

République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة بلحاج بوشعيب لعين تموشنت
Université d'Ain Témouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des sciences de la matière



Projet de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme de Master en :
Domaine : SCIENCES DE LA MATIERE
Filière : Physique
Spécialité : Physique des Matériaux
Thème

***Le rôle de la substitution d'un élément de transition dans le
monoxyde de l'euporium***

Soutenu le : .../06/2022

Présenté par :

Melle.Lahcene Bencherif Ikram

Devant le jury composé de :

Pr. Abdessalam Boucif

Dr. Demmouche Kamel

Pr. Bensiad Djillali

M.C. U.B.B (Ain Temouchent)

M.C. U.B.B (Ain Temouchent)

M.C. U.B.B (Ain Temouchent)

Président

Examineur

Encadrant

Année universitaire 2021/2022

Dédicace

Je commence mon dédicace pour remercier ALLAH, Parce qu'il ma guidé dans ma Carrière et ma donnée une forte volonté pour terminer mes études.

Je dédie ce modeste travail en signe de reconnaissance et de respect À: Mon Père Ikhlef et Ma mère Rahmouna car ils m'ont donné la confiance, le courage et toutes les Possibilités pour terminer mes études universitaires.

À mes chers frères Ilyes et Adam et Abdelissah qui m'ont toujours favorables.

À tous mes amis Wafae, Houria et Ma copine Nesrine et j'espère que je n'ai oublié personne.

À tous qui m'ont aidé de près ou de loin.



Akram

Remerciements

Je tiens à remercier ALLAH qui ma donné la force de faire ce modeste travail.

*Je suis très heureuse de témoigner de ma profonde estime à mon encadreur M. « **BENSAÏD Djillali** » je lui suis très reconnaissante de m' avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, ses avis et d' avoir proposé et dirigé ce travail. Je tiens à lui exprimer mon grand respect et mon admiration pour sa générosité et je le remercie de m' avoir orienté pour la réalisation de ce travail.*

*Je tiens à exprimer également ma gratitude au Professeur **Boucif Abde Esselam** qui a accepté de présider ce jury. Je voudrais remercier le Docteur Mr **Demmouche Kamel** qui accepte d' examiner ce travail. Je tiens à exprimer tous mes respects à mes parents et mes frères qui m' ont toujours encouragé.*

Je tiens à remercier tous les enseignants qu' ont contribué à mes formations depuis l' école primaire jusqu' aux études universitaires.

Je remercie aussi l' ensemble de l' équipe pédagogique du notre Université Belhadj Bouchaïb d' Ain Temouchent (C.U.B.B.A.T), pour l' intérêt qu' ils ont porté tout au long de mon cursus ainsi que pour leur aide et assistance.

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
Tableau I.1	Information Générales de L'europium	08
Tableau I.2	Propriétés atomiques de L'europium	08
Tableau I.3	Information Générales de L'oxygène	09
Tableau I.4	Propriétés atomiques de L'oxygène	09
Tableau I.5	Information Générales de Scandium	09
Tableau I.6	Propriétés atomiques de Scandium	10
Tableau I.7	Information Générales de Titane	10
Tableau I.8	Propriétés atomiques de Titane	10
Tableau I.9	Information Générales de Vanadium	11
Tableau I.10	Propriétés atomiques de Vanadium	11
Tableau III.1	Les valeurs de $R_{mt} * K_{max}$, K points de $Eu_{0.75}X_{0.25}O$ (X= Sc, Ti et V).	38
Tableau III.2	le Paramètre du réseau a (A°), module de compressibilité B, sa dérivée B' et l'énergie totale minimale E_{min}	41
Tableau III.3	les énergies de formations de ($Eu_{0.75}X_{0.25}O$ X= Sc, Ti et V).	42
Tableau III.4	Les moments magnétiques total et interstitiels des atomes Sc, Ti, V, Eu et O qui constitue les composés $Eu_{0.75}X_{0.25}O$ (X= Sc, Ti et V).	53

Liste des figures

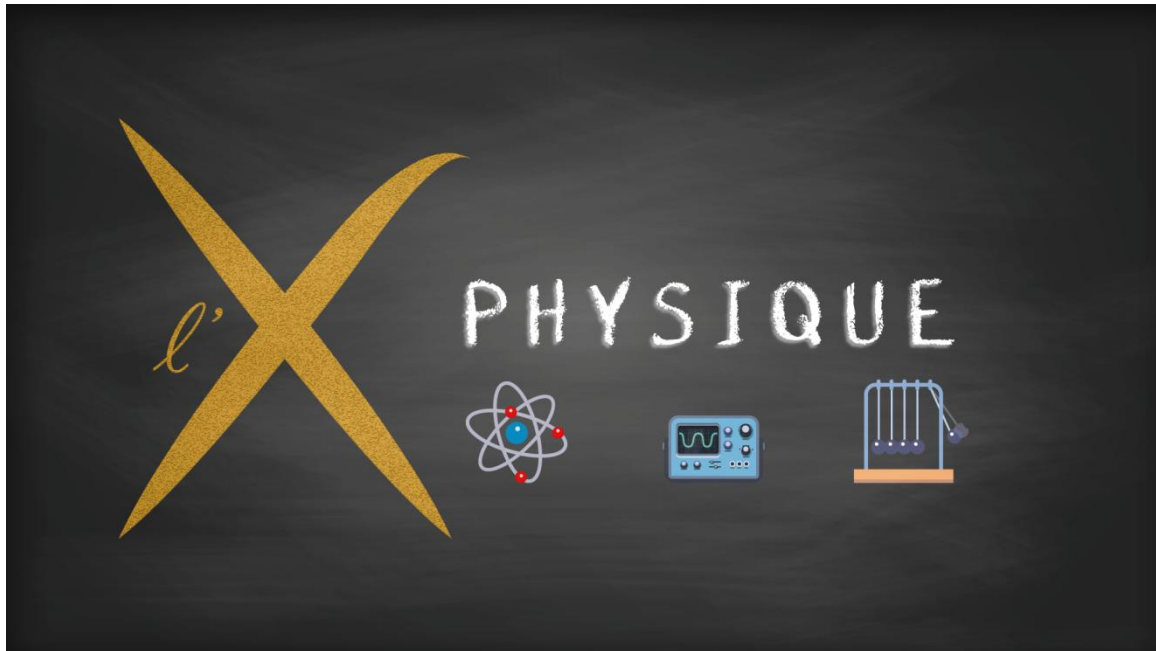
N°	Titre	Page
Figure I.1	Le tableau périodique des éléments.	08
Figure I.2	Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante. (a) Magnétisation parallèle (b) Magnétisation antiparallèle.	12
Figure I.3	Principe de la TMR pour une jonction magnétique tunnel.	13
Figure II.1	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	25
Figure II.2	Potentiel « Muffin-Tin » (MT).	26
Figure II.3	L'organigramme des programmes du code Wien2k.	34
Figure III-1	La structure cristalline d' $\text{Eu}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ (X= Sc, Ti et V).	39
Figure III-2	Variations des énergies totales en fonction des volumes.	40
Figure III-3	Structures de bandes électroniques de composé $\text{Eu}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{O}$.	43
Figure III-4	Structures de bandes électroniques de composé $\text{Eu}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$.	44
Figure III-5	Structures de bandes électroniques de composé $\text{Eu}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}$.	45
Figure III-6	Les DOS des spins up et spins down d' $\text{Eu}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{O}$.	47
Figure III-7	Les DOS des spins up et spins down d' $\text{Eu}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$.	49
Figure III-8	Les DOS des spins up et spins down d' $\text{Eu}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}$.	50
Figure III-9	Les DOS des spins up et spins down de X= Sc, Ti et V.	52

Table des matières

Titre	Page
Introduction générale	2
Chapitre I : Généralité sur les semi-conducteurs	
I.1-Introduction	6
I.2- Semi-conducteur	6
I.3- Semi-conducteurs à base d'Oxydes métalliques	7
I.4- Semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)	7
I.5- Les composantes de nos matériaux	8
I.6- Semi-conducteurs magnétiques	11
I.6.1- L'électronique de spin	11
I.6.2- La magnétorésistance géante (GMR)	11
I.6.3- La magnétorésistance tunnel (TMR)	12
I.7- L'objectif de notre étude	13
Référence	14
Chapitre II : Méthodes de calcul	
II.1- Introduction	16
II.2- Équation de Schrödinger	16
II.3- Approximation de Born-Oppenheimer	17
II.4- Approximation de Hartree	18
II.5- L'approximation de Hartree – Fock	19
II.6- Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	20
II.6.1- Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	20
II.6.2- Les équations de Kohn- Sham	22
II.6.3- L'énergie d'échange et corrélation	23
II.7- L'approximation de la densité locale (LDA)	23
II.8- Approximation de la densité locale Spin (LSDA)	23
II.9- Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	24
II.10- La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	26
II.11- La méthode des ondes planes augmentées (APW)	26
II.12- Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	28

II.13- Amélioration de la méthode (FP-LAPW)	29
II.13.1- La méthode LAPW+LO	30
II.13.2- La méthode APW+lo	30
II.14- Le concept de la méthode FP-LAPW	31
II.15- Le code de calcul Wien2k	32
Référence	35
Chapitre III : Résultats et discussion	
III.1-Introduction	37
III.2-Détails de calcul	37
III.3-Les propriétés structurales et Stabilité thermodynamique	38
III.3.1-Les structures cristallines des composéé Eu _{0.75} X _{0.25} O (X= Sc, Ti et V)	39
III.3.2-Constante de la maille et module de compressibilité	39
III.3.3- L'énergie de formation	41
III.4-Propriétés électroniques	42
III.4.1-Structure de bandes d'énergie	42
III.4.2-Densité d'états électroniques (DOS)	46
III.5-Propriétés Magnétiques	52
III.5.1-Moment Magnétique	53
Référence	54
Conclusion général	56

Introduction



Introduction

Générale

INTRODUCTION GENERALE :

La Physique des Matériaux a joué et continue à jouer un rôle fondamental dans le développement de notre société moderne en permettant l'avènement de nombreuses applications technologiques: L'électronique, le stockage de données, les communications, les capteurs et les transducteurs, et requièrent l'utilisation de matériaux aux propriétés spécifiques qui, à travers leur comportement particulier, vont pouvoir jouer un rôle actif au sein des dispositifs et y assurer une certaine fonction. L'existence même de nombreux dispositifs ainsi que l'évolution récurrente de leurs performances (rapidité, sensibilité, diminution de taille) reposent souvent de manière cruciale sur la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés uniques ou exacerbées [1].

En réalité, la nouvelle technologie cherche sa première matière dans le tableau périodique des éléments, en se basant sur la loi naturelle qui affirme que la combinaison de deux matériaux différents ne présente pas une combinaison de leurs propriétés mais donne plutôt naissance à des caractéristiques nouvelles propres à l'alliage. Ce qui a motivé l'apparition de la science et du génie des matériaux qui sont devenus une branche aussi importante que la chimie, la physique et la métallurgie. La science des matériaux a pour objectif la détermination des relations qui existent entre les structures et les propriétés des matériaux, tandis que le génie des matériaux est axé sur la mise au point et la conception des matériaux ayant des structures et des propriétés déjà connues [1].

L'étude des semi-conducteurs offre de nouvelles propriétés physiques qui constituent la base des dispositifs électroniques et optoélectroniques modernes pour le traitement de l'information et de la communication. Ces semi-conducteurs sont aussi d'une importance considérable dans l'industrie et en technologie [2-3].

L'avènement de la spintronique de nouvelle génération a suscité un regain d'intérêt pour les semi-conducteurs ferromagnétiques à base d'oxydes de terres rares tels que le monoxyde d'euporium EuO. L'oxyde de terre rare EuO est l'un des rares matériaux qui sont semi-conducteurs et ferromagnétiques [4] qui possède des diverses propriétés exceptionnelles, comme une bande de conduction polarisée 100 % en spin [5-6], des effets magnéto-optiques importants [7-8] et, dans le cas des composés dopés, le matériau change son caractère de métal à transition isolant avec des changements sans précédent de la résistivité [9] et un effet magnétorésistif colossal [10], font de l'EuO un composé attrayant pour la recherche fondamentale et appliquée en spintronique.

Les travaux ultérieurs pour EuO dopé par des éléments de transitions tel que Ti, V, Cr et Fe montrent un ordre ferromagnétique, avec un comportement semi-métallique et une température de Curie élevée, ce qui rend ces matériaux idéaux pour l'injection de spin [11].

Miyazaki et al a réussi de fabriquer des Couches minces monocristallins d'EuO dopé La sur des substrats de SrTiO₃ par la méthode MBE et trouver que la température de Curie de l'EuO dopé au La était d'environ 200 K, ce qui est même T_C le plus élevé atteint pour l'EuO dopé aux électrons sans métaux de transition [12]. Dans une autre recherche, Altendorf et al a développé des couches minces d'EuO dopées au Sc de haute qualité avec la méthode MBE assistée par distillation d'Eu [13].

Les travaux réalisés à littérature nous a courage d'aller aux éléments au-delà des lanthanides qui couramment utilisés pour prédire des propriétés bien définies. Dans ce contexte, notre objectif dans ce travail est de contribuer à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de monoxyde d'euporium EuO dopé par une petite fraction de l'élément de transition. Nous étudions la constante du réseau cristallin, le module de compressibilité, la structure de bandes électroniques [14], les densités électroniques totales et partielles d'états du composé Eu_{0.75}X_{0.25}O (X= Sc, Ti, V) à partir d'une étude de premier principe en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) au potentiel total implantée dans le code WIEN2k [15] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [16].

Après une introduction générale, le plan de travail que nous présentons dans notre travail selon les étapes suivantes :

Chapitre 1 :

Nous donnons des généralités sur des semi-conducteurs et le développement de la spintronique à travers les semi conducteur dopé par des impuretés magnétiques.

Chapitre 2 :

Dans ce chapitre nous présentons la méthode de calcul qui va permettre l'étude de la structure électronique. La théorie de la fonctionnelle densité et les différentes approximations utilisées dans ce mémoire.

Chapitre 3 :

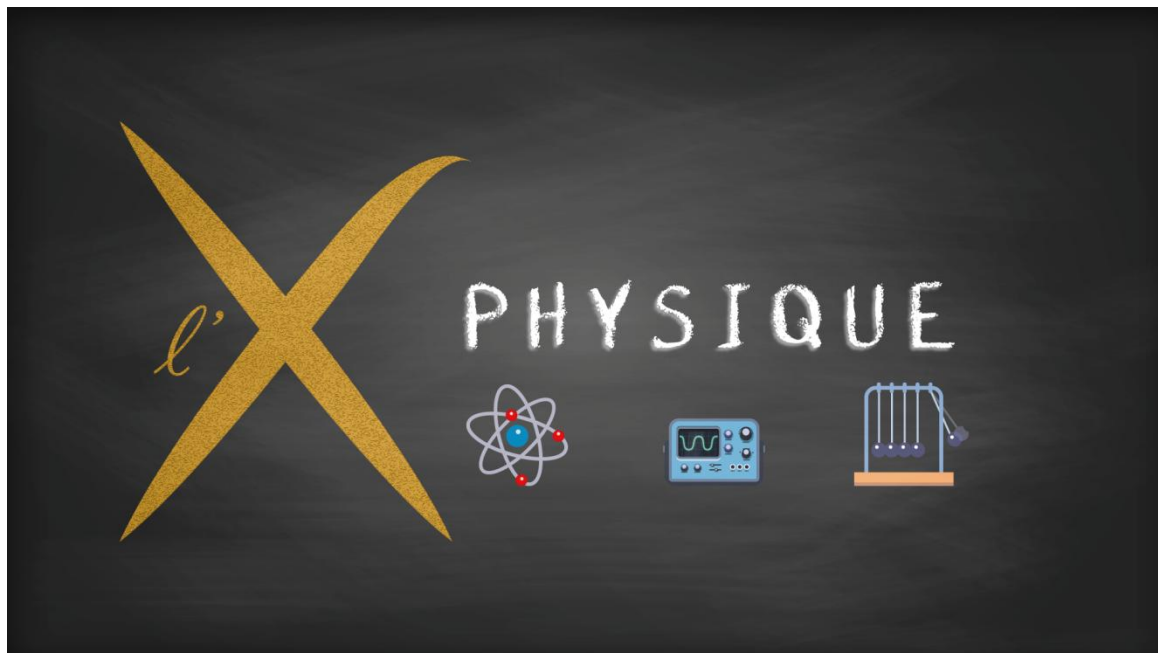
Présente les résultats et l'interprétation des propriétés physiques du composé Eu_{0.75}X_{0.25}O (X= Sc, Ti, V) obtenues par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à l'aide du code WIEN2k.

Finalement, nous terminons notre mémoire par une conclusion générale de cette étude.

Référence :

- [1] Ferahtia, S. (2016). Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques semi-conducteurs dans des phases structurales différentes (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [2] Fortin, A. (2013). Un nouveau récit collectif dans le cinéma québécois: la centralité de la banlieue. *Sociologie et sociétés*, 45(2), 129-150.
- [3] Stöcker, H., Jundt, F., & Guillaume, G. (2017). *Toute la physique: cours*. Dunod.
- [4] B. T. Matthias and R. M. Bozorth, *Phys. Rev. Lett.* 7, 160 (1961).
- [5] P. G. Steeneken, L. H. Tjeng, I. Elfimov, G. A. Sawatzky, G. Ghiringhelli, N. B. Brookes, and D.-J. Huang, *Phys. Rev. Lett.* 88, 047201 (2002).
- [6] A. Melville, T. Mairoser, A. Schmehl, D. E. Shai, E. J. Monkman, J. W. Harter, T. Heeg, B. Hollander, J. Schubert, K. M. Shen, J. Mannhart, and D. G. Schlom, *Appl. Phys. Lett.* 100, 222101 (2012).
- [7] K. Y. Ahn and M. W. Shafer, *J. Appl. Phys.* 41, 1260 (1970).
- [8] J. C. Suits and K. Lee, *J. Appl. Phys.* 42, 3258 (1971).
- [9] J. B. Torrance, M. W. Shafer, and T. R. McGuire, *Phys. Rev. Lett.* 29, 1168 (1972).
- [10] Y. Shapira, S. Foner, and T. B. Reed, *Phys. Rev. B* 8, 2299 (1973).
- [11] M. Rouchdi et al., *Solid State Communications* 268 (2017) 26–31
- [12] Miyazaki et al. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 232503 _2010_
- [13] Altendorf et al. *Appl. Phys. Lett.* 104, 052403 (2014)
- [14] ZEGHAD, A. (2020). Etude des propriétés physiques des semi-conducteurs par la méthode Ab-initio (Doctoral dissertation, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAFM'SILA).
- [15] Segall, M. D., Lindan, P. J., Probert, M. A., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Clark, S. J., & Payne, M. C. (2002). First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of physics: condensed matter*, 14(11), 2717.
- [16] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.

Chapitre I



CHAPITRE I

Généralité sur les semi-conducteurs

I.1-Introduction :

La science des matériaux repose sur le lien entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux. L'utilisation des matériaux était initialement essentiellement empirique. L'innovation de cette science est due au développement de nouvelles technologies de pointes telles que les nanotechnologies. La conception d'un cristal parfait est physiquement impossible, mais les défauts structuraux (précipités, joints de grains, atomes interstitiels, lacunes, dislocations) rendent intéressant un matériau. Ce type de matériaux acquiert des propriétés physiques optimales. Ces matériaux comportent les métaux, les isolants et les semi-conducteurs. On les différencie par leur conductivité ou leur résistivité électrique. En effet, les matériaux ayant une faible résistivité ($\leq 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$) sont les métaux, ceux dont la résistivité est supérieure à $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ sont les isolants, alors que les semi-conducteurs ont une résistivité intermédiaire à celle de ces deux types de matériaux. Dans ce genre de matériaux, la conduction est assurée par les porteurs de charges (électrons et trous).

I.2-Semi-conducteur :

Un semi-conducteur est un matériau qui a les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique, quoique faible, est suffisamment importante. En d'autres termes, la conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des métaux et des isolants à proprement parler.

Le comportement électrique des semi-conducteurs est généralement modélisé à l'aide de la théorie des bandes d'énergie. Selon celle-ci, un matériau semi-conducteur possède une bande interdite suffisamment petite pour que des électrons de la bande de valence puissent facilement rejoindre la bande de conduction. Si un potentiel électrique est appliqué à ses bornes, un faible courant électrique apparaît, provoqué à la fois par le déplacement de tels électrons et celui des « trous » qu'ils laissent dans la bande de valence.

La conductivité électrique des semi-conducteurs peut être contrôlée par dopage, en introduisant une petite quantité d'impuretés dans le matériau afin de produire un excès d'électrons ou un déficit. Des semi-conducteurs dopés différemment peuvent être mis en contact afin de créer des jonctions, permettant de contrôler la direction et la quantité de courant qui traverse l'ensemble. Cette propriété est à la base du fonctionnement des composants de l'électronique moderne : diodes, transistors, etc. Le silicium est le matériau semi-conducteur le plus utilisé commercialement, du fait de ses bonnes propriétés, et de son abondance naturelle ; il existe également des dizaines d'autres semi-conducteurs utilisés, comme le germanium, l'arséniure de gallium ou le carbure de silicium[1].

I.3-Semi-conducteurs à base d'Oxydes métalliques :

En général un oxyde métallique est un corps composé d'atomes métalliques et d'oxygène. On peut classer les oxydes métalliques, soit selon la nature de la conduction par des électrons ou des trous, soit selon que des oxydes métalliques simples ou complexes.

Les oxydes métalliques jouent un rôle très important dans de nombreux domaines de la chimie, la physique et de la science des matériaux. Les oxydes métalliques présentent un caractère métallique, semi-conducteur ou isolant en raison de la différence de structure électronique. Normalement, les oxydes formés par les métaux résidant à gauche ou à droite du tableau périodique sont généralement de nature isolante (par exemple, MgO, CaO, Al₂O₃, SiO₂), tandis que ceux formés par les métaux résidant au milieu du tableau périodique sont des semi-conducteurs ou de nature métallique (par exemple, ZnO, NiO, TiO₂, CuO, Fe₂O₃, Cr₂O₃)

Les semi-conducteurs à base d'oxydes métalliques ont fait l'objet d'une attention considérable ces dernières années en raison de leurs propriétés optiques, électriques et leurs applications variées [2-3]. Certains d'entre eux sont de bons candidats pour des films transparents conducteurs. Les semi-conducteurs à base d'oxydes sont préférentiels en photoélectrochimie en raison de leur stabilité exceptionnelle contre la photo-corrosion lors de l'excitation optique dans la bande interdite, en outre, en raison de la large bande interdite (> 3 eV) de ce type de matériaux. Les films minces d'oxydes non dopés et dopés ont une large gamme d'applications en tant que matériaux semi-conducteurs importants, comme les cellules solaires et les dispositifs électriques, piézoélectriques ou luminescents, ainsi que comme Capteurs de gaz et capteurs chimiques. Il est bien connu que le dopage chimique influence grandement les propriétés électroniques et optiques des films minces d'oxyde.

I.4-Semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) :

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (Diluted magnetic semiconductor : DMS) sont des matériaux semi-conducteurs traditionnels de type IV (Si, Ge...), III-V (AlX, GaX, NX..... X= N, P, As....) ou II-VI (CdX, ZnX, MgX..... X= S, Se, Te....) dopés par des ions magnétiques possédant une couche 3d ou une couche 4f partiellement remplies [4].

I.5-Les composantes de nos matériaux :

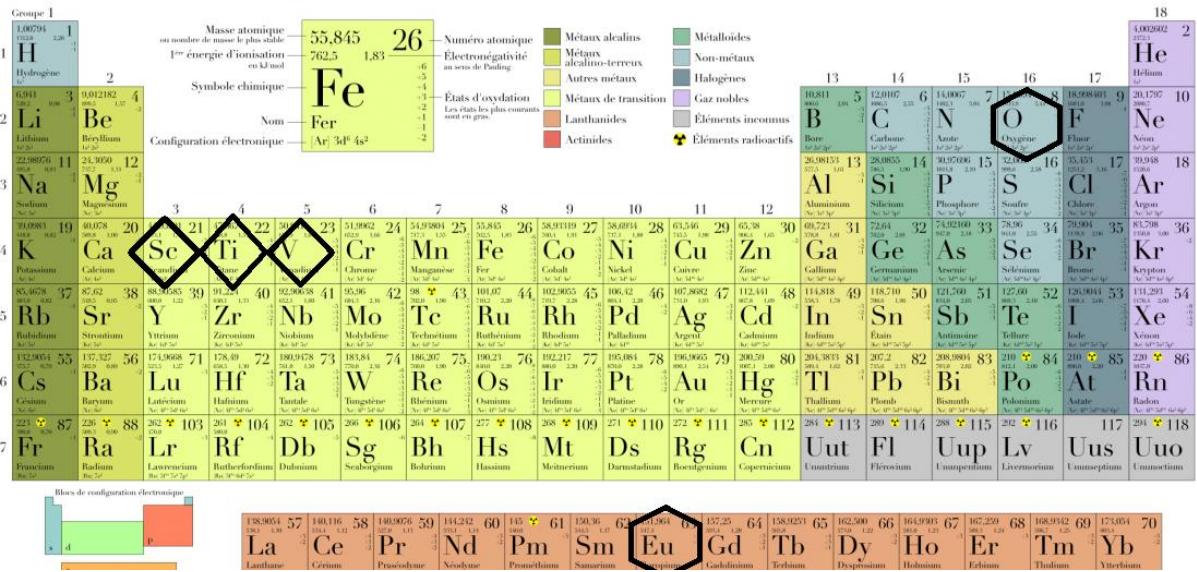


Figure I-1 : Le tableau périodique des éléments.

➤ **Europium** : L'**europium** est un élément chimique qui porte le numéro **63** dans la classification périodique des éléments [5]. Il est le plus réactif des éléments des terres rares [6].

Nom	Europium
symbole	Eu
Numéro atomique	63
Famille	Lanthanide
Période	6
Bloc	f
Masse volumique	5.244 g.cm⁻³
Couleur	Argenté

Tableau I.1 : Information Générales de L'europium

Masse atomique	151.96 g mol⁻¹
Rayon atomique	185 pm (247 pm)
Configuration électronique	[Xe] 4f⁷ 6s²
Électrons par niveau d'énergie	2/8/18/25/8/2
Structure cristalline	Cubique centré
Oxyde	Base

Tableau I.2 : Propriétés atomiques de L'europium

- **L'oxygène** : L'*oxygène* est un élément chimique gazeux [7] de numéro atomique 8, de symbole *O*. C'est la tête de file du groupe des chalcogènes, souvent appelé groupe de l'oxygène.

<i>Nom</i>	<i>Oxygène</i>
<i>Symbole</i>	<i>O</i>
<i>Numéro Atomique</i>	8
<i>Groupe</i>	16
<i>Famille d'élément</i>	<i>Non-métal</i>
<i>Période</i>	2
<i>Bloc</i>	<i>p</i>

Tableau I.3 : Information Générales de L'oxygène

<i>Masse atomique</i>	<i>15.999 g mol⁻¹</i>
<i>Rayon atomique</i>	<i>60 pm (48 pm)</i>
<i>Rayon de covalence</i>	<i>66 ± 2 pm</i>
<i>Configuration électronique</i>	<i>[He] 2s² 2p⁴</i>
<i>Électrons par niveau d'énergie</i>	<i>2, 6</i>
<i>Structure cristalline</i>	<i>Cubique</i>

Tableau I.4 : Propriétés atomiques de L'oxygène

- **Scandium** : Le *scandium* est un élément chimique, de symbole *Sc* et de numéro atomique 21 [8].

<i>Symbole</i>	<i>Sc</i>
<i>Numéro Atomique</i>	21
<i>Famille</i>	<i>Métal de transition</i>
<i>Groupe</i>	3
<i>Période</i>	4
<i>Bloc</i>	<i>d</i>

Tableau I.5 : Information Générales de Scandium

<i>Masse volumique</i>	2.989 g.cm^{-3}
<i>Masse atomique</i>	44.96 u
<i>Rayon atomique</i>	160 pm
<i>Configuration électronique</i>	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^1$
<i>Électrons par niveau d'énergie</i>	$2 / 8 / 9 / 2$

Tableau I.6 : Propriétés atomiques de Scandium

- **Titane** : Le *titane* est un élément chimique métallique de symbole *Ti* et de numéro atomique 22 [9].

<i>Symbole</i>	<i>Ti</i>
<i>Numéro atomique</i>	22
<i>Famille</i>	<i>Métal de transition</i>
<i>Groupe</i>	4
<i>Période</i>	4
<i>Bloc</i>	<i>d</i>

Tableau I.7 : Information Générales de Titane

<i>Masse volumique</i>	4.51 g.cm^{-3}
<i>Masse atomique</i>	47.867 u
<i>Rayon atomique</i>	140 pm
<i>Configuration électronique</i>	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^2$
<i>Électrons par niveau d'énergie</i>	$2 / 8 / 10 / 2$
<i>Oxyde</i>	<i>Amphotère</i>

Tableau I.8 : Propriétés atomiques de Titane

- **Vanadium** : Le *vanadium* est un élément chimique, de symbole *V* et de numéro atomique 23 [10]. C'est un métal rare, mou et ductile que l'on trouve dans certains minerais. Il est principalement utilisé dans les alliages.

<i>Symbole</i>	<i>V</i>
<i>Numéro atomique</i>	<i>23</i>
<i>Famille</i>	<i>Métal de transition</i>
<i>Groupe</i>	<i>5</i>
<i>Période</i>	<i>4</i>
<i>Bloc</i>	<i>d</i>
<i>Couleur</i>	<i>Blanc argenté</i>

Tableau I.9 : Information Générales de Vanadium

<i>Masse volumique</i>	<i>6.0 g.cm⁻³</i>
<i>Masse atomique</i>	<i>50.9415u</i>
<i>Rayon atomique</i>	<i>135pm</i>
<i>Configuration électronique</i>	<i>[Ar] 4s²3d³</i>
<i>Électrons par niveau d'énergie</i>	<i>2 / 8 / 11 / 2</i>
<i>Oxyde</i>	<i>Amphotère</i>

Tableau I.10 : Propriétés atomiques de Vanadium

I.6-Semi-conducteurs magnétiques :

I.6.1-L'électronique de spin :

La spintronique est une branche de l'électronique qui exploite non seulement la charge, mais aussi le spin des électrons. Elle est notamment à l'origine des avancées technologiques les plus récentes. 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 [11] en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60 [12-13].

I.6.2-La magnétorésistance géante (GMR) :

La magnétorésistance géante (en anglais Giant Magnetoresistance ou GMR) est un effet quantique observé dans les structures de films minces composées d'une alternance de couches ferromagnétiques et de couches non magnétiques. Elle se manifeste par une importante modification de la résistance de ces empilements sous l'effet d'un champ magnétique. En supposant qu'à champ nul, les deux couches ferromagnétiques adjacentes ont une aimantation

antiparallèle, alors, sous l'effet d'un champ magnétique externe, les aimantations respectives des deux couches s'alignent et la résistance de la multicouche décroît et devient constante. Si les champs coercitifs des deux électrodes ferromagnétiques sont différents, il est possible de les commuter indépendamment. Ainsi, on peut réaliser un alignement parallèle ou antiparallèle. Ce système, appelé vanne de spin ou spin-valve, présente un grand intérêt industriel et commercial car il est utilisé notamment dans les têtes de lecture des disques durs [14].

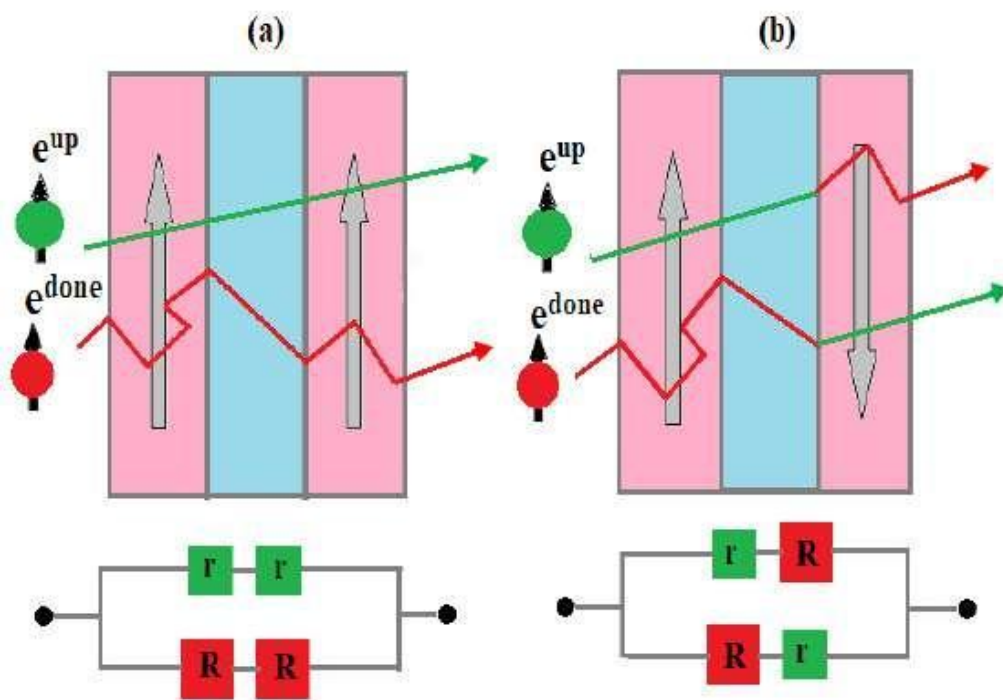


Figure I.2 : Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante.

(a) Magnétisation parallèle (b) Magnétisation antiparallèle.

I.6.3-La magnétorésistance tunnel (TMR):

La "magnétorésistance tunnel" concerne les jonctions tunnels magnétiques, constituées de deux couches de matériaux ferromagnétiques séparées par une couche d'isolant suffisamment fine pour qu'un certain courant puisse circuler perpendiculairement aux couches par un phénomène quantique appelé effet tunnel. Pour observer cette magnétorésistance, il faut bien sûr que le spin des électrons soit conservé lors de la traversée de l'isolant, et donc que l'épaisseur de cette couche soit aussi inférieure à la distance de relaxation du spin dans ce matériau. Les couches utilisées ont ainsi une épaisseur de l'ordre du nanomètre [15].

La magnétorésistance tunnel est en fait la variation de résistance que l'on observe dans ces structures suivant l'orientation relative de l'aimantation des couches ferromagnétiques : comme pour la GMR, il circulera un courant plus important lorsque les aimantations de ces couches seront parallèles, c'est-à-dire orientées dans le même sens.

Tunneling Magnetoresistance (TMR)

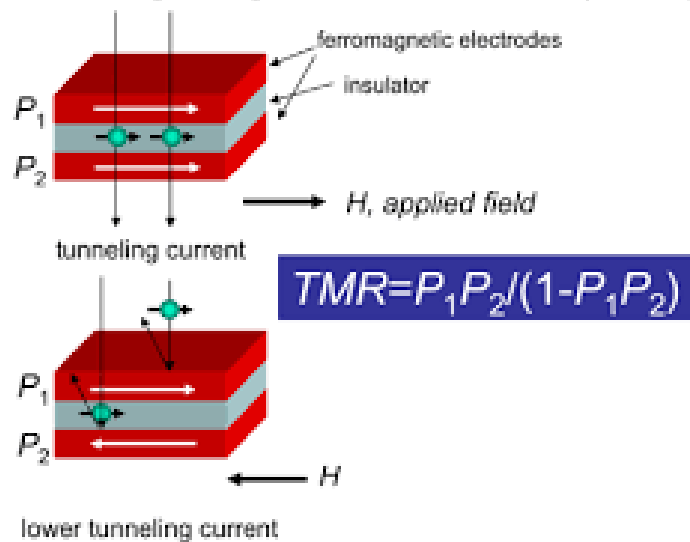


Figure I.3 : Principe de la TMR pour une jonction magnétique tunnel.

I.7 L'objectif de notre étude :

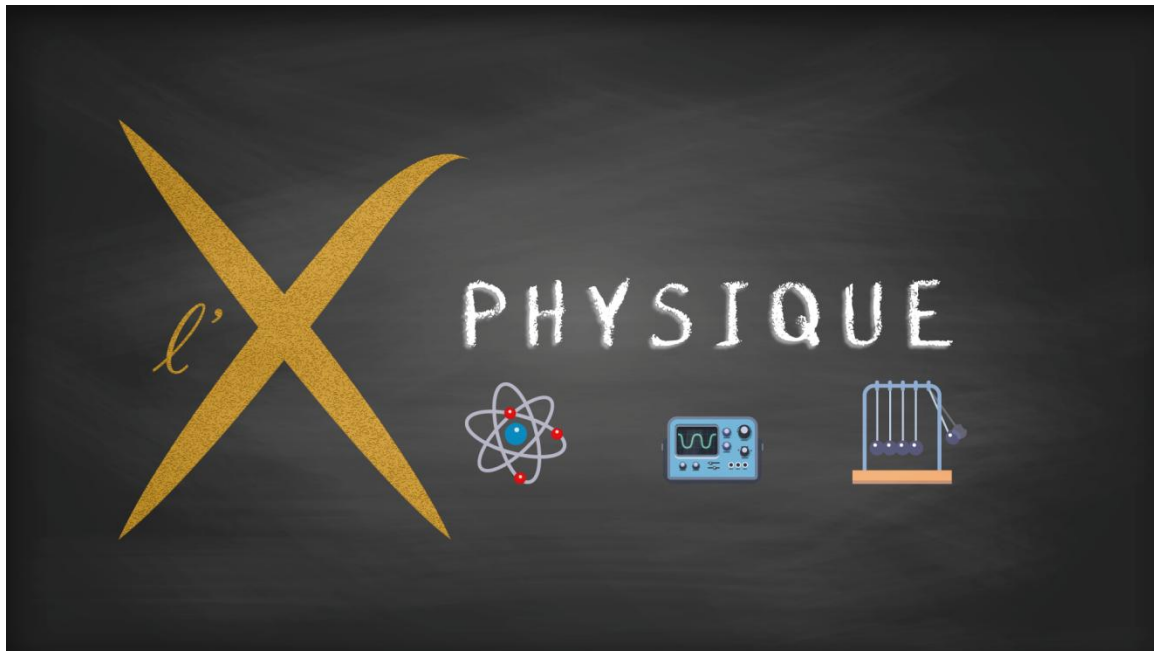
Le composé de terres rares (RE) a attiré beaucoup d'attention en raison de leurs remarquables propriétés semi-conductrices et ferromagnétiques (FM) [16-17] et des propriétés électroniques complexes liées aux électrons hautement corrélés. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) ont également été étudiés de manière approfondie en raison de leurs futures applications [18-19]. L'oxyde d'euporium (EuO) est l'un d'entre eux, en raison de sa bande interdite directe (1,1 eV) à température ambiante [20].

Notre but est d'étudier la structure électronique et les propriétés magnétiques de substitution d'EuO dopé par trois éléments de transition, et de calculer les paramètres structuraux tels que les constantes des réseaux (a), les modules de compressibilités...

Référence :

- [1] <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Semi-conducteur.html>.
- [2] Taufik, A. Albert, R. Saleh, Sol-gel synthesis of ternary CuO/TiO₂/ZnO nanocomposites for enhanced photocatalytic performance under UV and visible light irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 344 (2017) 149–162.
- [3] S. Joshi, M. Mudigere, L. Krishnamurthy, G. L. Shekar, Growth and morphological studies of NiO/CuO/ZnO based nanostructured thin films for photovoltaic applications, *Chem. Pap.* 68 (2014) 1584–1592.
- [4] Ms. Mohammed Hadi Gous. These doctorat 'Calcul des propriétés structurales élastiques, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués à base de MgS et des alliages demi-heusler demi-métalliques CoVTe et RuVTe' Université 8 mai 1945-Guelma.
- [5] <https://www.superprof.fr/ressources/scolaire/physique-chimie/tout-niveau/tableau-periodique/element-terres-rares.html>.
- [6] <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Europium.html>.
- [7] <https://www.lenntech.fr/data-perio/o.htm>.
- [8] <https://www.techno-science.net/?onglet=recherche&q=Scandium>.
- [9] <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Titane.html>.
- [10] <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Vanadium.html>.
- [11] N F Mott, *Proc. Roy. Soc.A* 153(1936) 699.
- [12] A Fert et I A Campbell, *Phys. Rev. Lett.* 21(1968) 1190, *J. Physique* 32(1971) C1-46, *J. Phys.* F6 (1976) 849.
- [13] B Loegel et F Gautier, *J. Phys. Chem.Sol.* 32(1971) 2723.
- [14] Jullière, M. *Physics Letters* 54A: 225 (1975).
- [15] La spintronique : Dossier réalisé dans le cadre des projets documentaires par Marion AMAT, Nathalie AUREL, Vincent BAUDOUI et Thomas BELUCH, du groupe K, en 1ere année à l'INSA de Toulouse en 2003-2004.
- [16] B.T Matthias, R.M Bozorth, J.H Van Vleck, *Phys. Rev. Lett.* 7 (1961) 160.
- [17] A Mauger, C Godart, *Phys. Rep.* 141 (1986) 51.
- [18] A Svane, O Gunnarsson, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 1148.
- [19] I.D Hughes, M Dane, A Ernst, W Hergert, M Luders, J Poulter, J.B Staunton, A Svane, Z Szotek, W.M Temmerman, *Nature* 446 (2007) 650.
- [20] C Caspers, A Gloskovskii, M Gorgoi, C Besson, M Luysberg, K.Z Rushchanskii, M Ležaić, C.S Fadley, W Drube, M Müller, *Sci. Rep.* 6 (2016) 22912.

Chapitre II



CHAPITRE II

Méthodes de calcul

II.1- Introduction :

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées 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. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique.

Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) pour décrire un matériau. Il faut savoir ses propriétés (électroniques, structurales, magnétique,...), et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et les ions qui le constituent. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger.

Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, on exprime l'énergie en fonction de la densité électronique. Les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent H. Thomas (1927), E. Fermi (1927, 1928) et P.A. Dirac (1930) sur le modèle du gaz d'électrons non interagissant. Le but des méthodes DFT est de déterminer les fonctionnelles qui permettent de donner une relation entre la densité électronique et l'énergie [1]. La DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [2], qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique.

Les deux théorèmes montrent l'existence d'une fonctionnelle de la densité qui permet de calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système.

II.2- Équation de Schrödinger :

Considérons un système matériel constitué par n électrons et N noyaux atomiques. Toute l'information est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = E\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \quad (\text{II.1})$$

H est l'opérateur Hamiltonien du système, $\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\})$ est la fonction d'onde à plusieurs particules, ou l'ensemble $\{\vec{r}_i\}$ contient les variables décrivant la position des électrons et $\{\vec{R}_j\}$

celles décrivant la position des noyaux, E est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction d'onde $\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\})$. L'opérateur Hamiltonien du système s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \quad (\text{II.2})$$

Les deux premiers termes désignent respectivement les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et celle de noyaux et les trois termes suivants sont respectivement les opérateurs d'énergie d'interaction électrons-noyaux, l'énergie d'interaction électrons-électrons et l'énergie d'interaction noyaux-noyaux m et M sont les masses des électrons et noyaux respectivement, Z_{α} et Z_{β} sont les charges des noyaux α et β .

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[\sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \right] \Psi(\{\vec{r}_i, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = E \Psi(\{\vec{r}_i, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) \quad (\text{II.3})$$

Il n'est cependant pas possible de résoudre rigoureusement une telle équation, des approximations donc ont pû être introduites afin de pouvoir résoudre cette équation de façon approchée. On commence par la première approximation, celle de Born-Oppenheimer.

II.3- Approximation de Born-Oppenheimer :

L'équation (II.3) peut être simplifiée du faite que la masse des électrons est trop faible (négligeable) devant celle des noyaux. Les électrons se déplacent ainsi beaucoup plus rapidement que les noyaux, ils sont considérés comme se déplaçant dans un potentiel créé par des noyaux fixes. Par conséquent il est possible de considérer les noyaux comme ponctuels et les traiter de manière classique, c'est l'approximation adiabatique dite de Born Oppenheimer [3]. L'hamiltonien décrit dans l'équation (II.3) peut être simplifiée, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante mais qu'on peut la rendre nulle par un choix convenable de l'origine [4].

L'hamiltonien électronique H_{el} s'écrit de la forme :

$$H_{el} = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.4})$$

La fonction d'onde s'écrit de la forme suivante :

$$\Psi(\{\vec{r}_i, \vec{R}_j\}) = \chi(R) \phi(\{\vec{r}, \vec{R}\}) \quad (\text{II.5})$$

Où $\chi(\vec{R})$ est la fonction d'onde nucléaire et $\phi(\vec{r}, \vec{R})$ la fonction d'onde électronique correspondant aux positions \vec{R}_j des noyaux fixes, ou les positions R sont des paramètres fixés. Si on remplace les équations (II.4) et (II.5) dans l'équation (II.3), on obtient :

$$H_{el}\phi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}(\vec{R})\phi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (II.6)$$

L'énergie totale du système sera donc la somme de l'énergie électronique et l'énergie des noyaux :

$$E = E_{el}(\vec{R}) + E_{nucl} \quad (II.7)$$

L'approximation adiabatique est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger, elle découple le mouvement des électrons de celles des noyaux. Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe car l'équation de Schrödinger n'admet pas de solution analytique sauf dans des cas très simple comme celui de l'atome d'hydrogène. Par conséquent, des approximations supplémentaires sont nécessaires.

II.4- Approximation de Hartree :

La complexité de résoudre l'équation (II.6) est due aux interactions électron-électron qui empêchent la séparation de cette équation en n équations électroniques. Dans l'approximation de Hartree [5], on considère les électrons comme indépendants, dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons ; désignant par Ω_i l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ, à chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde mono-électronique, de sorte que [4] :

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_n(\vec{r}_n) \quad (II.8)$$

L'énergie d'interaction de toutes ces paires d'électrons du cristal peut être mise sous la forme d'une somme des termes d'énergie Ω_i

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rightarrow \sum_{i=1}^n \Omega_i(\vec{r}_i) \quad (II.9)$$

L'hamiltonien électronique s'écrit de la forme suivante :

$$\begin{aligned} H_{el} &= \sum_{i=1}^n \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i}^i \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ &= \sum_{i=1}^n \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) + \sum_{i=1}^n \Omega_j(\vec{r}_j) + \sum_{i=1}^n \left(\sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right) = \sum_{i=1}^n H_i \end{aligned} \quad (II.10)$$

L'énergie potentielle $\Omega_j(\vec{r}_j)$ d'un électron i dépend non seulement des mouvements de tous les autres électrons, mais aussi indirectement de son propre mouvement. L'équation de Schrödinger à un électron s'écrit sous la forme suivante :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi_i(\vec{r}) + \left[\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}|\phi_i(\vec{r}_j)|^2\frac{e^2}{r_{ij}}\right]\phi_i(\vec{r}) + \left(\sum_{\alpha=1}^N\frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i-\vec{R}_\alpha|}\right)\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 11})$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique de l'électron et le second représente le potentiel que subit l'électron (potentiel de Hartree), le troisième terme est le potentiel créé par les noyaux.

II.5- L'approximation de Hartree – Fock :

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit. Ainsi peut-on présenter la différence entre l'énergie du système multiélectronique réel et celle obtenue dans l'approximation de Hartree comme celle qui représente le restant des interactions électroniques. Une des interactions manquantes est l'échange. C'est l'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 :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Psi_1(r_1)\Psi_1(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{II. 12})$$

En 1930 Fock [6] a montré que la description de Hartree ne tient pas compte du principe d'exclusion de Pauli, qui impose à la fonction d'onde d'être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées de particule mise en jeu. Hartree et Fock ont montré qu'en exprimant la relation de Hartree (II.6) à l'aide d'un déterminant de Slater (II.8) le principe de Pauli est respecté et on tient compte plus finement des interactions

$$\Psi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_N\vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \Psi_N(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \end{pmatrix} \quad (\text{II. 13})$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_N(r) + V_H(r)\right)\Psi_i(r) - \sum \int \frac{dr}{|r-r'|} \Psi_i^*(r')\Psi_i(r')\Psi_i(r)\Psi_i^*(r) = \varepsilon_i\Psi_i(r) \quad (\text{II. 14})$$

L'approximation de Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en

partie générée par les autres électrons. C'est pourquoi il faut résoudre l'Hamiltonien mono électronique de façon auto cohérente: à partir d'un ensemble d'états initiaux. Cette méthode qui est assez lourde, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de Slater. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant comme une somme de déterminants de Slater. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui simplifie étonnamment les calculs, est souvent utilisée.

II.6- Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

L'application de l'approximation Born-Oppenheimer a permis de lever un peu la complexité du problème de départ en le ramenant à un problème d'électrons seuls sans pour autant le résoudre, l'équation (Eq. (II-4)) résultante restant toujours difficile à solutionner et nécessitant de approximations supplémentaires.

La théorie de la fonctionnelle de densité (Density Functional Theory ou DFT) conçue par Hohenberg et Kohn en 1964 [8] est permise les techniques efficaces qui donne une idée différentes pour donner des réponses sur ce problème de N corps. Dans cette théorie, l'énergie totale d'un système à N électrons en interaction dans son état fondamental est en fonction uniquement de la densité électronique (ρ).

II.6.1- Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

➤ Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

La DFT est basée sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, dont le premier théorème montre que la densité électronique est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système. Si on considère un gaz d'électrons, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante [2]. Ainsi, toutes les propriétés concernant cet état sont des fonctionnelles du potentiel externe. Comme cela a été démontré initialement par Hohenberg et Kohn, en raison de la correspondance biunivoque existant entre le potentiel externe v_{ext} et la densité électronique $\rho(\vec{r})$. L'expression de l'hamiltonien électronique d'un système poly électronique est :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} + v_{ext}(\vec{r}_i) \quad v_{ext}(\vec{r}_i) = - \sum_{K=1}^N \frac{Z_K}{R_{Ki}} \quad (\text{II.15})$$

$v_{ext}(\vec{r}_i)$: Potentiel externe de l'électron i.

$\rho(\vec{r})$: La densité électronique. Elle est égale à n , le nombre total des électrons, lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\int_0^\infty \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n \quad (\text{II. 16})$$

L'énergie totale du système peut s'écrire comme la somme de trois fonctionnelles : celle de l'énergie potentielle noyau-électron, de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle électron-électron.

$$E[\rho] = V_{ne}[\rho] + T[\rho] + V_{ee} \quad (\text{II. 17})$$

En posant :

$$V_{ne}[\rho] = \int \rho[r] v_{ext} \quad (\text{II. 18})$$

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{II. 19})$$

La fonctionnelle d'énergie s'écrit alors :

$$E[\rho] = \int \rho[r] v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho] \quad (\text{II. 20})$$

Où $F[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et qui regroupe tous les termes indépendants du potentiel externe. Cette fonctionnelle contient l'énergie cinétique électronique et l'énergie potentielle répulsive électron-électron.

➤ Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Le deuxième théorème de Hohenberg et Khon est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche Hartee-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde ($\frac{\delta E[\Psi]}{\delta \Psi} = 0$) mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique:

$$\left(\frac{\delta E[\Psi]}{\delta \Psi} \right)_{\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II. 21})$$

Où $\rho(r)$ est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système.

Ce deuxième théorème stipule que pour tout système multiélectronique avec un nombre d'électron N et un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r}_i)$; la fonctionnelle $E[\rho]$ atteint sa valeur minimal lorsque la densité électronique $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$:

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II. 22})$$

La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique a permis à Hohenberg et Khon d'exprimer cette fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ selon l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{\text{HX}}[\rho(\vec{r})] + \int V_{\text{ext}}\rho(\vec{r}_i)d\vec{r} \quad (\text{II. 23})$$

Dans laquelle $V_{\text{ext}}\rho(\vec{r}_i)$ représente le potentiel externe agissant sur ces particules et $F_{\text{HX}}[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Khon, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T + V_{\text{ext}} | \Psi \rangle \quad (\text{II. 24})$$

La connaissance de la fonctionnelle $F_{\text{HX}}[\rho(\vec{r})]$ permet de déterminer l'énergie total et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Khon ne donne aucune indication de la forme de $F_{\text{HX}}[\rho(\vec{r})]$ et que cette fonctionnelle demeure inconnue à ce jour.

Il n'existe pas une formulation exacte pour exprimer l'énergie cinétique comme une fonctionnelle de la densité électronique. Les équations de Khon et Sham présentent la seule solution de ce problème qui est établies dans l'objectif de fournir des fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Khon.

II.6.2- Les équations de Kohn- Sham :

En 1965, Kohn et Sham ont décrit la densité électronique comme une somme de densités à une particule, et pour déterminer l'état fondamental de n'importe quel système, ils ont utilisé un principe variationnel [7].

Ils ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto-cohérente (self consistent) d'un ensemble d'équations de Schrödinger à une particule [8]. Une équation est donnée par :

$$H_{KS}\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 25})$$

$\phi_i(\vec{r})$: Fonction d'onde à une particule , ε_i : Énergie d'une particule.

$$H_{KS} = T_0 + V_H + V_{XC} + v_{ext} \quad (\text{II. 26})$$

$$H_{KS} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{ext} + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (\text{II. 27})$$

T_0 : Opérateur de l'énergie cinétique d'un électron.

V_H : Opérateur du potentiel de Hartree-Fock d'un électron.

V_{XC} : Opérateur du potentiel d'échange et corrélation où l'expression de l'énergie d'échange et corrélation est donnée comme suit [9] :

$$E_{XC}[\rho] = F_{HK}[\rho] - T_0[\rho] - V_H[\rho] \quad (\text{II. 28})$$

La densité d'électrons est donnée par la somme (l'ensemble) de tous les états occupés [7] :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{occ} \phi_i^*(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 29})$$

II.6.3- L'énergie d'échange et corrélation :

Comme il est décrit au-dessus, la DFT est au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie parfaitement exacte (mise à part l'approximation de Born-Oppenheimer et les approches numériques discutées précédemment) dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de n électrons en interaction.

Cependant, la DFT reste inapplicable car la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho]$ reste inconnu. Seule la fonctionnelle du système d'un gaz uniforme d'électrons était bien connue. Il est donc nécessaire d'approximer cette fonctionnelle d'échange-corrélation. Deux types d'approximations existent : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

II.7- L'approximation de la densité locale (LDA) :

Il nous faut à présent une forme algébrique à $E_{XC}[\rho]$ qui permette de prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons. La première approximation qui a été envisagée va dans la continuité de la démarche de Kohn et Sham et consiste à définir une référence pour laquelle nous disposons d'une expression aussi précise que possible de la fonctionnelle en question. L'idée de l'approximation de la densité locale est de considérer le potentiel d'échange – corrélation comme une quantité locale définie en un point r, dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r [10].

L'idée de LDA est de substituer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. En d'autres termes, 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.

$$E_{XC}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II. 30})$$

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

II.8- Approximation de la densité locale Spin (LSDA) :

Kohn et Sham ont utilisé LSDA pour les systèmes magnétiques où le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à LSDA, pour

tenir en compte l'énergie d'échange et corrélation. Il faut distinguer les deux électrons de même énergie, où l'énergie d'échange et de corrélation est fonctionnelle pour les deux densités de spin : haut et bas à savoir et qui désignent respectivement les densités d'électrons associés aux états de spin up et down. L'équation (II. 28) se met sous cette forme :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom} [\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (II. 31)$$

Avec :

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

En général, les approximations LDA et LSDA donnent des bons résultats pour décrire les propriétés structurales, c.-à-d. qu'elle permet de déterminer les variations d'énergie avec la structure cristalline bien qu'elle surestime l'énergie de cohésion, aussi concernant le paramètre de maille pour la majorité de solides et de bonnes valeurs des constantes élastiques comme le module de compressibilité isotrope. Mais ce modèle reste insuffisant dans les systèmes inhomogènes.

II.9- Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Au niveau moléculaire, les inhomogénéités de la densité peuvent se révéler les conséquences et le besoin d'introduire ces effets dans la fonctionnelle d'échange-corrélation.

Ainsi, dans le but de rechercher de meilleures performances et des résultats bien précis, et comme une tentative de hiérarchisation des approximations de la fonctionnelle d'échange corrélation. Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [11] qui consiste à rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient c.-à-d. inclure une correction de gradient, pour prendre en compte localement des inhomogénéités des densités dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation.

C'est l'approche GGA, aussi dénommée approche semi-locale dans la littérature, apparaît déjà dans l'article fondateur de Kohn et Sham et reprise un peu plus tard par Ma et Brueckner pour construire l'approximation d'Expansion de Gradient (GEA).

Cependant le trou d'échange, même s'il est mieux modélisé à courte distance que le trou LDA présente un sérieux défaut à longues distances, du fait l'apparition de fonctions oscillantes sans justifications physiques. Il ne respecte pas la règle de normalisation dans le

modèle GEA. Afin de remédier à ce comportement oscillant à longue distance, l'idée d'une troncature dans l'espace réel se révèle être la base de l'approximation GGA.

Dans le même temps **Becke** propose la construction d'une fonctionnelle d'échange avec correction de gradient pour l'approche empirique, qui se révèle être de la même forme que celle proposée par **Perdew**, soit avec l'aide d'un gradient réduit.

Dans cette approximation, l'expression d'Exc s'écrit en fonction de la densité électronique et son gradient sera sous la forme suivante :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II. 32})$$

Où $f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité.

Comme $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}$ le terme en LDA (et LSDA) est paramétrée, f_{xc} doit être aussi paramétrée sous forme analytique. Il existe de nombreuses paramétrisations de la fonction f_{xc} en GGA. Ces derniers dépendent du choix de l'étude (propriétés structurales, électroniques, structure de bande). La GGA conduit à une augmentation significative des paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds (métaux de transition).

L'approche locale est la mère de toutes les approximations, qui utilise que les densités de spin sous la forme LSDA, suivant par l'approximation GGA qui amène une meilleure précision.

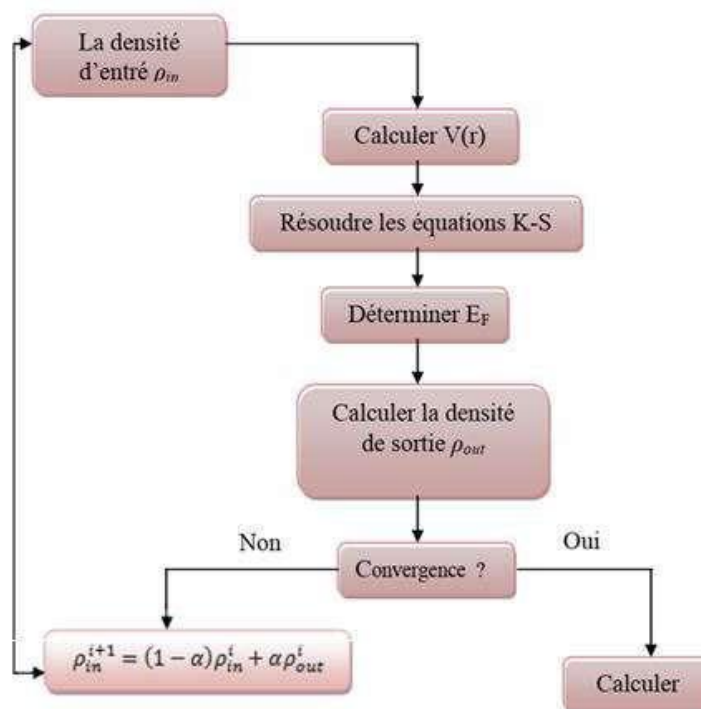


Figure II.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.10- La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [12], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) élaborée par Slater [13-14] (cette méthode est détaillée encore plus dans le livre de Loucks [15]). Avant de décrire la méthode FP-LAPW, et d'exposer leur principe, nous allons voir les différents aspects de la méthode APW et rappellerons ces bases.

II.11- La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [16]. Il introduisit en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham.

Dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- Des sphères (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_α .
- Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «MuffinTin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère (MT) de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II.2).

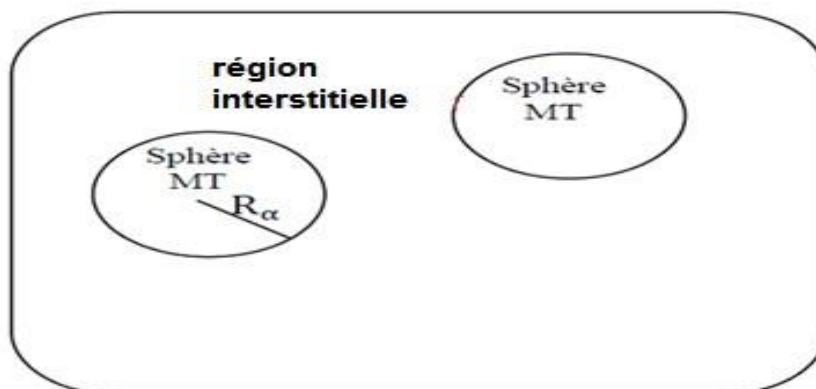


Figure II.2: Potentiel « Muffin-Tin » (MT).

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 33})$$

Où R_α est le rayon de la sphère (MT), Ω : Volume de la cellule.

Y_{lm} Les harmoniques sphériques, $C_{\vec{G}}$ Coefficients de développement.

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

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (\text{II. 34})$$

Où E_l : paramètre d'énergie, $V(r)$: La composante sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales définies par (II.32) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [17] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{d^2 r} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{d^2 r} \quad (\text{II. 35})$$

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

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.31) et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est 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 symétrie du matériau [17]. Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(\vec{r})$ à la surface de la sphère (MT), les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients $C_{\vec{G}}$ des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [18], nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(r)} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} J_l(|\vec{K} + \vec{G}| r_0) Y_{lm}^*(\vec{K} + \vec{G}) \quad (\text{II. 36})$$

J_l : La fonction de Bessel et $C_{\vec{G}}$ sont les coefficients des ondes planes existantes dans la région interstitielle.

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.34). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère (MT), entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [19] et par Andersen [20]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(\vec{r})$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U_l'(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.12- Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) :

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $U_l'(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $U_l'(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire à la condition suivante [18] :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) rU_l'(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.37})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales $U_l(r)$ et $U_l'(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}U_l'(r)]Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.38})$$

Où A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $U_l(r)$.

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $U_l'(r)$.

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction $U_1(r)$, peut être développée en fonction de sa dérivée $U_1'(r)$, et de l'énergie E_l [21].

$$U_1(E, r) = U_1(E_l, r) + (E - E_l)U_1'(r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.39})$$

Où $(E - E_l)^2$: représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$ [18]. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si $U_1(r)$ est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $U_1'(r)$ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubet [22] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_l de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées.

Malheureusement, l'utilisation des dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [23] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II.13- Amélioration de la méthode (FP-LAPW) :

L'énergie de linéarisation E_l est d'une grande importance dans la méthode (FP-LAPW).

Puisque, au voisinage de E_1 , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable et dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes.

Cependant, ce n'est pas toujours possible et dans certains cas le choix d'une seule valeur de E_1 ne suffit pas pour le calcul de toutes les bandes d'énergie. On rencontre ce genre de problème par exemple avec les matériaux à orbitales $4f$ [24, 25], ainsi qu'avec les éléments des métaux de transition [26-27]. C'est le problème fondamental de l'état dit de semi-cœur : Un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'un des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergies multiples, ou le développement en orbitales locales.

II.13.1- La méthode LAPW+LO :

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [23] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_1) + B_{lm} U'_l(r, E_1) + C_{lm} U'_l(r, E_1)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 40})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction.

Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.13.2- La méthode APW+lo :

Le problème rencontré dans la méthode APW consiste à la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante. Sjösted, Nordström et Singh

[28] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages 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*) et qui ne requiert 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 $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait 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 :

- 1) Des ondes planes *APW* avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 41})$$

- 2) Les orbitales locales (*lo*) dans la méthode *APW+lo* sont définies comme suit :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U'_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 42})$$

Dans le calcul, une base mixte *LAPW* et *APW+lo* peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états *3d* des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base *APW+lo* et le reste avec une base *LAPW* [28].

II.14- Le concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [28] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère (MT) et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 43})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 44})$$

II.15- Le code de calcul Wien2k :

Le code WIEN2k [29] est basé sur la méthode FP-LAPW, il peut seulement être appliqué aux systèmes périodiques et est donc principalement utilisé pour les calculs des matériaux cristallins. WIEN2k comporte deux parties principales comme la montre la Figure.II.3. La première partie est l'initialisation (partie gauche de la (Figure.II.3), qui sert à vérifier si les sphères MT chevauchent, génère un nouveau fichier de structure en fonction de son groupe d'espace, détecte ses opérations de symétrie, génère un k-mesh dans la zone de Brillouin BZ, et obtient la densité d'essai d'entrée. Les différents programmes utilisés par Wien2K sont indépendants et sont rédigés en FORTRAN 90 et ils sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Les programmes de l'initialisation sont résumés comme suit :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des 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.

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

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 le potentiel pour la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

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.

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

OPTIMISE : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

TETRA : calcul la densité d'états totale et partielle.

SPAGHETTI : calcul la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

OPTIC : calcul les propriétés optiques.

XSPEC : calcul les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la Figure.II.3.

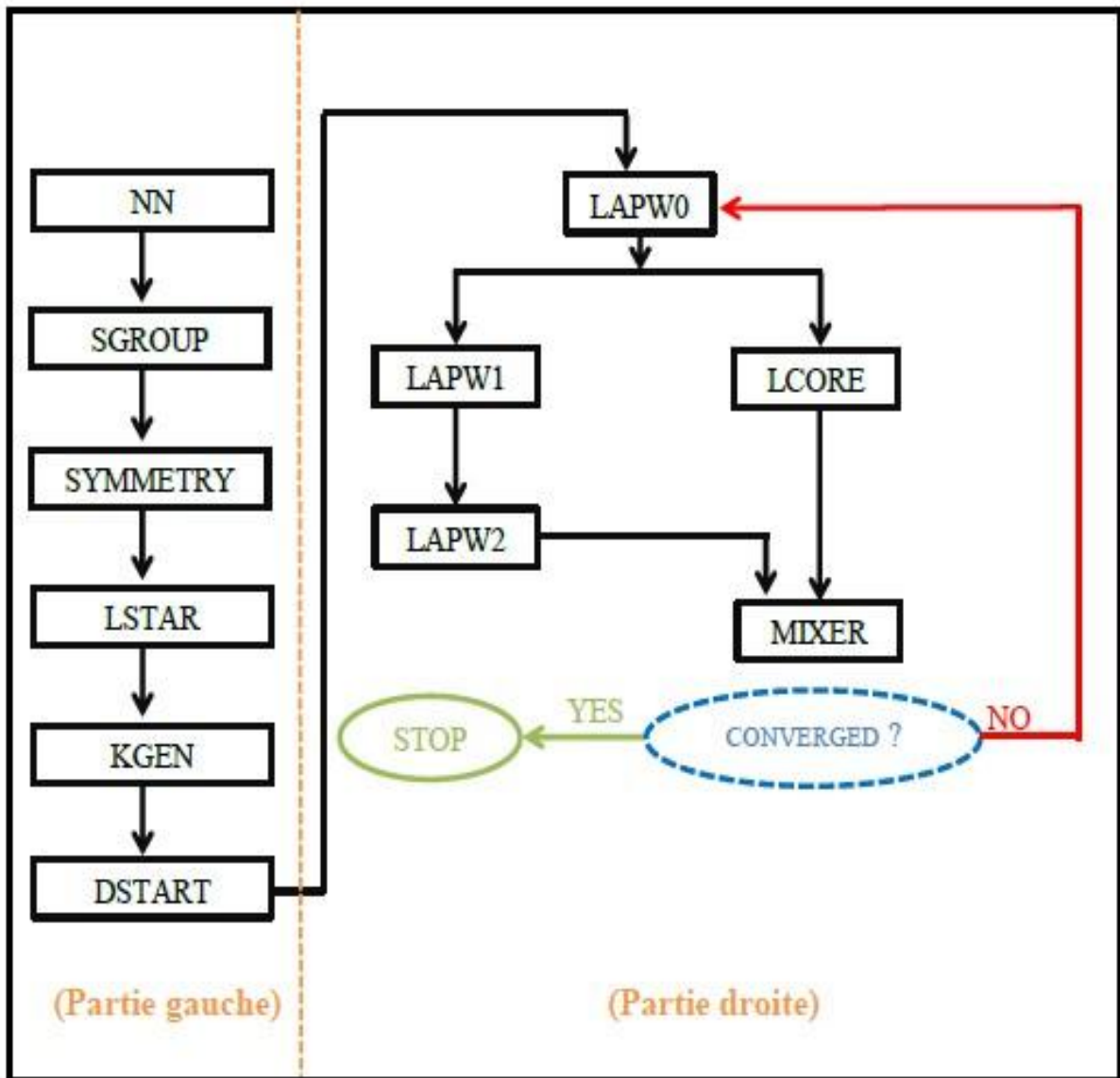
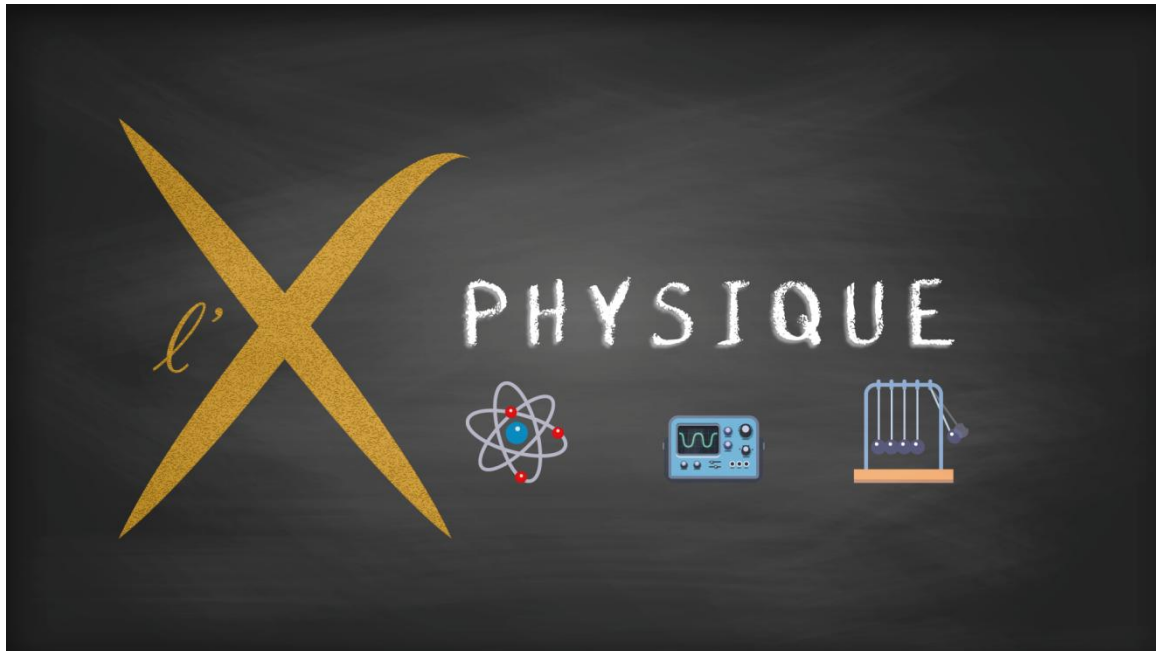


Figure II.3 : L'organigramme des programmes du code Wien2k.

Référence :

- [1] R. G. Parr. and W. Yang. « Density Functional Theory », Oxford University Press, (1989).
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [3] J. F. Hamilton, Adv. Phys. 37, 359 (1988).
- [4] J. F. Hamilton, Adv. Phys. 37, 359 (1988).
- [5] J. E. Enderby, A. C. Barnes, Rep. Prog. Phys. 53 85 (1990).
- [6] S. Cottenier, Density functional. Theory and the family of (L) APW-methods : a step-by step introduction, (2002).
- [7] D. J. Singh, Plane waves, Pseudo-potentials and LAPW Method, Kluwer Academic Publisher, Boston, (1994).
- [8] M. Haroun, Rapport de stage de DEA, Université Louis Pasteur de Strasbourg, France, (2002).
- [9] M. Usuda, Quasi-particle band-structure calculation based on the FP-LAPW method, PhD thesis, University of Tokyo, (2002).
- [10] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [11] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 34, 13244, (1992).
- [12] K. Endo, K. Yamamoto, and K. Deguchi, J. Phys. Chem. Solids 54, 15 (1993).
- [13] A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 39, 1760 (1989).
- [14] R. Wentzcovitch, K.J. Chang and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 34, 107 1 (1 986).
- [15] R. Wentzcovitch, M. L. Cohen, and Pui K. Lam, Phys. Rev. B 36,6058 (1987).
- [16] J. Korryng, Physica 13, 392 (1947).
- [17] M. B. Kanoun, Thèse de doctorat, université de Tlemcen (2004).
- [18] D. D. Koelling and G. O. Arberman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [19] S. Cottenier, ISBN 807215 90 (2002).
- [20] C. Bowen, G. Supiyama and B. J. Alder, Phys. Rev. B50, 14838 (1994), S. Moino, M.Ceperley and G. Senatore, Phys. Rev. Lett.69 (1995).
- [21] T. Takeda, J. Kubler and J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [22] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [23] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44 7451(1991).
- [24] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42 8858(1990).
- [25] D. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43 1441(1991).
- [26] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46 5849(1992).
- [27] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [28] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [29] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, Techn. Universitat, Vienna, Austria, (2001).

Chapitre III



CHAPITRE III

Résultats et discussion

III.1-Introduction :

Le but de notre travail est l'étude des propriétés structurales telles que (la stabilité structurales le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée...) pour les propriétés électroniques, nous intéressent par la détermination de : la structure de bande, la densité d'état totale et partielle pour les trois matériaux ($\text{Eu}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ X= Sc, Ti et V).

III.2-Détails de calcul :

Pour déterminer les propriétés structurales et électroniques et magnétiques de composé monoxyde de l'euporium EuO dopé au Sc, Ti et V, on utilise la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) implanté dans le code WIEN2K [1]. Dans le cadre de la DFT.

Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation de gradient généralisé GGA PBE sol (Perdew-Burke-Ernzerhof), les densités électroniques et le potentiel qui sont développés en combinaison harmoniques sphériques multiplient par les fonctions radiales autour des sites atomiques c'est à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cutoff (rayon de coupure) $L_{\max} = 10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cutoff (rayon de coupure) $R_{\text{mt}} * K_{\max}$ (Ou R_{mt} est le plus petit rayon de la sphère MT, K_{\max} est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes). La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants:

Les rayons de Muffin-tin (R_{mt}), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de R_{mt} que nous avons utilisées pour Eu, O, Sc, Ti et V représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :

- Assurer de l'intégration de la majorité des électrons du cœur dans la sphère (Muffintin).
- Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

Le paramètre de coupure $R_{\text{mt}} * K_{\max}$, R_{mt} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{\max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement d'ondes planes des fonctions propres.

Les résultats sont obtenus avec une convergence en énergie de l'ordre de -6 Ry. $G_{\max}=12$ est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement d'ondes planes de la densité de charges.

Nous avons utilisé pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin 2000 k-points spéciaux équivalents à une grille [12x12x12].

Le calcul a été effectuée d'une façon auto-cohérent en utilisant l'approximation GGA de Perdew-Burke-Ernzer PBEsol pour le potentiel d'échange-corrélation.

Les paramètres utilisés sont donnés dans le **Tableau III.1**.

	R_{mt}^* K_{max}	k points	R_{mt} de Eu	R_{mt} de Sc	R_{mt} de Ti	R_{mt} de V	R_{mt} de O
Eu_{0.75} Sc 0.25O	7	2000	2.37	2.05	/	/	1.95
Eu_{0.75} Ti 0.25O	7	2000	2.37	/	2.01	/	1.95
Eu_{0.75} V 0.25O	7	2000	2.37	/	/	2.10	1.95

Tableau III.1 : Les valeurs de R_{mt}^* K_{max} , K points de $Eu_{0.75}X_{0.25}O$ (X= Sc, Ti et V).

Les paramètres structuraux obtenus par optimisation géométrique sont utilisés dans les calculs.

Les configurations électroniques pour les atomes de composés $Eu_{0.75}X_{0.25}O$ (X= Sc, Ti et V) sont :

- **Eu** ([Xe] $4f^7 6s^2$) ;
- **Sc** ([Ar] $3d^1 4s^2$) ;
- **Ti** ([Ar] $3d^2 4s^2$) ;
- **V** ([Ar] $3d^3 4s^2$) ;
- Et **O** ([He] $2s^2 2p^4$).

III.3-Les propriétés structurales et Stabilité thermodynamique :

L'étude des propriétés structurales consiste à déterminer le système cristallin, la constante de la maille et le module de compressibilité du matériau, ainsi que sa dérivée première par rapport à la pression. La caractérisation structurale est très importante, du fait qu'elle sert à déterminer d'autres propriétés des matériaux. Lors de l'application de la méthode d'énergie totale à un solide ayant une structure cristalline donnée, on doit calculer les grandeurs à l'état statique. Parmi les paramètres structurales, on cite le système cristallin, la constante de la maille a , le module de compressibilité B et sa première dérivé par rapport à la pression B' .

III.3.1-Les structures cristallines des composé $\text{Eu}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ (X= Sc, Ti et V) :

Dans cette structure, la maille conventionnelle est cubique face centré avec un espace de groupe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ N°225 qui contient huit atomes, l'atome de:

- **Eu** occupe les positions $(0 ; 1/2 ; 1/2)$ $(1/2 ; 0 ; 1/2)$ $(1/2 ; 1/2 ; 0)$;
- L'atome **X= Sc, Ti et V** $(0 ; 0 ; 0)$;
- Et l'atome **O** $(0 ; 1/2 ; 0)$ $(0 ; 0 ; 1/2)$ $(1/2 ; 0 ; 0)$.

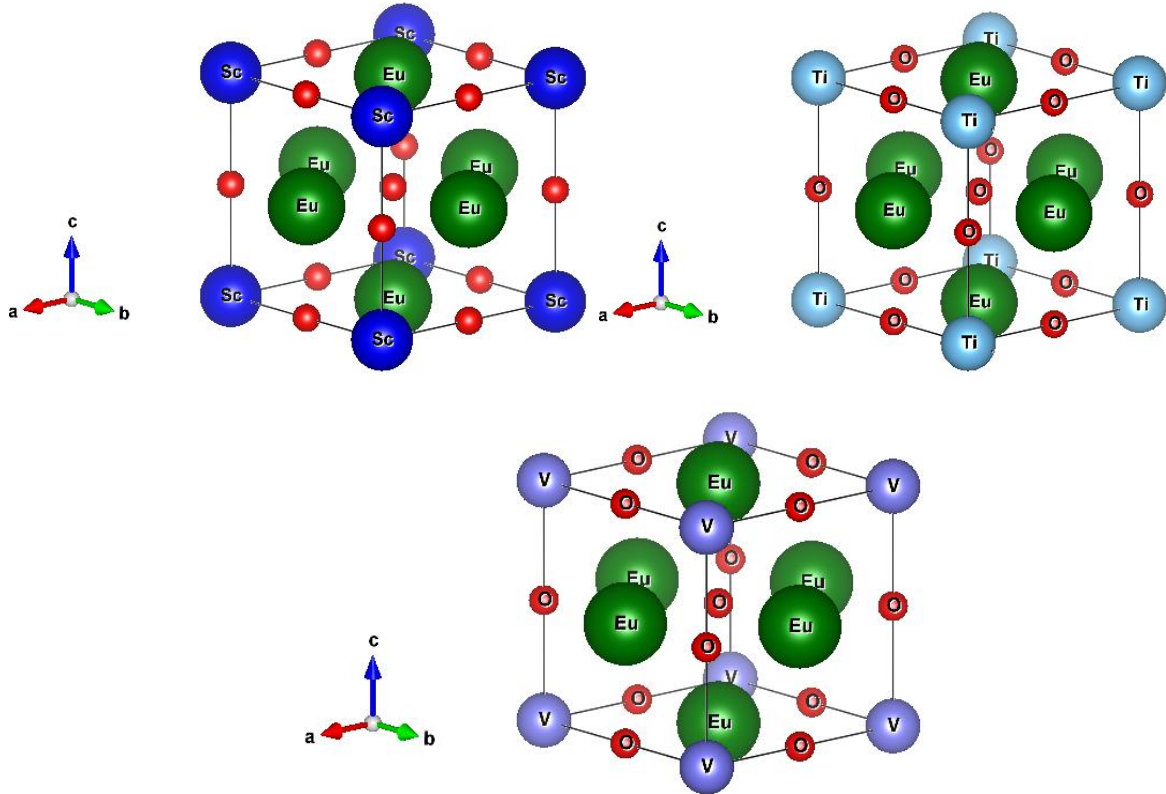


Figure III-1 : La structure cristalline d' $\text{Eu}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ (X= Sc, Ti et V).

III.3.2-Constante de la maille et module de compressibilité :

Les paramètres du réseau de l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, et en utilisant l'équation de Murnaghan [2] donnée par :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B_p'}{B} \right) \tag{III. 1}$$

Le module de compressibilité (B) est calculé par expression suivante :

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

Le module de compression à l'équilibre est évalué en ajustant la courbe de variation de l'énergie totale, en fonction du volume obtenue en fin de cycle à l'équation de Murnaghan [3] donnée par :

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

La **figure III.2** : représente la variation de l'énergie avec le volume pour nos composés : $\text{Eu}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ (X= Sc, Ti et V).

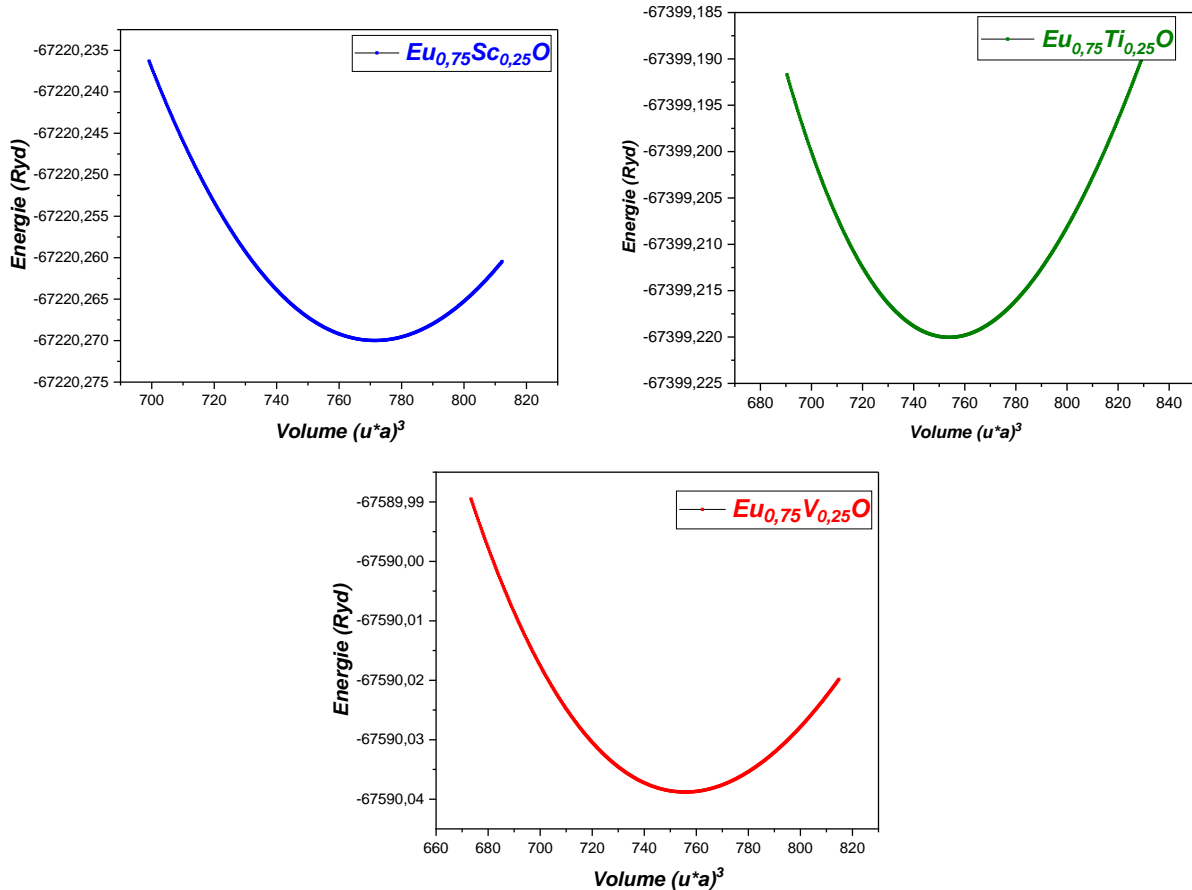


Figure III-2 : Variations des énergies totales en fonction des volumes.

Pour déterminer les différentes propriétés de l'état fondamental, il est nécessaire de procéder à l'optimisation de l'énergie totale pour le système étudié. La procédure commune utilisée pour déterminer ces propriétés consiste à effectuer un calcul « Self-consistant » de l'énergie totale pour les différentes valeurs de volume de la maille élémentaire (V_0).

Par la suite, on détermine les paramètres structuraux à l'équilibre comme la constante du réseau d'équilibre (\mathbf{a}_0), le module de compressibilité (\mathbf{B}) et sa première dérivée par rapport à la pression (\mathbf{B}') et le minimum de l'énergie totale (E_{\min}) de $\text{Eu}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ (X= Sc, Ti et V).

Nous remarquons que l'insertion de l'atome scandium Sc dans le matériau hôte EuO induit une diminution de paramètre de mail de l'ordre 5.71% car le rayon de l'atome de Sc est plus petit que le rayon de l'atome d'Eu. La rigidité de matériau augmente de l'ordre 4.12%. Le paramètre de mail de composé diminue lorsque l'atome inséré passe de configuration $3d^1$ à $3d^2$ ou de $3d^1$ à $3d^3$ mais le remplacement de Vanadium par le titan dans le matériau $\text{Eu}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ lève légèrement le paramètre de mail parce que le rayon de l'atome V est moins de 2.28% par rapport au rayon de Ti. D'après notre recherche bibliographique nous constatons qu'il n'existe pas à littérature aucun travail pour comparer nos résultats.

Tableau III.2 : le Paramètre du réseau a (Å), module de compressibilité B , sa dérivée B' et l'énergie totale minimale E_{\min}

	$a(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	B'	$E_{\min} (\text{Ryd})$
$\text{Eu}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{O}$	4.8533	114.5413	5.1768	-67220.269927
$\text{Eu}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$	4.8162	135.6907	3.6987	-67399.220033
$\text{Eu}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}$	4.8201	135.3349	3.5871	-67590.038807
EuO	$5.1439 + 0.0005 [4]$	$110 \pm 5 [5]$		

Ref [4] et Ref [5]

III.3.3- L'énergie de formation :

L'énergie de formation moyenne d'un matériau c'est l'énergie nécessaire pour séparer ses composantes en atomes libres. C'est une mesure de l'intensité de la force qui se lie à l'ensemble des atomes qui sont en corrélation avec la stabilité structurale de l'état fondamental.

L'énergie de formation d'un cristal (E_f) est définie comme étant la différence entre l'énergie du cristal, et la somme des énergies des éléments constituant ce cristal, dans leurs états standards (un corps est dit à l'état standard lorsqu'il est pur, non mélangé et dans son état physique le plus stable).

Si l'énergie de formation est négatif donc le composé peut former et être stable thermodynamiquement.

Le composé EuO existe expérimentalement, et l'énergie de formation d' $\text{Eu}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ ($X = \text{Sc}, \text{Ti}$ et V) donné par la relation suivante :

$$E_f = E_{\text{tot}}(\text{Eu}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}) - [E(\text{Eu}) + E(\text{X}) + E(\text{O})] \quad (\text{III. 4})$$

Composées	L'énergie de formation E_f (Ryd)
$\text{Eu}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{O}$	-0.5271
$\text{Eu}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$	-0.5237
$\text{Eu}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}$	-0.5313

Tableau III.3 : les énergies de formations de ($\text{Eu}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ X= Sc, Ti et V).

D'après les résultats présentés dans le **tableau III.3**, nous constatons que les composés $\text{Eu}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ (X= Sc, Ti et V) peuvent être synthétisés expérimentalement car on a trouvé les énergies de formation négatives. Ça nous indique que les composés doivent être stables à l'équilibre thermodynamique.

III.4-Propriétés électroniques :

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons formées entre les différents éléments qui constituent ce matériau. De ce fait, il est indispensable d'étudier les structures de bandes ainsi que les densités d'états électroniques pour une meilleure interprétation des propriétés physiques qui en découlent et le type métaux physiques (métal, semi-conducteur. Isolant).

III.4.1-Structure de bandes d'énergie :

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergies possibles en fonction du vecteur d'onde caractérisant les électrons d'un solide de façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, séparées par des "bandes" d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont considérées.

Les **Figures III.3, III.4 et III.5** présentent les structures de bande d'énergie des composés $\text{Eu}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ (X= Sc, Ti et V) calculées en utilisant l'approximation GGA-PBEsol selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

Le centre de la zone de Brillouin est noté Γ , on trace la structure de bande des ces composés pour les deux directions spin up (bleu) et spin down (vert) dans l'intervalle $[-8, 8\text{eV}]$ de tel façon que E_F situé au milieu de la bande interdit $E_F = 0$. On définit le gap

d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction pour les composés $\text{Eu}_{0,75}\text{X}_{0,25}\text{O}$ ($\text{X} = \text{Sc}, \text{Ti}$ et V).

On remarque que le minimum de la bande conduction et le maximum de la bande de valence située au niveau de Fermi de la première zone de Brillouin, présente un chevauchement ; c.à.d. une transition des électrons entre la bande de valence et la bande de conduction à la température 0K précisément au point Γ , cette transition d'électron prouve que les composés étudiés sont des métaux.

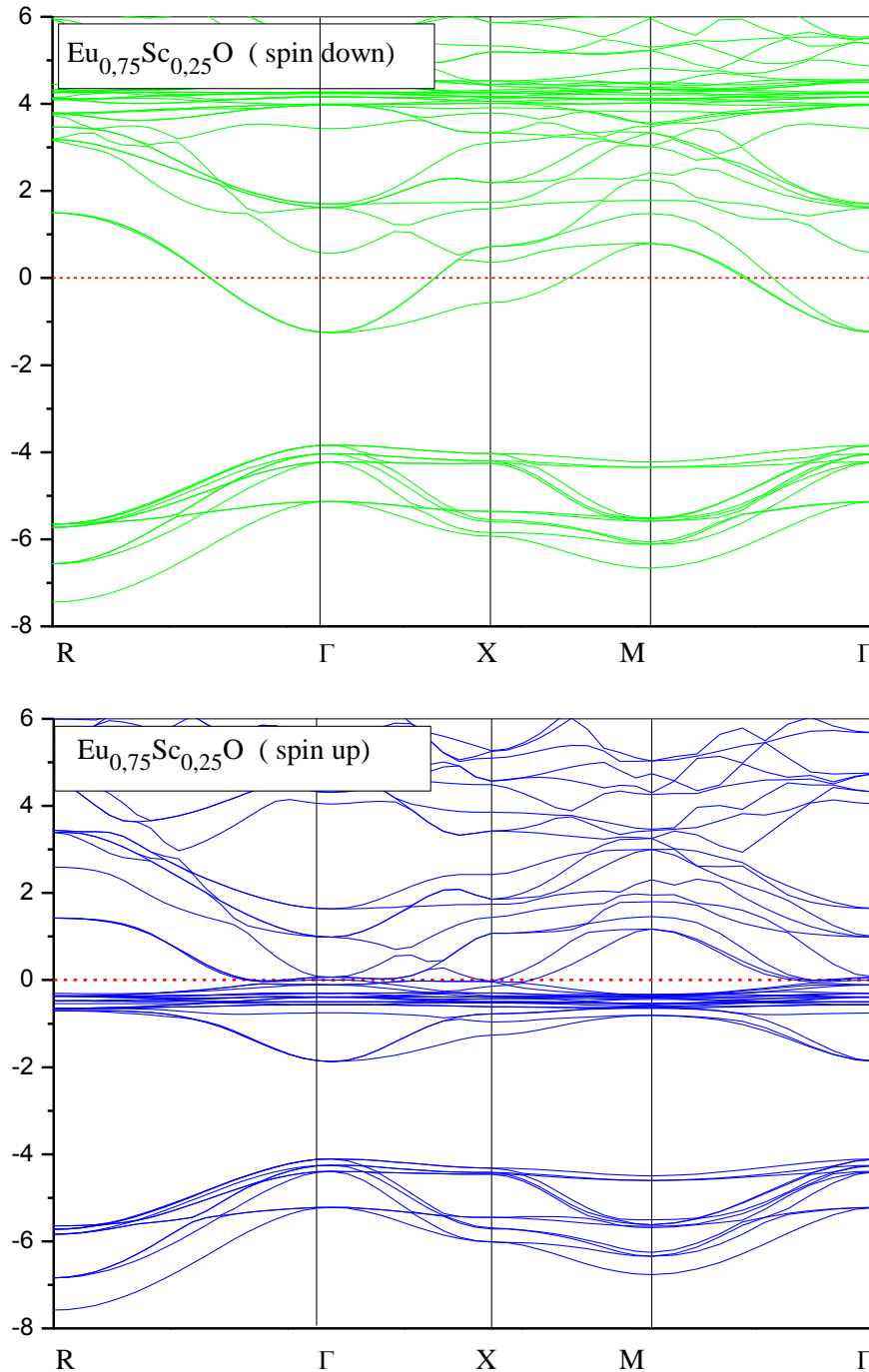
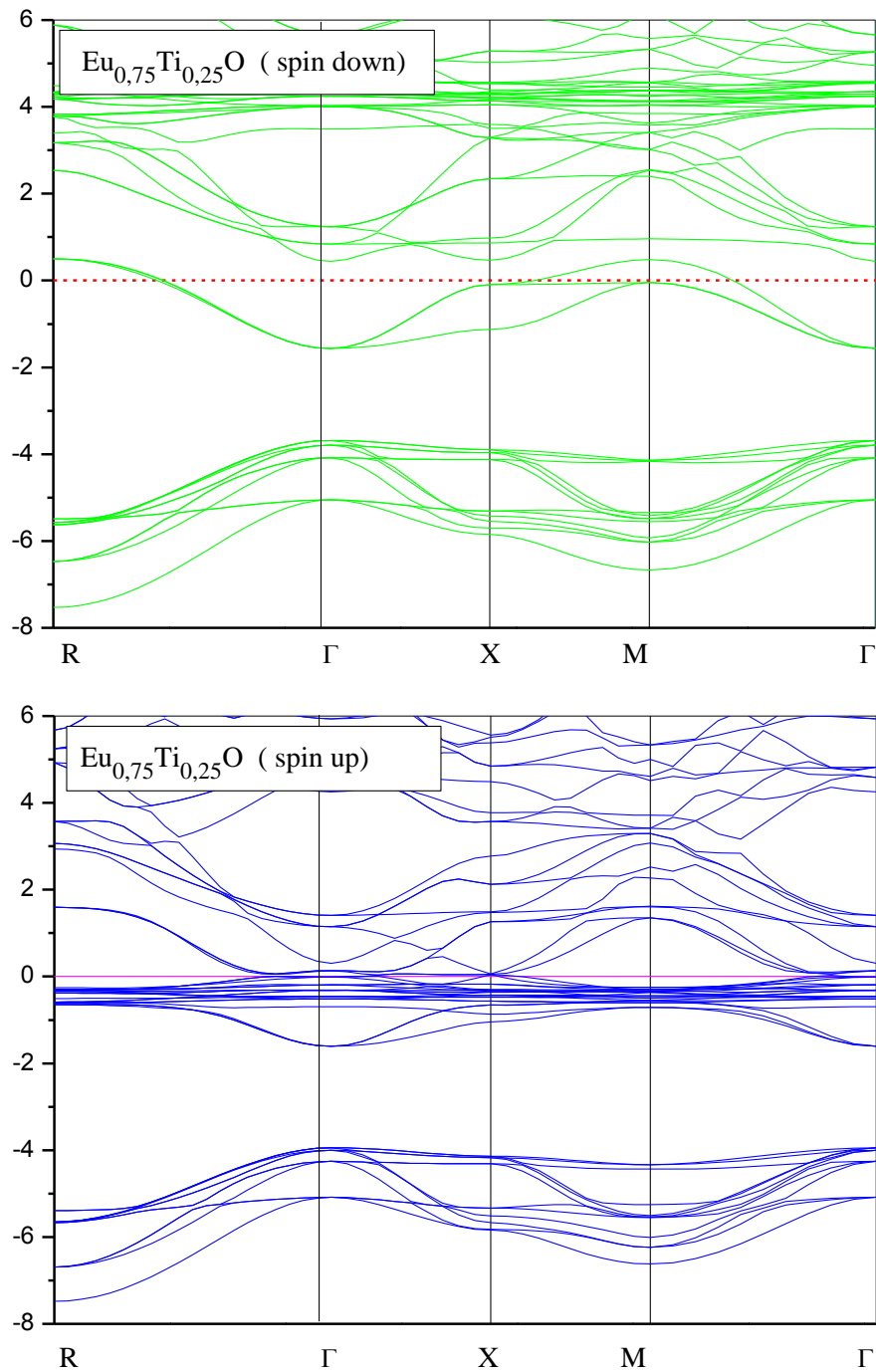


Figure III.3 : Structures de bandes électroniques de composé $\text{Eu}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{O}$.**Figure III.4** : Structures de bandes électroniques de composé $\text{Eu}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$.

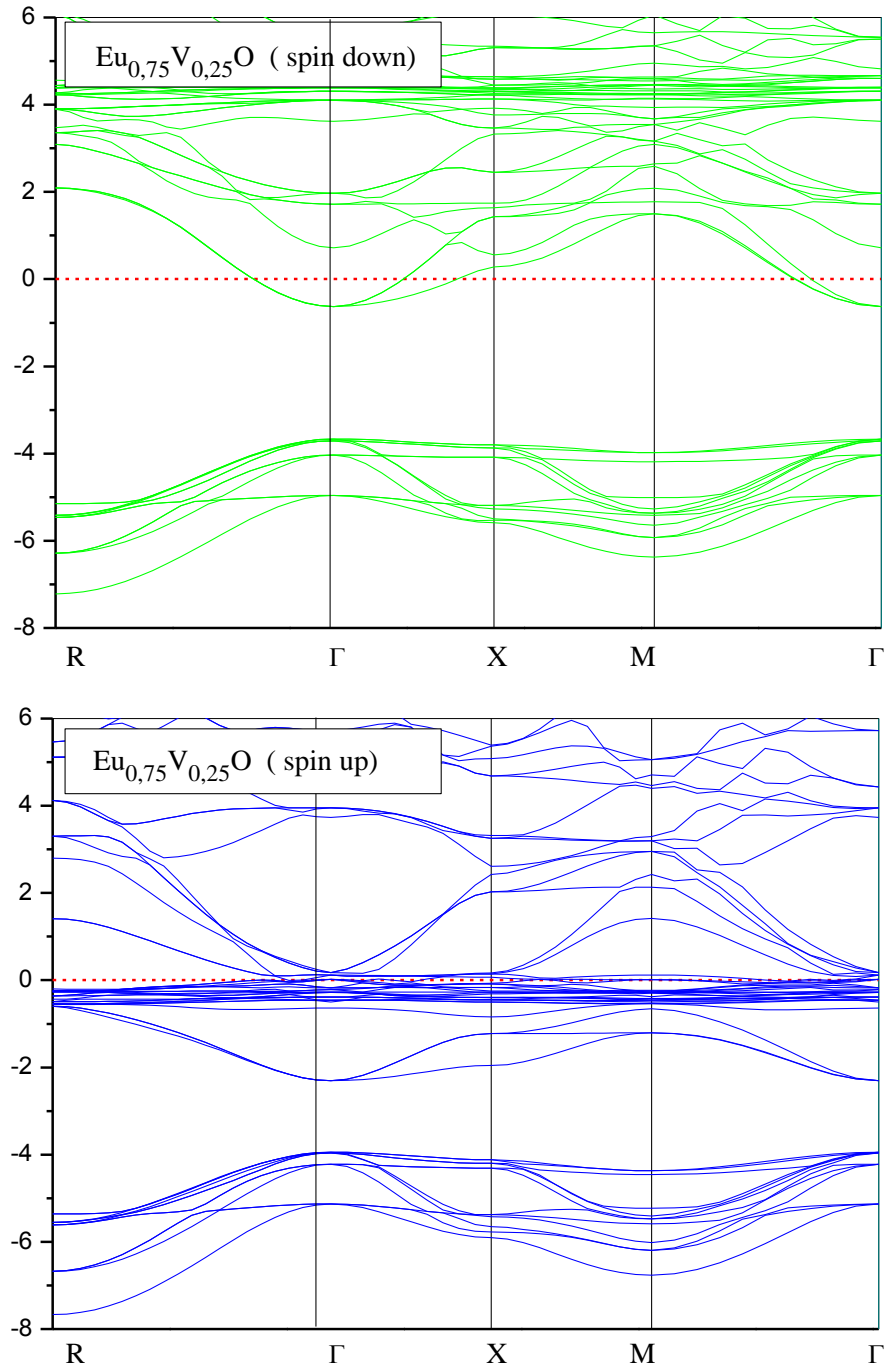


Figure III.5 : Structures de bandes électroniques de composé $\text{Eu}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}$.

Un pseudo gap est localisé dans la bande de valence près de niveau de fermi qui implique une possibilité que nos composés peuvent être des demi-métaux. Pour confirmer cette hypothèse il est nécessaire d'aller au de-là GGA soit avec la fonctionnelle GGA+U ou la fonctionnelle Hybride pour déplacer (explosé) les bandes au dessus de la BV, ou on modifier la concentration de dopant de telle façon d'aller au plus petite concentration. Le chercheur

Rochedi à trouver le caractère demi-métallique d'EuO dopé Ti et V mais avec une petite concentration [6].

III.4.2-Densité d'états électroniques (DOS) :

Les courbes de densités d'états électroniques (DOS Densité Of States) représentent le nombre d'états électroniques en fonction de l'énergie. Pour la représentation des DOS, l'origine des énergies est généralement fixée au niveau de Fermi. La densité d'état totale permet, par exemple, d'accéder aux propriétés de conduction électronique d'un matériau.

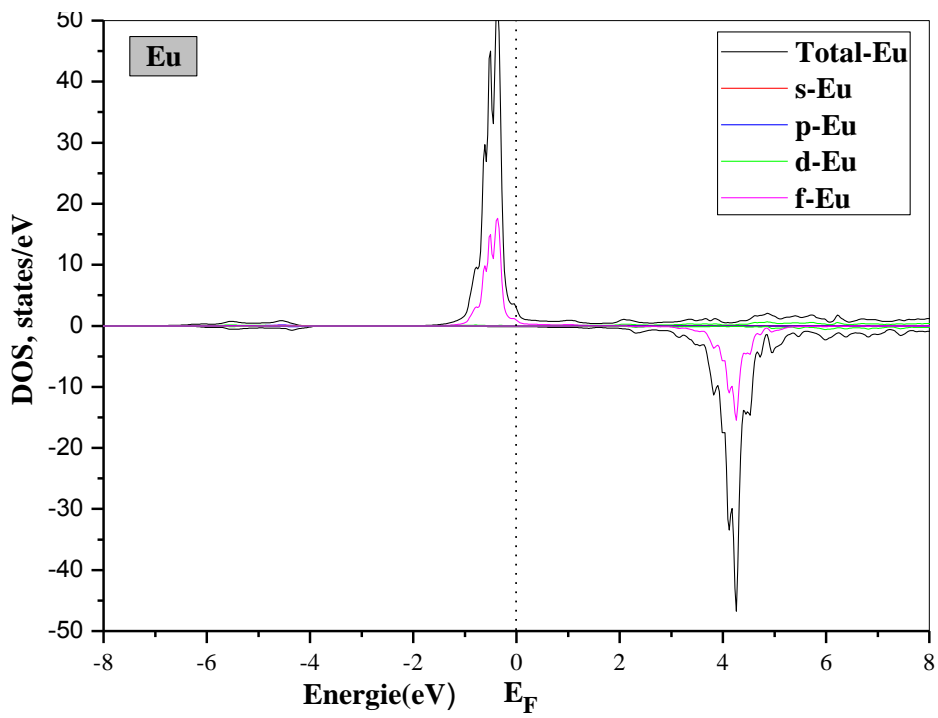
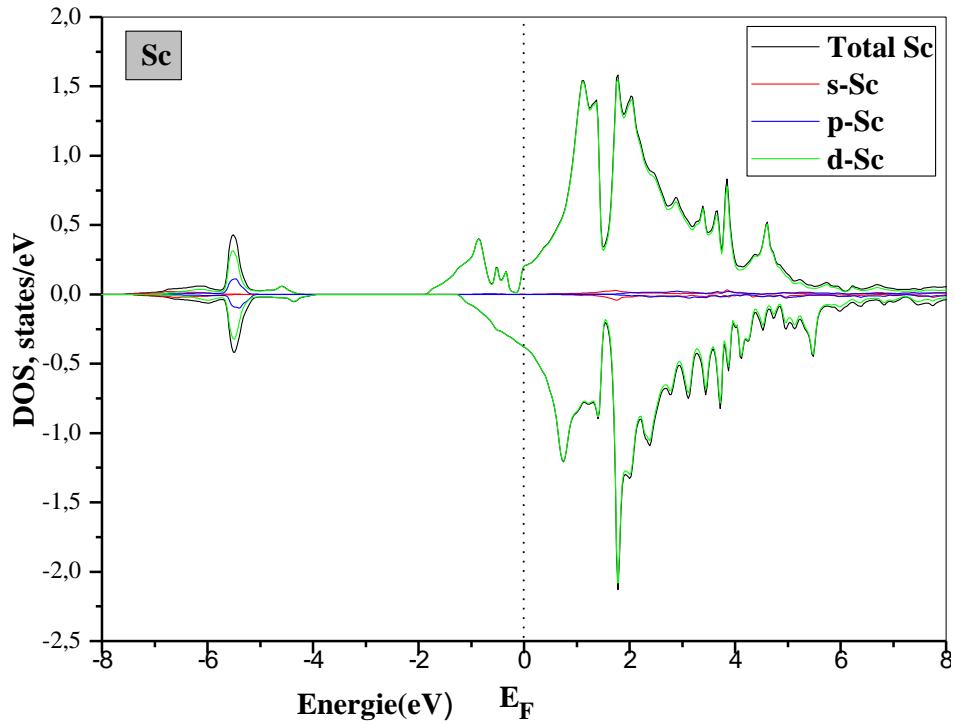
Les **figures (III.6-7-8-9)** représentent la densité d'état total et partielle des atomes de composés $\text{Eu}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ (X= Sc, Ti et V) calculée par GGA.

La meilleure façon d'étudier les propriétés magnétiques est de calculer la densité d'états électronique (DOS). Un moment magnétique apparaît lorsque la densité de spin up ou down est majoritaire par rapport à l'autre.

On remarque qu'il ressort clairement que la densité d'état partielle et totale reflète le type de conduction pour les trois composés métallique.

D'après les **figures III.6 III.7 et III.8**, il est clair aussi que l'atome de transition Sc, Ti et V influe sur le DOS total de composés. Par exemple l'atome de Scandium a une grande contribution dans la bande de conduction et représente une antisymétrie par rapport aux bandes minoritaires et majoritaires, ce qui mène le matériau à un caractère magnétique très prononcé ; ceci est visible grâce à l'intervalle $[-8 ; 8]$. La même chose est observée pour l'atome de Titane sauf qu'on remarque que le poids de DOS est rompu vers le niveau de Fermi pour les spins minoritaires. Pour le Vanadium on a presque perdu l'antisymétrie à cause de l'occupation d'autres électrons aux états d.

Pour les spins Up et Down on peut caractériser trois zones, le premier intervalle est $[-8 ; -2]$, dans cette zone intervenir on observe que la contribution de l'atome X (X= Sc, Ti et V) est faible à cause de l'influence des orbitales p de l'atome d'oxygène. Juste au-dessous de niveau de Fermi pour la deuxième zone la contribution est un mélange entre les états d de X (X= Sc, Ti et V) et f d'Eu dans un autre côté presque une absence totale de la densité au spin Down d'Eu et pour la dernière zone de l'intervalle $[2 ; 8]$ on remarque que l'atome X (X= Sc, Ti et V) a une forte contribution, une hybridation forte entre les états f d'Eu et les états d de X (X= Sc, Ti et V) au spin Down et une absence totale de la densité au spin Up d'Eu. L'atome d'O n'a aucun effet dans cette zone.



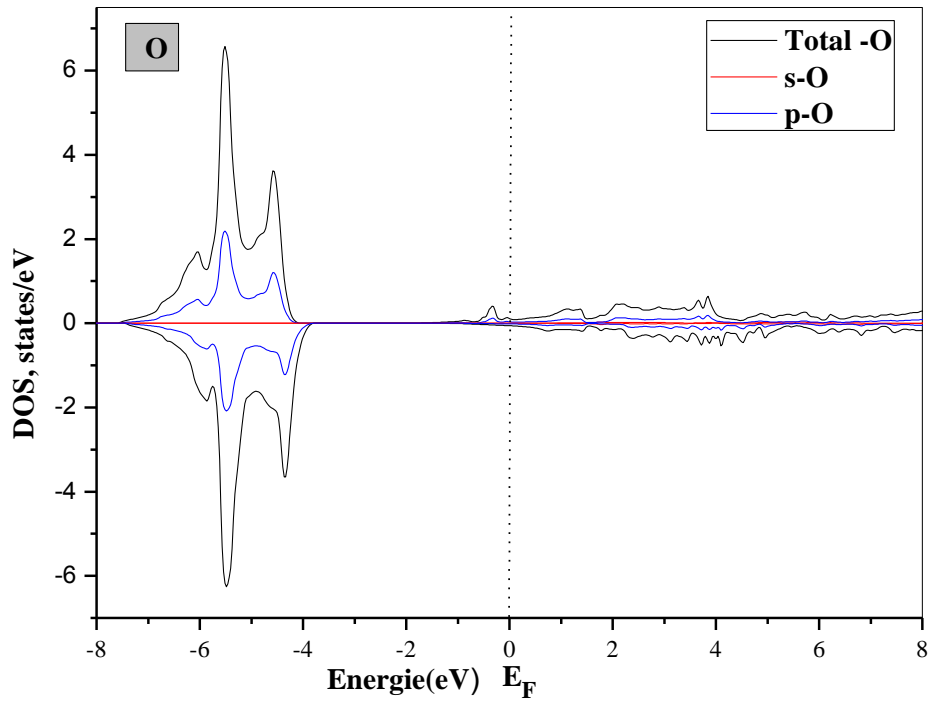
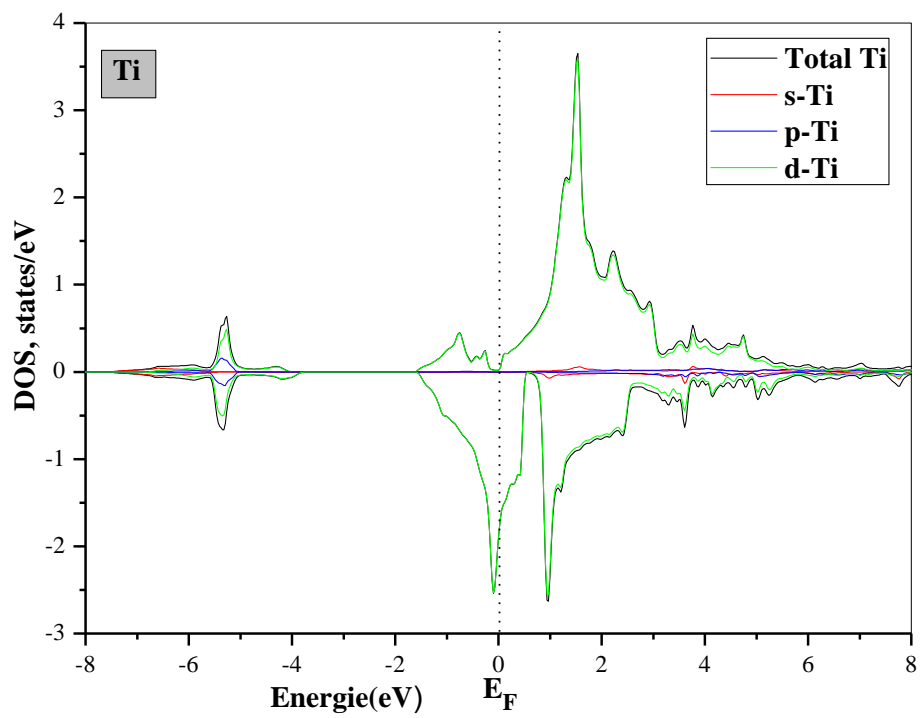


Figure III.6 : Les DOS des spins up et spins down d' $\text{Eu}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{O}$.



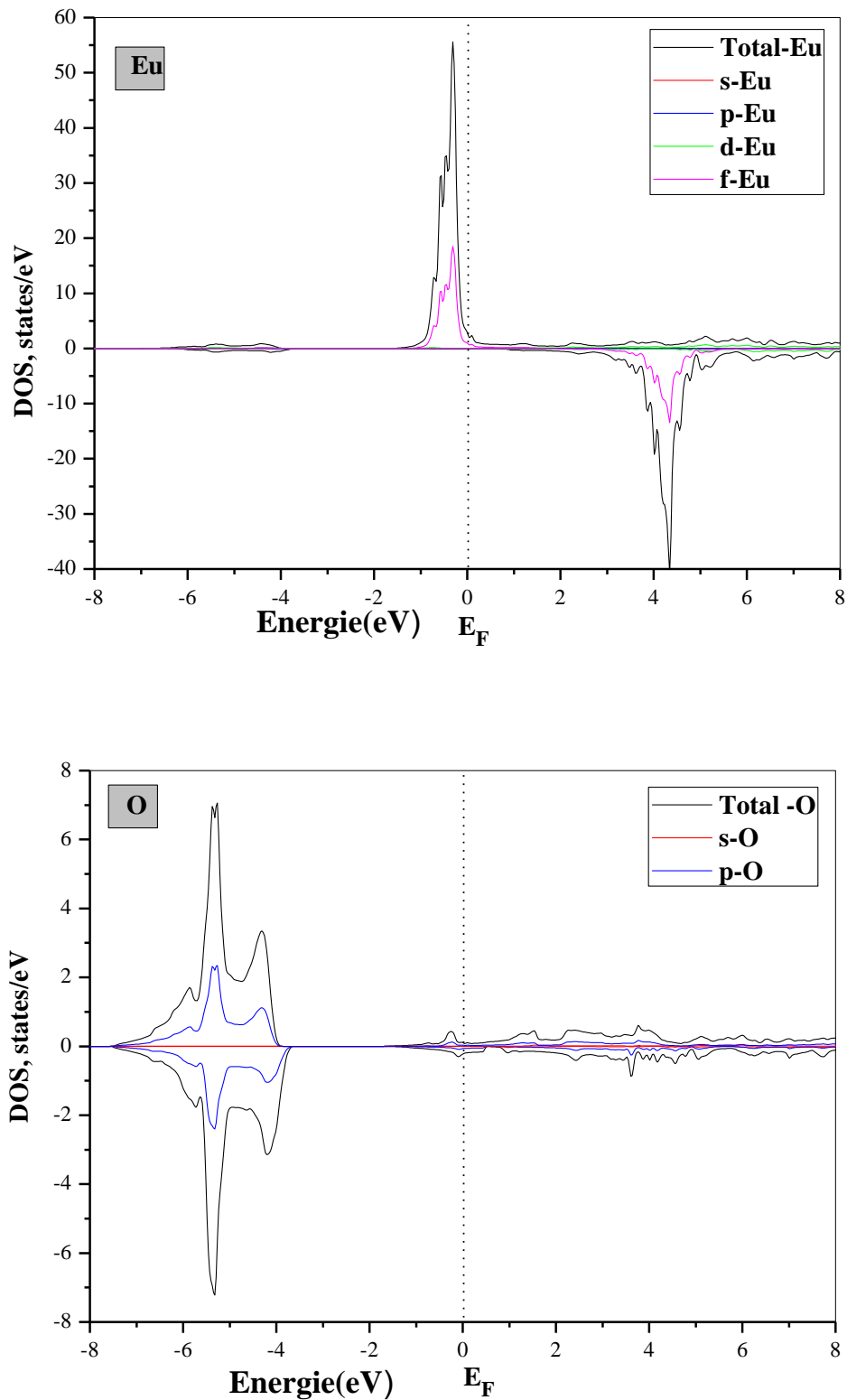
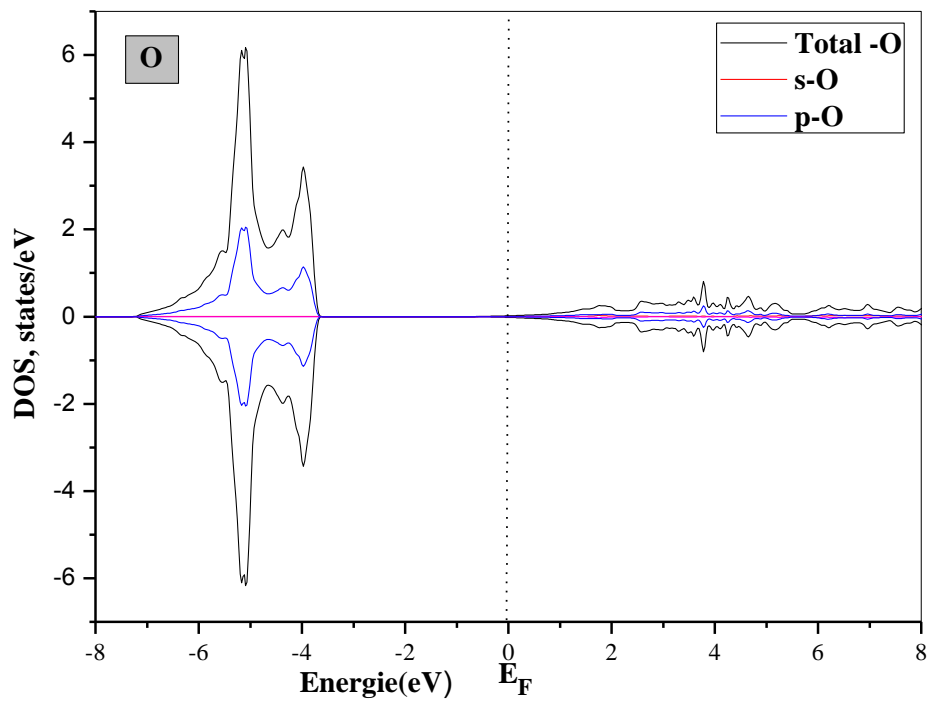
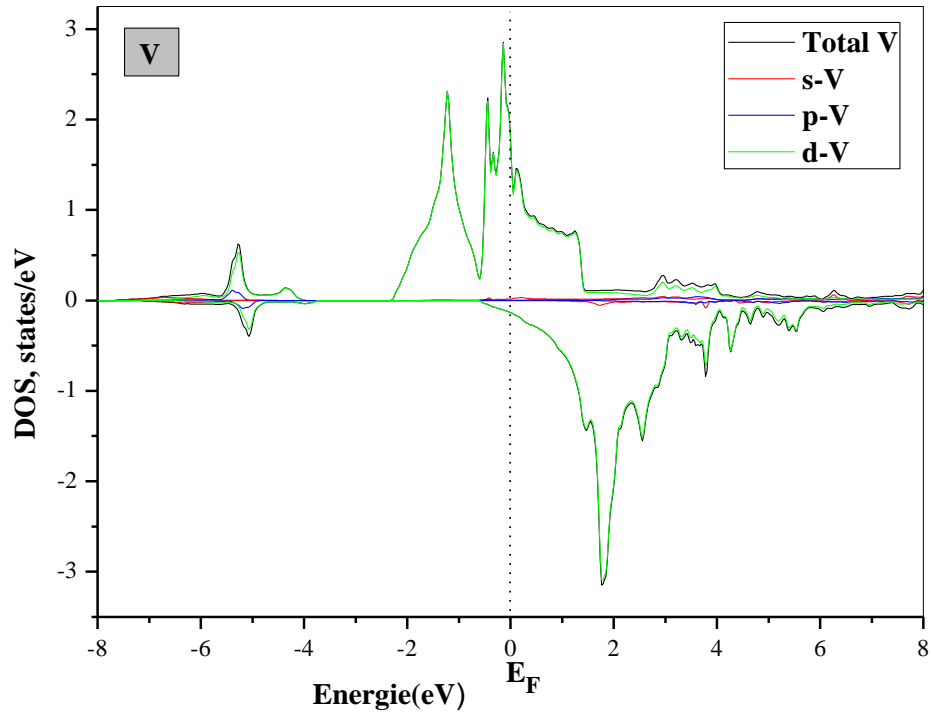


Figure III.7 : Les DOS des spins up et spins down d' $\text{Eu}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$.



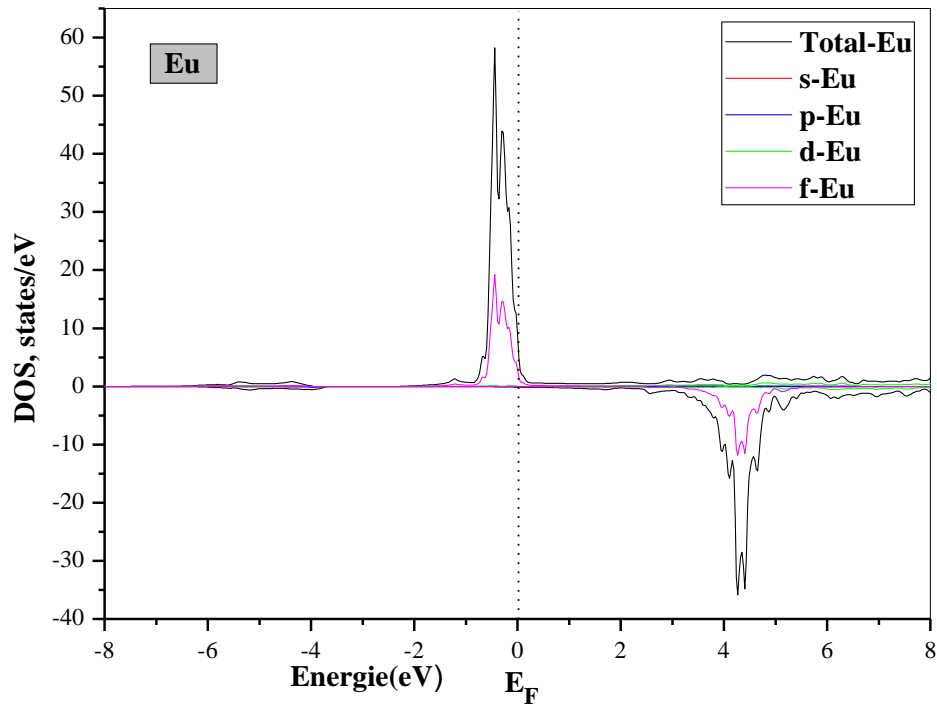


Figure III.8 : Les DOS des spins up et spins down d' $\text{Eu}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}$.

Pour voir clairement l'effet de l'atome de transition dans le composé EuO on a tracé la densité d'état partielle pour les états d de X (X= Sc, Ti et V) dans la **figure III.9**. La densité d'état est déplacée vers le niveau de Fermi lorsqu'on a la translation de $3d^1 \rightarrow 3d^2 \rightarrow 3d^3$ dans le canal majoritaire. Pour les spins minoritaires le poids de DOS est diminué au niveau de Fermi pour l'atome de $3d^3$ ce qu'ouvre une possibilité de la demi-métallicité, on peut atteindre à ce comportement par une correction de l'approximation utilisée. Le manque d'un électron aux états d de l'atome de transition détruit le caractère demi-métallique aux composés EuO dopé aux éléments de transition.

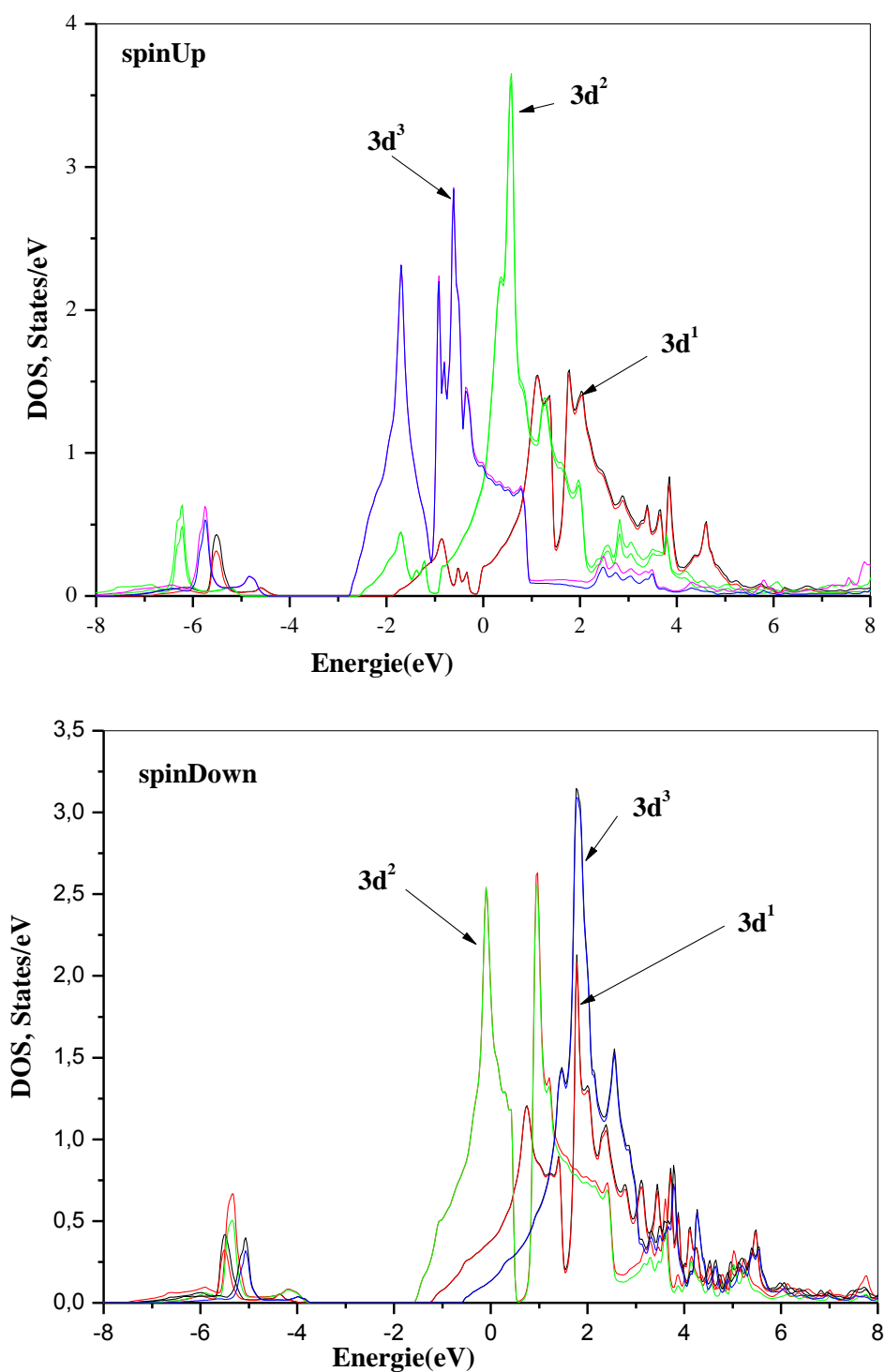


Figure III.9 : Les DOS des spins up et spins down de X= Sc, Ti et V.

III.5-Propriétés Magnétiques :

Dans cette partie, on présente et on discute les propriétés magnétiques. Pour se faire, les moments magnétiques totaux et partiels des composés $\text{Eu}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ (X= Sc, Ti et V), ont été calculés avec l'approximation GGA.

III.5.1-Moment Magnétique :

Le moment magnétique de spin est défini par la différence entre le nombre d'occupation total des orbitales de spins majoritaires et nombre d'occupation total des orbitales de spins minoritaires, respectivement.

	$M \mu_B$ (Total)	$M \mu_B$ (interstitiel)	$M \mu_B$ (Eu)	$M \mu_B$ (Sc)	$M \mu_B$ (Ti)	$M \mu_B$ (V)	$M \mu_B$ (O)
Eu_{0.75}Sc_{0.25}O	5.0996	0.9568	6.5560	0.0295	/	/	-0.1482
Eu_{0.75}Ti_{0.25}O	4.7010	0.5120	6.5351	/	- 1.0514	/	-0.1497
Autres cal [6]		/		/		/	
Eu_{0.95}Ti_{0.05}O	6.703		6.709		0.719		-0.060
Eu_{0.75}V_{0.25}O	5.8900	1.6140	6.5754	/	/	2.5010	-1.5592
Autres cal [6]		/		/			-
Eu_{0.95}V_{0.05}O	6.485		6.708			-1.83	0.065

Tableau III.4 : Les moments magnétiques total et interstitiels des atomes Sc, Ti, V, Eu et O qui constitue les composés Eu_{0.75}X_{0.25}O (X= Sc, Ti et V).

On note que le moment magnétique total est entre 4 et $5\mu_B$ pour les composés Eu_{0.75}X_{0.25}O (X= Sc, Ti et V). Le moment magnétique de l'atome Eu est $6.5\mu_B$ pour les trois matériaux Eu_{0.75}X_{0.25}O (X= Sc, Ti et V) et le moment magnétique de l'atome X (X= Sc, Ti et V) est inférieure par rapport aux moments magnétiques totaux. On conclut que l'atome X (X= Sc, Ti et V) influence légèrement sur le moment magnétique total. On constate toujours du **tableau III.3** que la contribution de l'atome Eu est beaucoup plus grande que celle de l'atome X (X= Sc, Ti et V) au niveau de Fermi, et le moment magnétique de l'atome O est négligeable. On constate que le caractère des composés Eu_{0.75}X_{0.25}O (X= Sc, Ti et V) est ferromagnétique.

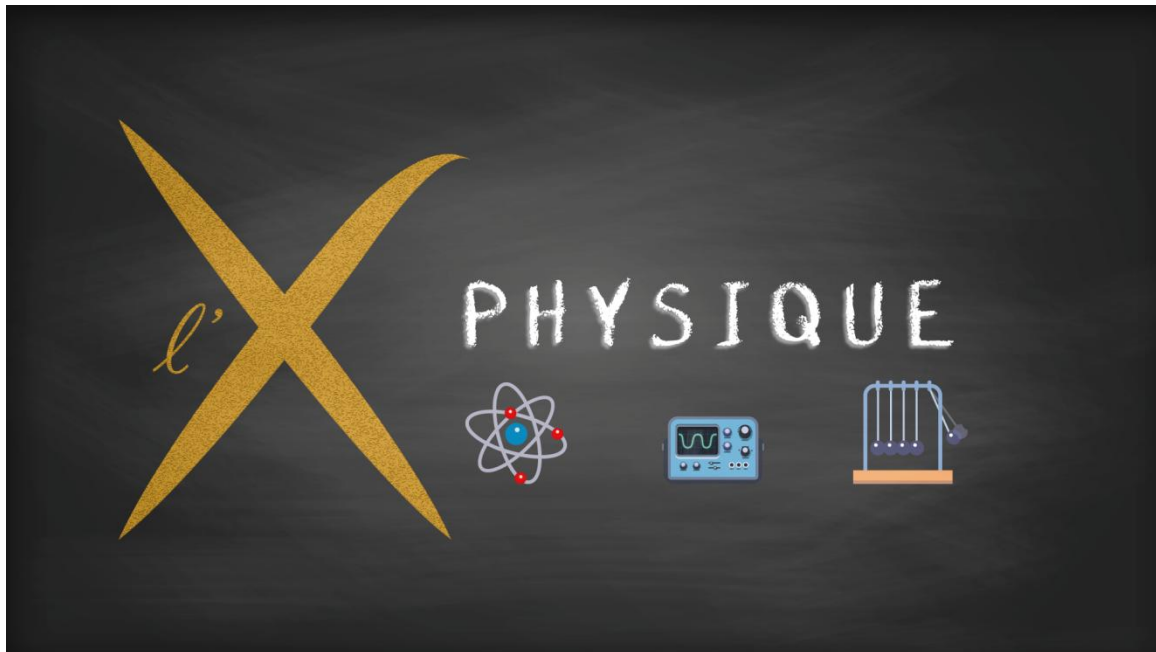
On peut faire la substitution par un élément de transition en concernant le moment magnétique d'Eu.

On suppose que nos résultats en bon accord avec les travaux de Rochedi, car le moment magnétique d'Eu c'est lui qui influence dans le moment magnétique totale.

Référence :

- [1] 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. Universität Vienna, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [2] Murnaghan F.D. *proc. Natl. Acad. Sci. Usa* 30, 5390 (1944).
- [3] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 5390.
- [4] H. A. Eick, N. C. Baenzigearn and L. Eyrinc, [contribution from the department of chemistry of the state university of iowa], *day 1* 4, 1956.
- [5] Jayaraman, A. Singh, A. K. Chatterjee, A. and Usha Devi, S. "Pressure-Volume Relationship and Pressure-Induced Electronic and Structural Transformations in Eu and Yb Monochalcogenides". *Phys. Rev. B* 9. 1974; (6): 2513–2520.
- [6] M. Rouchdi et al, *Solid State Communications* 268 (2017) 26–31.

Conclusion



Conclusion

Générale

Conclusion :

Pour tous nos calculs, nous avons choisi de travailler dans le cadre de la théorie de la Fonctionnelle de la densité en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW). Les effets d'échange-corrélation quant à eux étant traités dans le cadre de l'approximation du gradient généralisée (GGA).

Le premier objectif de ce travail consistait à étudier les propriétés structurales telles que la constante de réseau, le module de rigidité ainsi que l'énergie totale d'équilibre, et les propriétés électroniques (la structure de bandes, la densité d'états), et les propriétés magnétiques (le moment magnétique) des composés $\text{Eu}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ (X= Sc, Ti et V).

Nous avons trouvé que le paramètre de réseau pour les composés $\text{Eu}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ (X= Sc, Ti et V) diminue lorsque l'atome inséré passe de configuration $3d^1$ à $3d^2$ ou de $3d^1$ à $3d^3$. La diminution de la valeur de (α) conduit à l'augmentation du module de compressibilité (B), ce qui prouve que la dureté du matériau augmente lors de la substitution d'oxyde de l'euprimum avec Sc, Ti et V lorsque l'atome inséré passe de configuration $3d^1$ à $3d^2$ ou de $3d^1$ à $3d^3$.

Concernant les structures de bandes d'énergie calculées dans le cadre de l'approximation GGA, nous avons constaté que l' $\text{Eu}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ (X= Sc, Ti et V) ne présente pas un gap énergétique donc ces composés se sont des métaux.

La densité d'états donne une explication détaillée sur la contribution des atomes pour des différentes orbitales dans la structure électronique des matériaux $\text{Eu}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ (X= Sc, Ti et V) montrant un comportement métallique.

Les propriétés magnétiques sont estimées en raison du calcul des moments magnétiques locaux de chaque atome ainsi que le moment magnétique total pour chaque composé. On constate que la contribution de l'atome Eu est beaucoup plus grande que celle de l'atome X (X= Sc, Ti et V) au niveau de Fermi. Donc le caractère des composés $\text{Eu}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ (X= Sc, Ti et V) est ferromagnétique.

À partir de ces résultats, il est évident que les composés $\text{Eu}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ (X= Sc, Ti et V) étudiés sont des très bons candidats pour les futures applications dans les domaines de la spintronique.

دور استبدال العنصر الانتقالي لأكسيد اليوروبيوم

الملخص :

الهدف من هذه الدراسة هو فحص الخصائص التركيبية والإلكترونية والمغناطيسية لأكسيد اليوروبيوم المشبع بعناصر انتقالية Sc, Ti, و V. تم إجراء الحسابات باستخدام حسابات المبدأ الأول لنظرية الكثافة الوظيفية (DFT) وتم معالجة جهد التبادل والارتباط بتقريب GGA-PBE. يتناقص ثابت الشبكة لـ $\text{Eu}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ عند المرور من $\text{Sc} \leftarrow \text{Ti} \leftarrow \text{V}$ في المركب $\text{Eu}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ ويزداد معامل الانضغاط لنفس السبب. تكشف حالات دوران العزم المغناطيسي أن المركبات الاتية $\text{Eu}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{O}$, $\text{Eu}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ و $\text{Eu}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}$ يمكن أن تظهر طابعًا مغناطيسيًا حديديًا. لذلك تعتبر هذه المركبات مرشحة بقوة في التطبيقات سبين الكرونيك .

. الكلمات المفتاحية : DFT , أشباه الموصلات المغناطيسية , هياكل الفرقة , كثافة الحالات (DOS) , Wien2K .

Le rôle de la substitution d'un élément de transition dans le monoxyde de l'euporium

Résumé :

L'objectif de cette étude est d'investiguer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques d'Oxyde d'Europium dopé aux éléments de transition Sc, Ti et V. Les calculs ont été effectués en utilisant les calculs de premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité et le potentiel d'échange et corrélation était traité par approximation GGA-PBE. La constante du réseau d' $\text{Eu}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ (X= Sc, Ti et V) diminue lorsqu'on passant de $\text{Sc} \rightarrow \text{Ti} \rightarrow \text{V}$ dans le composé $\text{Eu}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ et le du module de compressibilité augmente pour le même raisonnement. Les états des spins moments magnétiques révèle que les tous composées $\text{Eu}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{O}$, $\text{Eu}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ et $\text{Eu}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}$ peuvent présenter un caractère ferromagnétique. Par conséquent, ces $\text{Eu}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ sont des candidats appropriés pour des applications spintronique.

Mot clé : DFT, semi-conducteur ferromagnétique, structures de bandes, densité d'états(DOS), Wien2K.

The role of transition element substitution in europium monoxide

Abstract:

The objective of this study is to investigate the structural, electronic and magnetic properties of Europium Oxide doped with the transition elements Sc, Ti and V. The calculations were carried out using the first principle calculations of the theory of the functional of the density and the potential of exchange and correlation was treated by GGA-PBE approximation. The lattice constant of $\text{Eu}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ (X= Sc, Ti and V) decreases when passing from $\text{Sc} \rightarrow \text{Ti} \rightarrow \text{V}$ in the $\text{Eu}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ compound and bulk modulus increase with same reasoning. The majority and minority spin states exhibit metallic characteristics respectively. The analysis of magnetic moments reveals that the all compounds $\text{Eu}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{O}$, $\text{Eu}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ and $\text{Eu}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}$ can present a ferromagnetic character. Therefore, these $\text{Eu}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ are suitable candidates for spintronics applications.

Key words : DFT, ferromagnetic semiconductor, band structures, density of states (DOS), Wien2K.