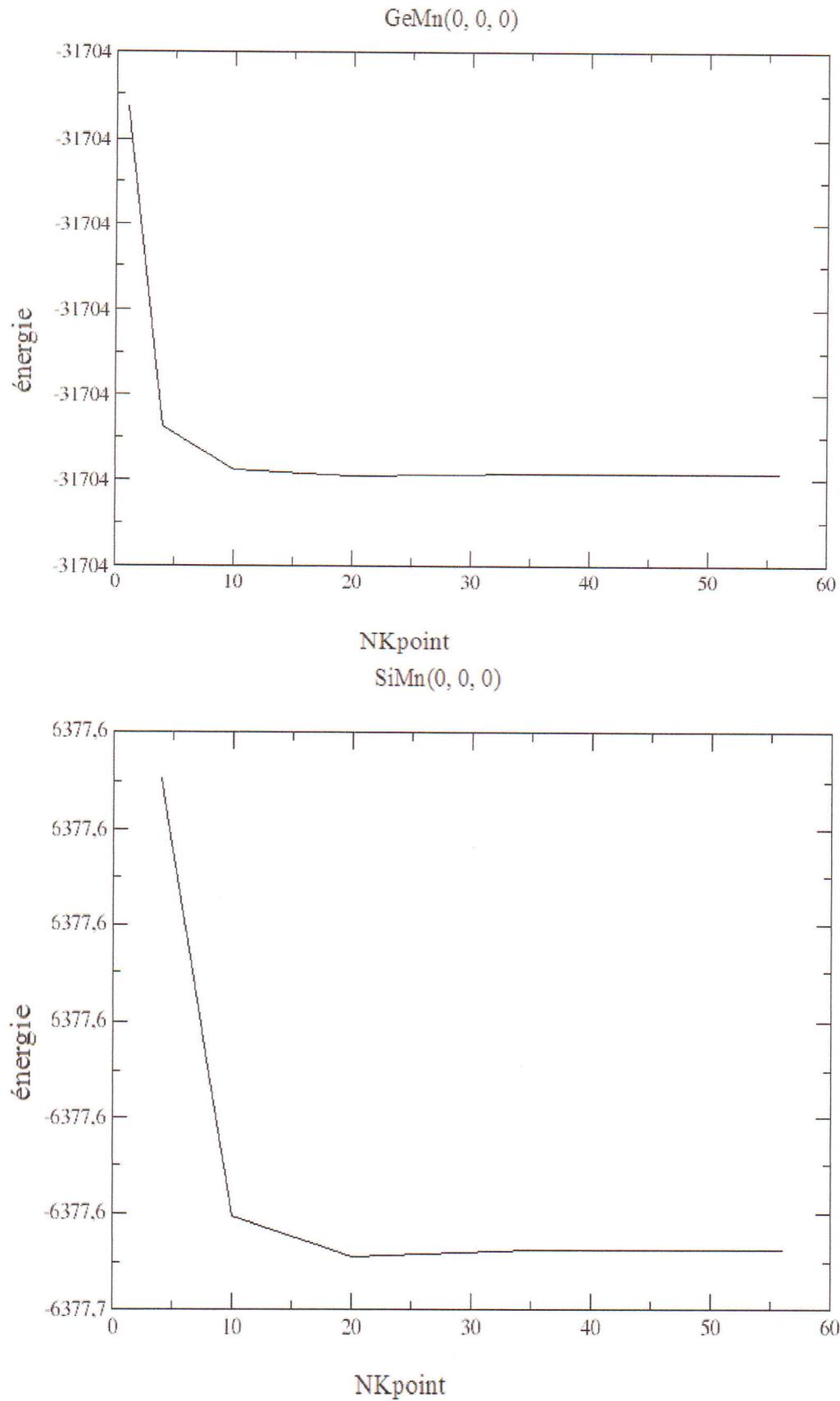


Figure III-13 la variation de l'énergie totale en fonction de point K de Ge et Si dopés avec 12.5% de Mn.

III.7-2. Propriétés structurales du GeMn et SiMn :

Dans le but de déterminer les propriétés structurales à l'équilibre des composés GeMn et SiMn on choisit un paramètre de réseau arbitraire et on effectue un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres de réseau au voisinage du paramètre choisi.

La figure III-15 montre la variation de l'énergie totale en fonction du volume.

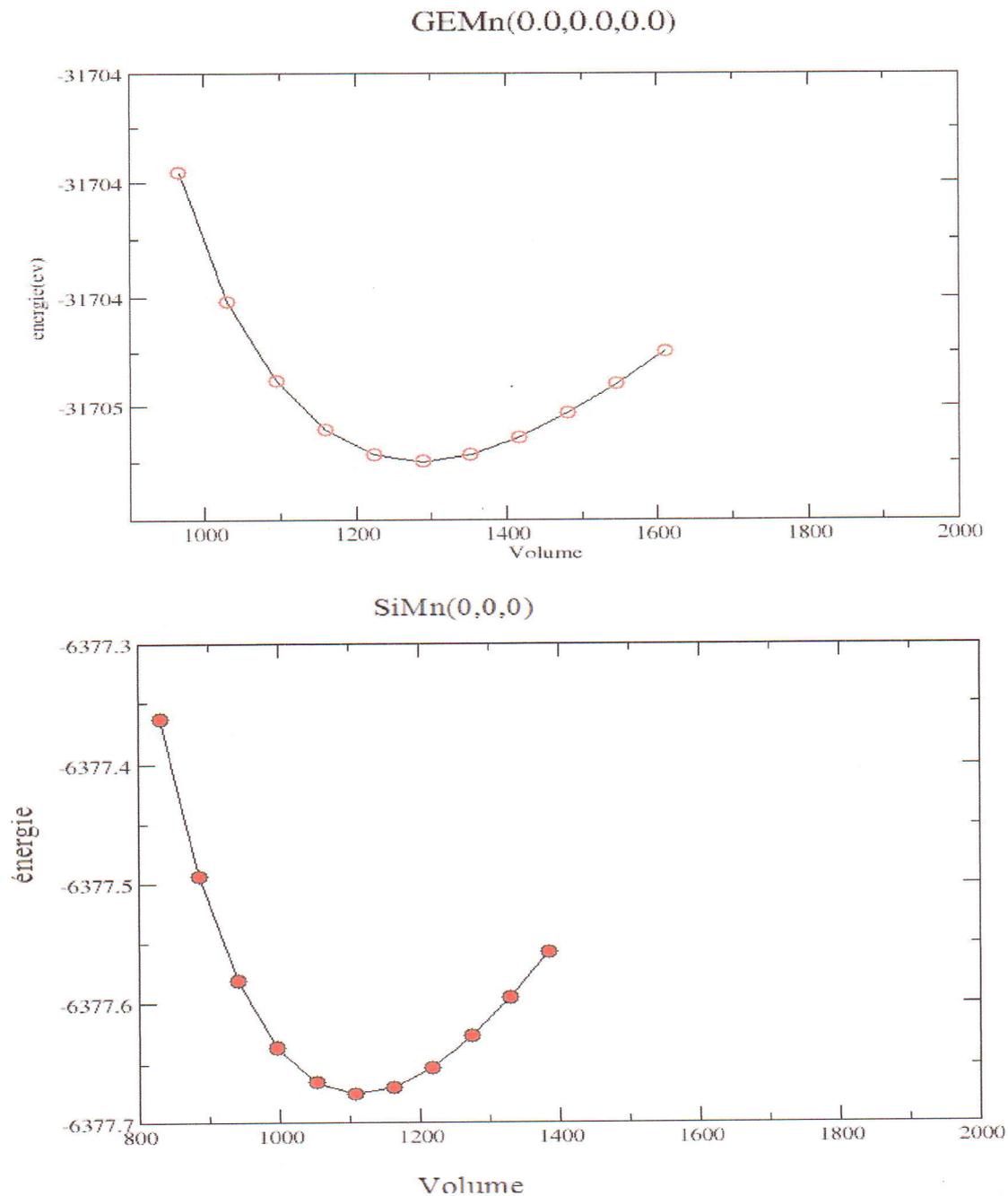


Figure III-15 : la variation de l'énergie totale en fonction de Volume de Ge, Si dopés avec 12.5% de Mn

Dans le tableau III.5 nous reportons les valeurs calculées de l'énergie minimale E_0 correspondant au volume V_0 qui donne le paramètre de réseau optimisé a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée première par rapport à la pression B'_0 .

	Composé	
	GeMn	SiMn
Energie (E_0)	-31704.549847	-6377.67537
Volume(V_0)	1285.8147	1114.5323
a_0 (Å)	9.13429	8.70922
B(GPa)	55.5609	77.0940
B'	4.7016	4.1815

Tableau III-5: les propriétés structurales de GeMn et SiMn : Paramètres du réseau d'équilibre a_0 (Å), le module de compression B(GPa) et la dérivée B'

Nos calculs montrent que les paramètres de réseau de GeMn et SiMn sont largement supérieurs à ceux de Ge et Si purs, par contre leurs modules de compressibilité ont légèrement.

III.7-3. Propriétés électroniques du GeMn, SiMn :

III-7-3-1-La structure de bande :

En utilisant le paramètre de réseau à l'équilibre, on a calculé les structures de bandes le long des lignes de plus haute symétrie pour les composés GeMn et SiMn.

La figure III-16 représente les résultats obtenus pour le spin majoritaire (up) et le spin minoritaire (dn).

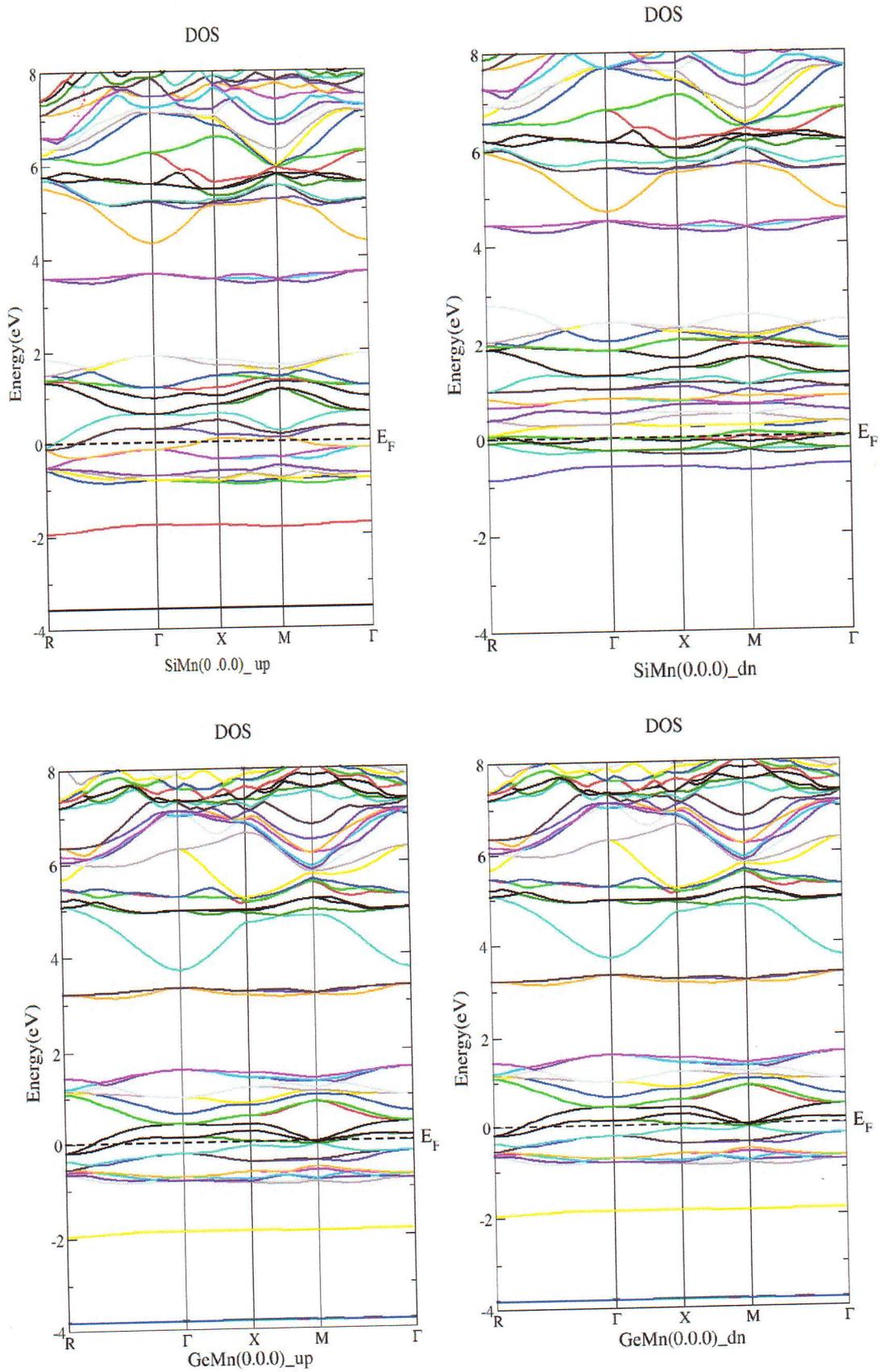


Figure III-16: la structure de bandes de Ge et Si dopés avec 12.5% de Mn

Je constate que la bande de conduction et la bande de valence sont en chevauchement, le niveau de Fermi est dans la zone de chevauchement ce qui indique que le germanium et le silicium dopés avec une concentration de 12.5% de manganèse sont des métaux.

III-7-3-2-Les densités d'états (DOS) :

Les densités d'états totale et partielle des composés étudiés ont été calculées en utilisant le paramètre du réseau optimisé. Les résultats obtenus pour les densités d'états de GeMn sont représentés sur les figures (III-17), (III-18), (III-19).

**spin up*

On distingue :

*la région [-3,-1.9] est principalement dominée par la contribution de l'état s de Mn

*la région [-1.9, 1.6] est dominée par la contribution des états p de Ge,

*la région [3.3, 4] est dominée par la contribution des états p de Mn et de Ge

*la région [4,10] est dominée par l'état p de Ge,

**spin down*

On distingue :

*la région [-3,3] est principalement dominée par la contribution de l'état s et d de Mn et l'état p de Ge,

*la région [3, 5] est dominée par la contribution des états p de Mn et de Ge

*la région [5,10] est dominée par la contribution des états p de Ge,

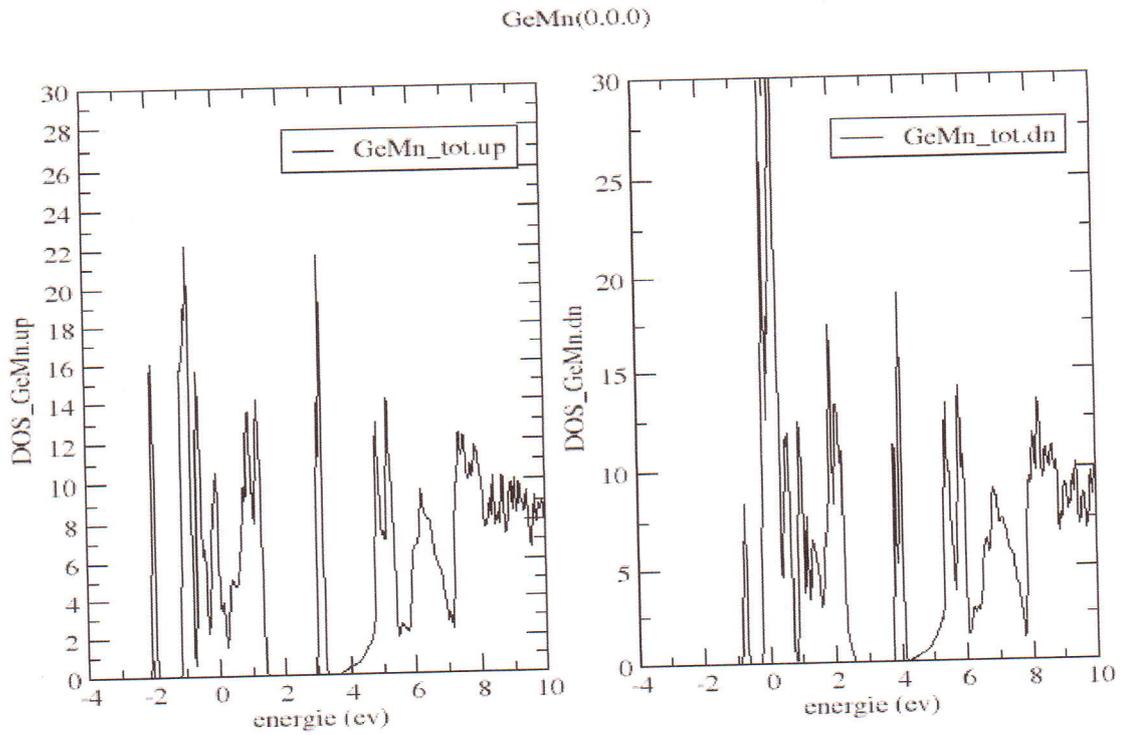


Figure III-17: densité d'états totale de GeMn : spin up et spin down

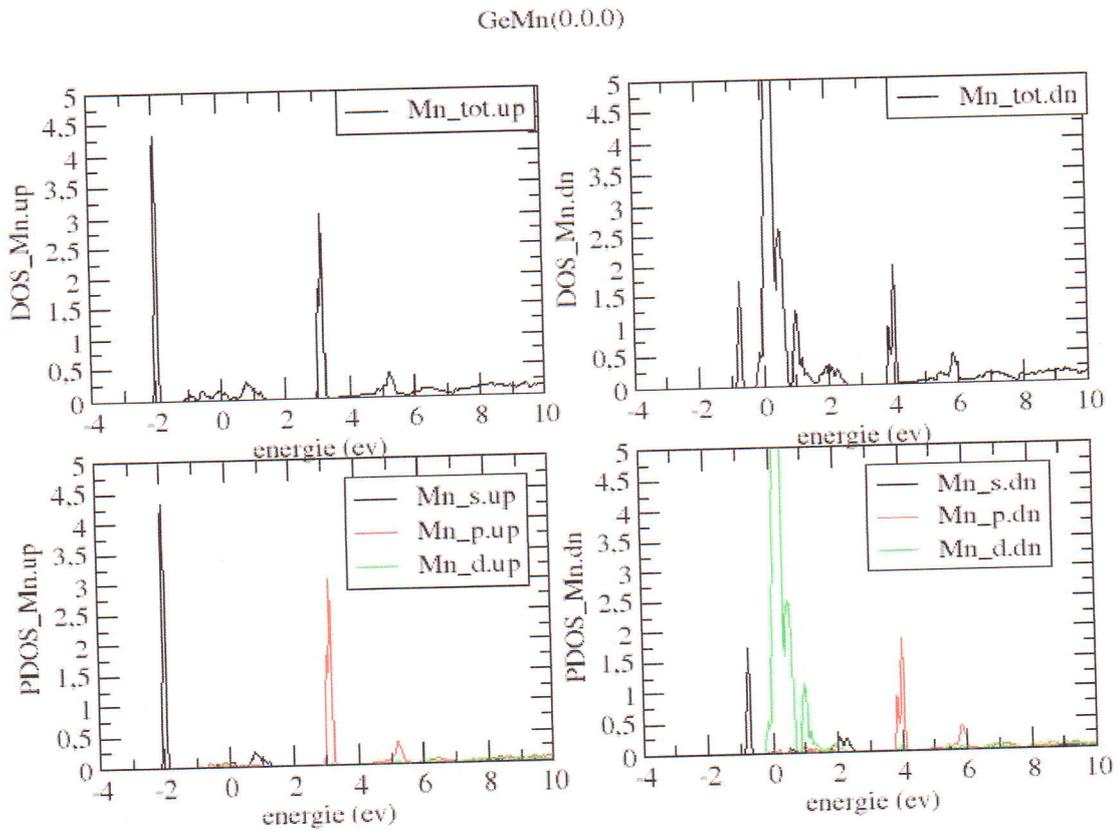


Figure III-18: densité d'états partielle de l'atome de Mn :

À gauche: spin up et à droite : spin down

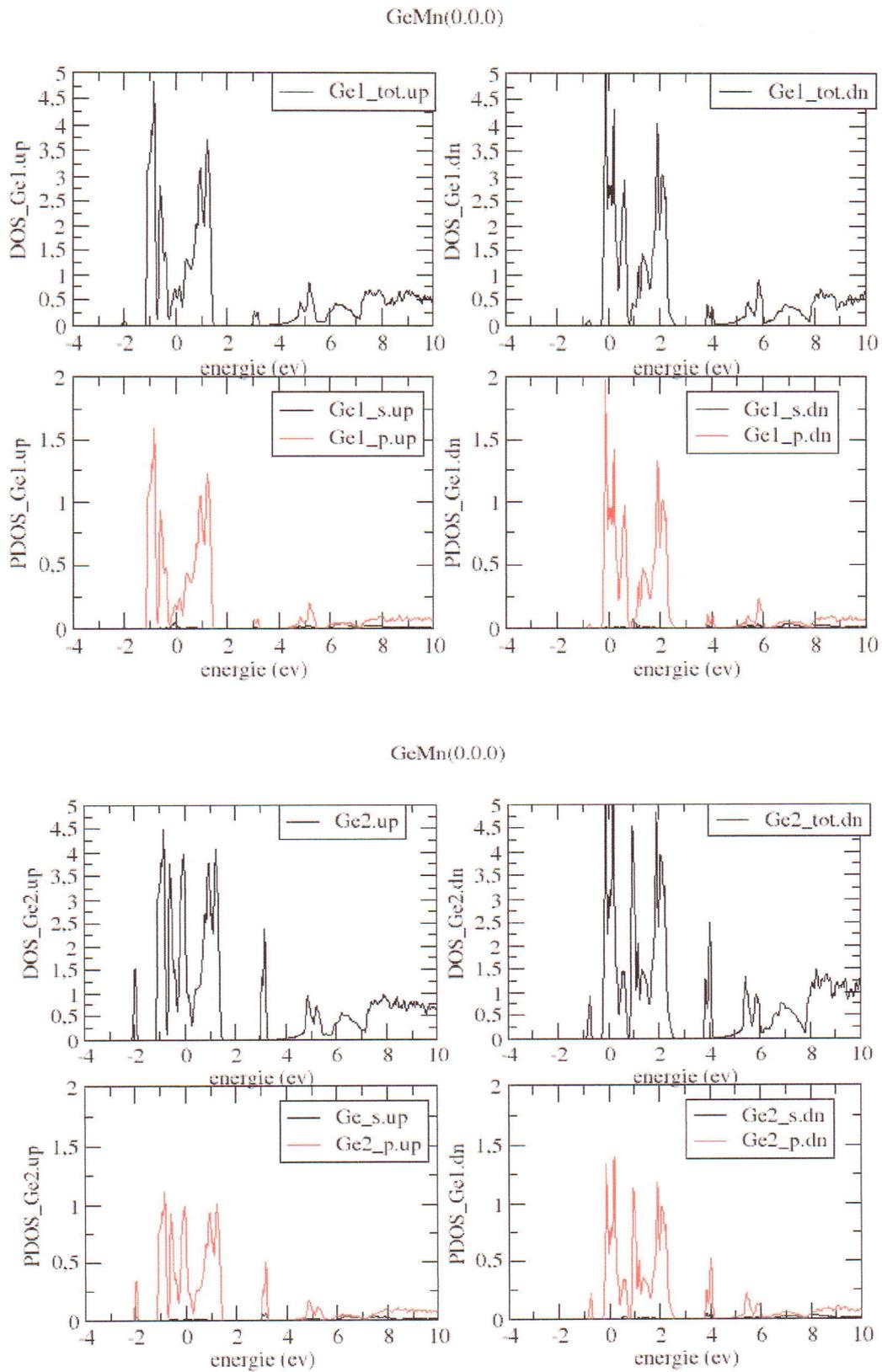


Figure III-19: densité d'états partielle de chaque atome Ge :

À gauche: spin up et à droite : spin down

Les résultats obtenus pour les densités d'états de SiMn sont représentés sur les figures (III-20), (III-21), (III-22).

**spin up*

On distingue :

*la région $[-3, -1.9]$ est principalement dominée par la contribution de l'état s de Mn

*la région $[-1.9, 1.6]$ est dominée par la contribution des états p de Si,

*la région $[3.8, 4]$ est dominée par la contribution des états p de Mn

*la région $[4, 10]$ est dominée par l'état p de Si,

**spin down*

On distingue :

*la région $[-3, 3]$ est principalement dominée par la contribution des états p de Mn et de Si.

*la région $[3, 5]$ est dominée par la contribution des états p de Mn

*la région $[5, 10]$ est dominée par la contribution des états p de Si,

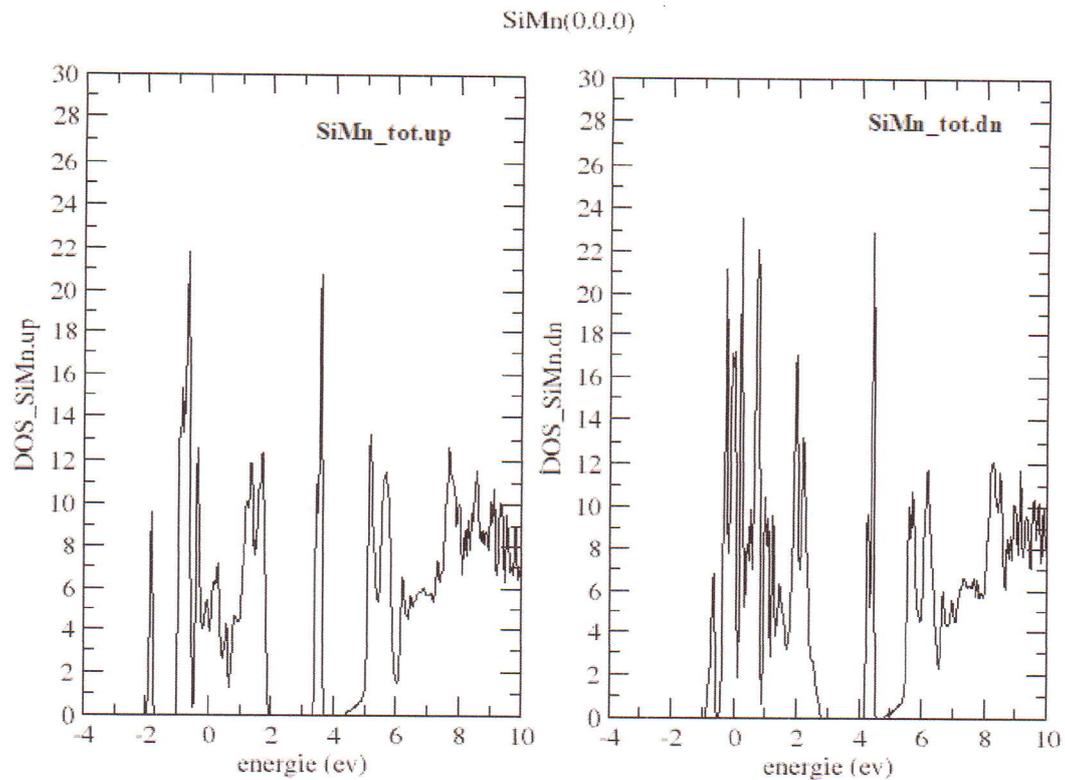


Figure III-20: densité d'états total de SiMn : spin up et spin down

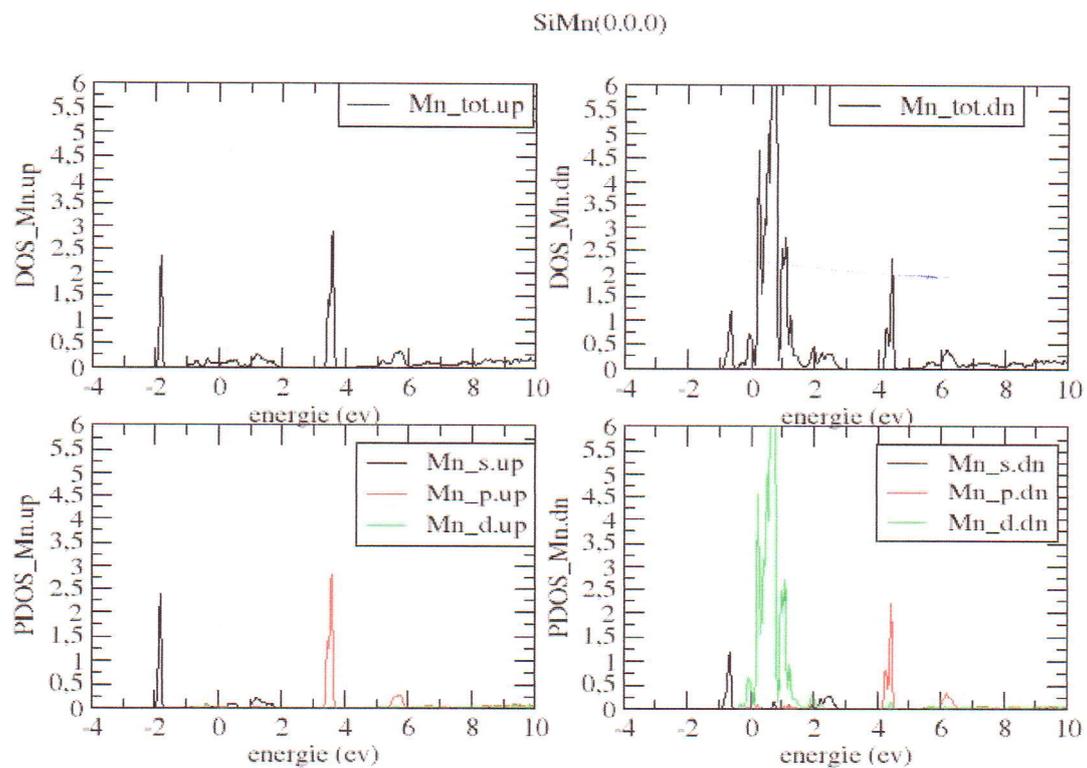


Figure III-21: densité d'états de l'atome de Mn dans le SiMn :

À gauche: spin up et à droite : spin down

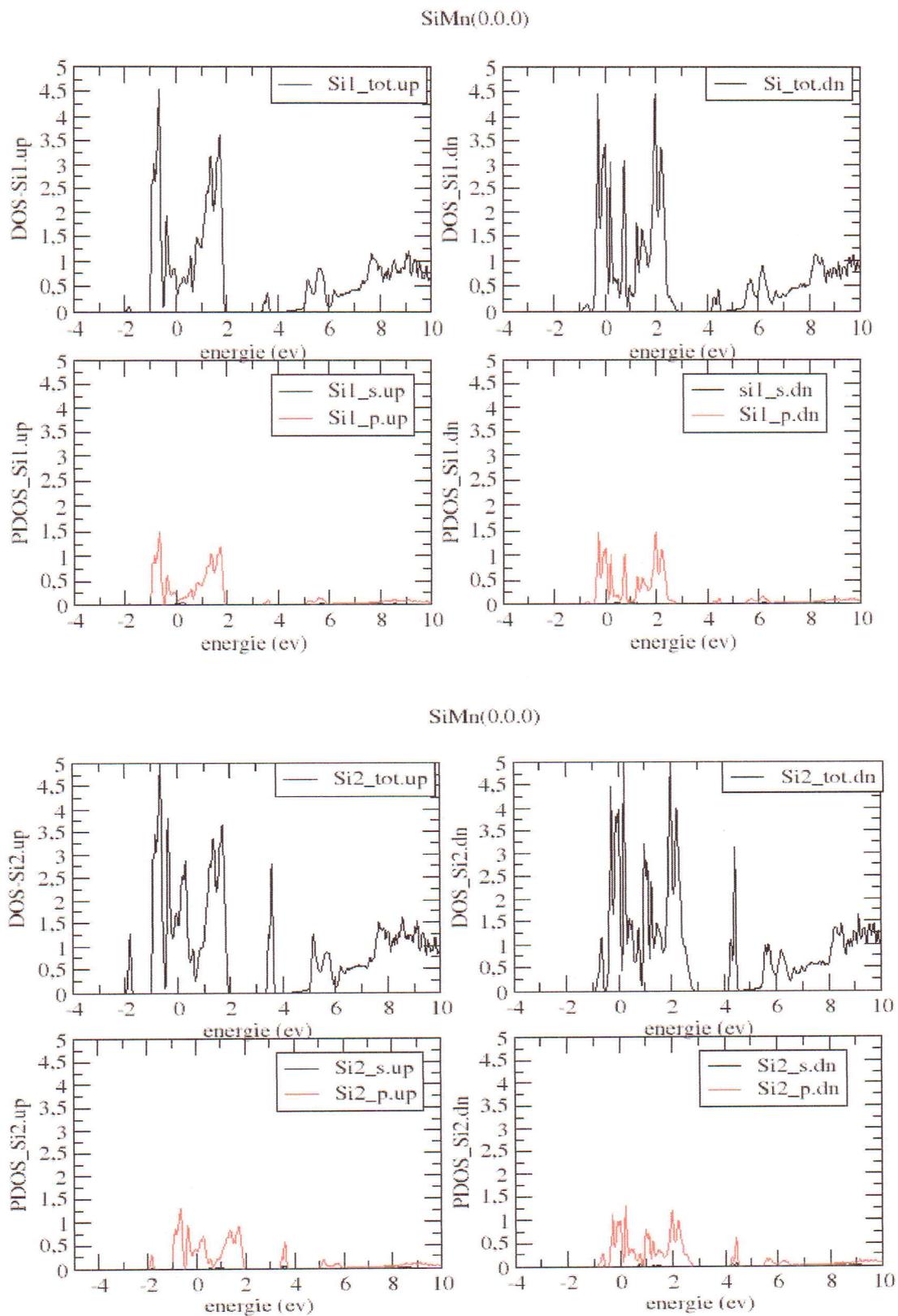


Figure III-22: densité d'états partielle de chaque atome Si :

À gauche: spin up et à droite : spin down

L'examinations des courbes de densité d'états montre la disparition du gap de Ge et Si en raison de l'influence de manganèse sur ces éléments, cela signifie qu'une grande quantité de manganèse est injectée dans ces semi-conducteurs, ce qui a conduit à la transformation de caractère métallique. Dans ce cas, nous devrions diminuer la quantité de manganèse pour obtenir le principe de semi conducteur magnétique dilué.

III-7-4. Moment magnétique :

Les moments magnétiques pour l'atome de Mn dans la structure de Ge et Si, pour une concentration de 12.5%, sont représentés dans le tableau III-6.

	GeMn	SiMn
Le moment magnétique (μ_B)	3.56831	3.31605

Tableau III-6 Le moment magnétique de Mn dans la structure de Ge et Si

La valeur du moment magnétique total de Mn est 3.56 dans la structure de Ge et 3.31 dans la structure de Si. Elle donne le caractère ferromagnétique de la structure des composés GeMn et SiMn. Ceci est confirmé par les travaux de Schulthess et Butler en 2001 [10]. Ce qui prouve que la substitution de manganèse dans le germanium ne possède pas un moment magnétique de $5\mu_B$ comme lorsqu'il est isolé, mais seulement un moment de $3\mu_B$ à cause de l'hybridation de ses orbitales d avec les orbitales p du germanium voisins. De plus, ce défaut introduit deux trous dans la bande de valence.

III-8 La position (0.25, 0.25, 0.25) :

Dans ce travail on a étudié les propriétés structurales et électroniques de Germanium et de Silicium dans les deux positions (0, 0, 0) et (0.25, 0.25, 0.25). Les résultats obtenus pour les deux positions substitutionnelles sont similaires. Pour cela on n'a reporté dans ce mémoire que les résultats concernant la position (0, 0, 0).

Références du Chapitre III

1. Kittel. Introduction to solide State phsis. 7ed (1996? By Wiley and sons, inc.)
2. Perdew, j. P. and Wang Y.,Phys.Rev.,B45,1322(1992).
3. K.schwarz and P.Blaha in Lecture Notes in Chemistry 67, 139(1996)
4. S. H. Krakauer, and M. Weinert, Phys.Rev. B32, 7792 (1985)
5. F. D. Murnaghan, Natl. Acad. Sci. U. A. 30, 5390 (1994)
6. Chapitre 3
7. A. Stroppa,¹ G. Kresse,² and A. Continenza³ 1CNR-SPIN L'Aquila, published 9 February 2011, Physical Review B **83**, 085201 (2011).
8. Etude des propriétés structurales et magnétiques du semiconducteur magnétique dilué GeMn. Thèse de Tlemcen (2012)
9. Smithells Metals Reference Book. Edited by: E. A. Brandes *CEng, BSc(Lond)*, *ARCS, FIM* and G. B. Brook *DMet(She\$), FEng, FIM*;
10. SCHULTHESS, T. C., AND BUTLER, W. H. Electronic structure and magnetic interactions in mn doped semiconductors. vol. 89, AIP, pp. 7021–7023.
11. Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques de nouveaux matériaux pour la détection des rayonnements par H. Berkok*, A. Tebboune. Laboratoire d'Analyse et d'Application des Rayonnements, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université des Sciences et Technologies d'Oran (USTO), BP 1505 El Menaouer, Oran 31000, Algerie

Conclusion

Conclusion

La spintronique a déjà permis plusieurs avancées majeures. Le concept de semi-conducteur magnétique dilué (DMS) a été envisagé comme solution, mais s'avère difficile à appliquer aux semi-conducteurs de type IV, dans lesquels les atomes magnétiques sont très peu solubles et forment des précipités. Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude des propriétés structurales et électroniques de semi-conducteur Ge et Si dopés avec un élément de transition, à savoir, le manganèse. Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé l'approximation (GGA).

Dans un premier temps, nous avons tout d'abord calculé les propriétés structurales et électroniques de Ge et de Si pur. On a pu ainsi déterminer les paramètres du réseau et le module de compressibilité B_0 . Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux déterminés par l'expérience et ceux obtenus sur la base d'autres méthodes théoriques.

La deuxième étape, nous avons dopés le composé Ge et Si avec une concentration de 12.5% de Manganèse. Dans les propriétés structurales Nos calculs montrent que les paramètres de réseau de *GeMn* et *SiMn* sont largement supérieurs à ceux de Ge et Si purs. La densité d'état nous donne un caractère métallique de ce matériau GeMn et SiMn. Cela signifie qu'une grande quantité de manganèse est injectée dans ces semi-conducteurs. Dans ce cas, nous devrions diminuer la quantité de manganèse pour obtenir le principe de semi conducteur magnétique dilué.