

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Hassiba Benbouali de Chlef

Faculté des Sciences Exactes et Informatique

Département de Physique



THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT LMD

Filière : Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Par

Hemza MANCER

Thème:

L'effet du dopage aux Chrome et Fer sur la structure électronique et les propriétés magnétiques et mécaniques des composés chalcogénures

Soutenue le 02/07/2023, devant le jury composé de :

Samiha DERGAL	MCA	U.H.B-Chlef	Président
Habib RACHED	Professeur	U.H.B-Chlef	Rapporteur
Saida BOURAHLA	MCA	U.H.B-Chlef	Examineur
Ali BENTOUAF	Professeur	U.M.T-Saida	Examineur
Haroun RIGHI	MCA	U. BATNA 1	Examineur

Remerciements

A l'occasion de la présentation de cette thèse, je remercie en tout premier lieu ALLAH, tout puissant, pour m'avoir accordé la force et la volonté pour achever ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, Monsieur Habib RACHED, Professeur à l'Université Hassiba Benbouali de Chlef pour m'avoir proposé le sujet de ce travail de recherche, pour sa grande disponibilité, pour ses qualités humaines et scientifiques, pour ses encouragements, pour sa rigueur, pour ses précieux conseils et pour les connaissances scientifiques qu'il n'a jamais cessé de me prodiguer et qui m'ont permis de mener à terme et dans les meilleures conditions la présente thèse.

Mes sincères remerciements vont à Madame Samiha DERGAL, Maître de Conférences A à l'Université Hassiba Benbouali de Chlef pour l'honneur qu'elle nous fait en présidant le jury de cette thèse.

J'exprime également mes sincères remerciements à Monsieur Ali BENTOUAF, Professeur à l'Université de Saida, à Monsieur Haroun RIGHI, Maître de Conférences A à l'Université de Batna 1 et à Madame Saida BOURAHLA, Maître de Conférences A à l'Université Hassiba Benbouali de Chlef pour m'avoir fait l'honneur de faire partie du jury en qualité d'examineurs.

Je remercie mes enseignants du département de physique de l'Université Hassiba Benbouali de Chlef.

Enfin, un très grand Merci à mes parents, à ma famille, à toutes mes amis et à toutes les personnes qui m'ont apporté leur soutien pendant ces années d'études et je leur présente ici l'expression de ma profonde gratitude et ma reconnaissance éternelle.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A mes chers parents

A mes chers frères et sœurs

A tous mes chers amis

A mes professeurs qui m'ont

Accompagné pendant

Toutes ces années.

TABLE DE MATIERE

INTRODUCTION GENERALE	1
Références.....	3
CHAPITRE I : Généralités	5
I.1. Généralités sur les semi-conducteurs.....	5
I.1.1 Définition des semi-conducteurs	5
I.1.2 Types de semi-conducteurs	6
I.1.2.1 Semi-conducteur intrinsèque	6
I.1.2.2 Semi-conducteur extrinsèques.....	7
I.2. Généralités sur l'oxyde d'argent et sulfure d'or.....	9
I.3. Les classes des matériaux magnétiques	11
I.3.1. Diamagnétisme	11
I.3.2. Paramagnétisme	12
I.3.3. Ferromagnétisme	13
I.3.4. Antiferromagnétisme	13
I.3.5. Ferrimagnétisme	14
I.4. L'électronique de spin (spintronique).....	14
I.4.1. Magnétorésistance Géante.....	16
I.4.2. Vanne de spin	17
I.4.2. Magnétorésistance tunnel	17
I.5. Les semi-conducteurs magnétiques dilués.....	19
I.5.1. Définition d'un demi-métal selon de Groot (1983)	21
I.5.2. Les types des demi-métaux selon Coey (2002).....	22
Références.....	25
CHAPITRE II : Approches et méthodes de calcul	31
II.1. Introduction.....	31

II.2. Equation de Schrödinger à un électron.....	31
II.2.1. Le système à plusieurs corps et l'approximation de Born-Oppenheimer.....	31
II.2.2. Méthode de Hartree-Fock	33
II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	34
II.4. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	35
II.4.2. Le premier théorème de Hohenberg-Kohn	35
II.4.2. Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn	35
II.5. Approche de Kohn et Sham.....	36
II.6. Résoudre les équations de Kohn-Sham	39
II.7. Fonctionnelle d'échange-corrélation.....	41
II.7.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	41
II.7.2. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	43
II.7.3 Approximation LDA+U et GGA+U	44
II.7.4. Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ	45
II.8. La méthode FP-LAPW (Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave).....	46
II.8.1. La méthode des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves ou APW).....	47
II.8.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	48
II.8.3. Le concept de la méthode FP-LAPW	49
II.9. Code de calcul WIEN2K	50
Références.....	53
CHAPITRE III : III. Résultats et discussions : Les composés chalcogénures binaires.....	57
III.1. Détails de calculs	57
III.2. Propriétés structurales	57
III.3. Les propriétés mécaniques	59
III.4. Les propriétés électroniques	61
III.4.1 Structure de bande.....	61

III.4.1.1. Composé Ag_2O	62
III.4.1.2. Composé Au_2S	64
III.4.2. Densité d'état.....	65
III.4.2.1. Composé Ag_2O	66
III.4.2.2. Composé Au_2S	67
III.4. Conclusions	68
Références.....	70
CHPITRE IV : Résultats et discussions : Les composés chalcogénures dopés	73
IV.1. Détails de calculs	73
IV.2. Propriétés structurales	73
IV.3. Les propriétés électroniques.....	79
IV.3.1 Structure de bande	79
IV.3.1.1. Les composés $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ et $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$	79
IV.3.1.2. Les composés $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$ et $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$	81
IV.3.2 Densité d'état	82
IV.3.2.1. Les composés $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ et $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$	82
IV.3.2.2. Les composés $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$ et $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$	84
IV.4. Les propriétés magnétiques.....	88
IV.4.1. Les composés $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ et $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$	88
IV.4.2. Les composés $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$ et $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$	88
IV.5. Les propriétés mécaniques	89
IV.5.1. Les composés $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ et $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$	89

IV.5.2. Les composés $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$ et $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$	90
IV.6. Conclusion.....	90
CONCLUSION GENERALE	93

Liste des Figures

Chapitre I

- Figure I.1.** Phénomènes de génération/recombinaison a) Création d'une paire électron trou b) Disparition d'une paire électron-trou. 7
- Figure 1.2.** Représentation schématique de la substitution d'un atome d'arsenic à un atome de silicium (exemple du dopage n) avec la structure de bande énergétique relative 8
- Figure 1.3.** Représentation schématique de la substitution d'un atome de bore à un atome de silicium (exemple du dopage p) avec la structure de bande énergétique relative 9
- Figure I.4.** La structure prototype de Cu_2O : a) Sous-réseaux formés par les atomes de cuivre et d'oxygène, b) Maille élémentaire de Cu_2O 10
- Figure I.5.** Variations sous champ magnétique de l'aimantation **(a)** et variation thermique de la susceptibilité magnétique **(b)**..... 12
- Figure I.6.** Moments magnétiques complètement désordonnés en absence du champ **(a)**, aimantation en fonction du champ pour différentes températures **(b)**, L'inverse de la susceptibilité en fonction de la température **(c)** 12
- Figure I.7.** Cycle d'hystérésis des matériaux **a)** doux et **b)** dur 13
- Figure I.8.** **(a)** Spin down (\downarrow), **(b)** Spin up (\uparrow)..... 14
- Figure I.9 :** **(a)** Croquis de jonctions tunnel magnétiques montrant des couches magnétiques (en vert) ayant une direction d'aimantation parallèle (P) et antiparallèle (AP). L'épaisseur de la flèche horizontale correspond à l'amplitude du courant tunnel. **(b)** Croquis d'une courbe TMR montrant la variation de résistance en fonction du champ..... 19
- Figure I.10 :** Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique **(a)**, d'un matériau ferromagnétique **(b)** et d'un matériau demi-métallique **(c)**. On observe que pour un matériau demi-métallique le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour une direction de spin et par une bande d'énergie pour l'autre direction..... 21
- Figure I.11 :** Densité d'états d'un demi-métal de type I ou II. Les demi-métaux de type II se

distinguent de ceux de type I par le fait que la bande d est suffisamment resserrée pour que les électrons soient localisés. Les demi-métaux de type A ont une conduction par les électrons « majoritaires » et ceux de type B par les électrons « minoritaires ». 22

Figure I.12 : Densité d'états d'un demi-métal de type IIIA. Il est de type IIIA car il y a des états disponibles au niveau de Fermi pour le spin « majoritaires » et le spin « minoritaires », mais les électrons de spin « minoritaires » sont ici localisés ce qui fait que ce sont les électrons « majoritaires » qui participent à la conduction..... 23

Figure I.13 : Densité d'états d'un demi-métal de type IVA. Le type IV concerne les demi-métaux semi-métalliques. Les électrons de spin « majoritaires » sont ici itinérants et ceux de spin « minoritaires » sont localisés 23

Figure I.14 : Deux types de densité d'états d'un demi-métal de type VA. Il concerne les semi-conducteurs magnétiques, comme le combe (GaMn)As. A gauche, les bandes de conduction sont décalées pour les deux directions de spin, et le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour le spin « minoritaires ». A droite, les bandes du dopant sont décalées pour les deux directions de spin, et le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour le spin « minoritaires ». 24

Chapitre II

Figure II.1 : Le schéma des calculs self-consistent de la fonctionnelle de la densité..... 40

Figure II.2 : Potentiel « *Muffin-Tin* » 47

Figure II.3 : L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K)..... 52

Chapitre III

Figure III.1. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé Ag₂O ... 58

Figure III.2. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé Au₂S.... 59

Figure III.3. La structure de bande du composé Ag₂O en utilisant l'approche GGA-PBEsol-mBJ..... 62

Figure III.4: La structure de bande du Ag₂O en utilisant l'approche GGA-PBEsol-mBJ+U.. 63

Figure III.5 : La structure de bande du Au₂S en utilisant les l'approches GGA-PBE et GGA-

PBE-mBJ.	64
Figure III.6 : La densité d'état électroniques totale et partielle TDOS et PDOS du Ag_2O en utilisant l'approche GGA-PBEsol-mBJ+ U^2	67
Figure III.7 : La densité d'état électronique du Au_2S en utilisant l'approche GGA-PBE-mBJ.	68
Chapitre IV	
Figure IV.1. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ dans les phases non-magnétique (NM) et ferromagnétique (FM)	75
Figure IV.2. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$ dans les phases non-magnétique (NM) et ferromagnétique (FM)	76
Figure IV.3. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$ dans les phases non-magnétique (NM) et ferromagnétique (FM)	77
Figure IV.4. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$ dans les phases non-magnétique (NM) et ferromagnétique (FM).....	78
Figure IV.5. Structure des bandes du $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ pour les deux spins	80
Figure IV.6. Structure de bandes du $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$ pour les deux spins	80
Figure IV.7. Structure des bandes du $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$ pour les deux spins	81
Figure IV.8. Structure des bandes du $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$ pour les deux spins	82
Figure IV.9. Densités d'états du $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ pour les spins majoritaire et minoritaire en utilisant l'approches GGA-PBEsol-mBJ+U	83
Figure IV.10. Densité d'états du $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$ pour les spins majoritaire et minoritaire en utilisant l'approches GGA-PBEsol-mBJ+U	84
Figure IV.11. Densité d'états du $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$ pour les spins majoritaire et minoritaire en utilisant l'approches GGA-PBE-mBJ+U	86
Figure IV.12. Densité d'états du $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$ pour les spins majoritaire et minoritaire en utilisant l'approches GGA-PBE-mBJ+U.....	87

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau I.1. Tableau périodique (en gras : élément I et VI)..... 5

Chapitre III

Tableau III.1 : Valeurs du Paramètre du réseau a_0 (Å), module de compression B_0 (GPa) du Ag_2O et Au_2S 58

Tableau III.2 : Les constantes élastiques C_{ij} (C_{11} , C_{12} et C_{44}), le module de cisailent G , le rapport B/G , le module de Young E , le coefficient de Poisson ν , et le paramètre d'anisotropie A , des composée Ag_2O et Au_2S 61

Tableau III.3 : Valeurs du gap énergétique E_g du Ag_2O et Au_2S 65

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B et la première dérivée du module de compressibilité B' , l'énergie total E_0 pour les composés ($Ag_2Cr_2O_2$, $Ag_2Fe_2O_2$, $Au_2Cr_2O_2$ et $Au_2Fe_2O_2$) dans les phases non-magnétique (NM), ferromagnétique (FM) 74

Tableau IV.2 : Les valeurs calculées des moments magnétiques total et atomique des composées ($Ag_2Cr_2O_2$ et $Ag_2Fe_2O_2$) 88

Tableau IV.3 : Les valeurs calculées des moments magnétiques total et atomique des composées ($Au_2Cr_2S_2$ et $Au_2Fe_2S_2$)..... 89

Tableau IV.4 : Les constantes élastiques C_{ij} (C_{11} , C_{12} et C_{44}), le module de cisailent G , le rapport de B/G , le module de Young E , le coefficient de Poisson ν , et le paramètre d'anisotropie A , des composée $Ag_2Cr_2O_2$ et $Ag_2Fe_2O_2$ 89

Tableau IV.5 : Les constantes d'élastique C_{ij} (C_{11} , C_{12} et C_{44}), le module de cisailent G , le rapport de B/G , le module de Young E , le coefficient de Poisson ν , et le paramètre d'anisotropie A , des composée $Au_2Cr_2S_2$ et $Au_2Fe_2S_2$ 90

ملخص

الهدف الأول من رسالة الدكتوراه هذه، هو دراسة تأثير مختلف التقريبات الخاصة بدالية التبادل والترابط مثل GGA+U, GGA-PBEsol, و mBJ-GGA-PBEsol+U على الهياكل الإلكترونية للمركبات الكالوجينيدات Ag_2O و Au_2S . الهدف الثاني هو القيام بالتحري لأول مرة على المركبات السابقة مهجنة بالحديد والكروم من أجل اقتراح مركبات أنصاف نواقل مغناطيسية جديدة. كل الحسابات اجريت بطرق المبدأ الأول في إطار نظرية الدالية للكثافة (DFT). نتائج الخصائص البنيوية, المرونية و الالكترونية للمركبات الثنائية غير المهجنة تم الحصول عليها و مقارنتها مع النتائج المتوفرة. لقد أظهرت الهياكل الإلكترونية أن Ag_2O و Au_2S هما أنصاف نواقل برابط مباشر مع الفجوة الطاقية المقدره بـ 1.22 و 2.27 الكتروفولط على الترتيب, هذه القيم تتوافق لأول مرة مع النتائج المخبرية المتحصل عليها سابقا. الأستقرار و الخصائص المغناطيسية الالكترونية و المرونية للمركبات $Ag_2Cr_2O_2$, $Ag_2Fe_2O_2$, $Au_2Cr_2O_2$ و $Au_2Fe_2O_2$ تم حسابها و مناقشتها بالتفصيل. كشفت النتائج أن المركبين $Au_2Cr_2O_2$ و $Au_2Fe_2O_2$ هما عبارة عن مركبات فيرومغناطيسية شبه أنصاف ناقلة (HMF), بينما المركبين $Ag_2Cr_2O_2$ و $Ag_2Fe_2O_2$ من ضمن المركبات فيرومغناطيسية تقريبا شبه نصف ناقلة (N-HMF).

الكلمات المفتاحية: الكالوجينيدات, المركبات المهجنة بالفلزات الانتقالية, المركبات HMF, حسابات المبدأ الأول.

RÉSUMÉ

Le premier objectif de cette thèse est d'étudier l'effet des différentes approximations des fonctionnelles d'échanges et corrélations tels que la GGA-PBEsol, GGA+U, l'approche de Tran-Blaha du potentiel modifié de Becke-Johnson combiné avec la GGA+U (mBJ-GGA-PBEsol+U) sur les structures électroniques des composés chalcogénures Ag_2O and Au_2S . Le second objectif est de faire une enquête pour la première fois sur les composés précédents dopés par le Fe et Cr dans le but de prédire de nouveaux matériaux semi-conducteurs magnétiques dilués DMS. Tous nos calculs ont été faits par les méthodes de premier principes dans la base de la théorie de la DFT. Les résultats des propriétés structurales, élastiques et électroniques pour les composés binaires non dopés ont été obtenus et comparés avec les données existantes. Les structures électroniques ont révélé que les Ag_2O and Au_2S sont des semi-conducteurs à gap direct avec un gap d'énergie égal à 1.22 et 2.27 eV, respectivement. Ces valeurs sont en bon accord pour la première fois avec celles obtenues expérimentalement. La stabilité, les propriétés magnéto-électroniques et élastiques des composés $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$, $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$, $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$, et $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$ ont été calculées et discutées en détails. Les résultats ont montré que les composés $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ et $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$ sont des matériaux ferromagnétiques demi-métalliques (HMF), tandis que les composés $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ et $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$ sont des matériaux ferromagnétiques presque demi-métalliques (N-HMF).

LES MOTS-CLÉS: Chalcogénures; Composés dopé par les métaux de transitions; Composés HMF; Les calculs de premier principes

ABSTRACT

The first objective of this thesis was to study the effect of different exchange-correlation functionals such as GGA-PBEsol, GGA+U, the Tran-Blaha modified Becke-Johnson approach combined with GGA+U (mBJ-GGA-PBEsol+U) on the electronic structures of Ag_2O and Au_2S chalcogenide compounds. The second objective was to investigate the above compounds doped by Fe and Cr for the first time to predict new diluted magnetic semiconductor DMS materials. All our calculations were done within first-principles methods in the framework of the DFT-theory. The results, structural, elastic, and electronic properties of the no-doped binary compounds were obtained and compared with the available data. The electronic structures revealed that Ag_2O and Au_2S are a direct semiconductor with a band gap of 1.22 and 2.27 eV, respectively. These values agree well with the experimental values for the first time. The stability, magneto-electronic and elastic properties of $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$, $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$, $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$, and $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$ were calculated and discussed in detail. The results have shown that $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ and $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$ are half-metallic ferromagnetic HMF materials, while $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ and $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$ are near HMF materials.

KEYWORDS: Chalcogenide; TM-doped compounds; HMF compounds; First-principle calculations.

Introduction générale

Introduction générale

Les méthodes de calculs *ab-initio* à base de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT sont les plus utilisés dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière [1]. Grâce au développement récent de la puissance de calcul des ordinateurs, il est maintenant possible de prédire des propriétés spécifiques des matériaux. Dans les dernières années, les matériaux magnétiques ont attiré l'attention de nombreux chercheurs et cela à cause de leurs utilisations dans le développement moderne [2]. Leurs utilisations sont étendues à travers différentes applications comme l'énergie électronique, la télécommunication et l'informatique. Dans la recherche scientifique les matériaux magnétiques et spécialement les ferromagnétiques ont montré leurs grandes efficacités dans la réalisation des dispositifs pour la technologie avancée et cela est présent dans l'évolution exponentielle des nombres de publication par an portant sur ce type de matériaux.

L'électronique a connu un énorme développement au cours des trois dernières décennies, mais une faible attention a été consacrée à l'incorporation de matériaux magnétiques dans des dispositifs électroniques intégrés. Pendant longtemps, les matériaux magnétiques et les semi-conducteurs sont développés séparément dans lesquels les matériaux magnétiques sont principalement utilisés pour le stockage des informations et les semi-conducteurs sont utilisés pour traiter ces données. Dans ce contexte, la spintronique ou l'électronique de spin, est une technologie émergente qui exploite le spin intrinsèque de l'électron et son moment magnétique associé, en plus de sa charge électronique fondamentale dans des dispositifs à semi-conducteurs pour de nombreuses applications dans le domaine du stockage et de traitement des informations. La spintronique a vu le jour en 1988 grâce à la découverte d'un phénomène dit de "magnétorésistance géante" (GMR) par deux équipes indépendantes, celle d'Albert Fert de l'université de Paris Sud-Orsay [3] et celle de Peter Grünberg du centre de recherche de Jülich en Allemagne [4] qui leur valut les prix Nobel de physique de 2007, le principe fait varier la résistance électrique d'un matériau constitué de couches successives magnétiques et non magnétiques. Les applications les plus directes se situent dans les domaines de la micro et nano électronique, en effet le phénomène de magnétorésistance géante (GMR) est utilisé dans les têtes de lecture GMR des disques durs actuels, les vannes de spin et les jonctions tunnel magnétiques (JTM) [5] un autre champ d'usage de la spintronique s'illustre dans les mémoires magnétiques non volatiles (MRAM, Magnetic Random Access Memory)

est une mémoire vive alliant d'accès, non volatil d'information, faible consommation électrique et grand stabilité dans le temps.

La recherche d'un matériau combinant les propriétés du magnétique et du semi-conducteur est un objectif de longtempes et cela pose des problèmes en raison de la difficulté d'injection rentablement des spins d'un métal vers un semi-conducteur à cause des différences de structure cristalline et de liaison chimique. L'injection de spin polarisé à partir de semi-conducteur magnétique dilués (DMS), dans lesquels des éléments magnétiques tel que les métaux de transition (TM = Cr, Mn, Fe, Ni, Ru, Re, ...) introduire dans une partie de la matrice semi-conductrice pourrait être une solution pour contourner ce problème. C'est cette piste qu'ouvre le ferromagnétique induit par les porteurs dans les semi-conducteurs magnétique dilués (DMS) [6-8].

Les demi-métaux ferromagnétique (HMFs) jouent un rôle important due à leurs applications dans les dispositifs spintroniques, ce type de matériaux ce comportent comme métallique dans une direction de spin tandis que pour l'autre direction de spin il existe un gap d'énergie au niveau de Fermi.

Dans ce contexte notre travail de thèse s'inscrit dans le souhait de proposés de nouveaux matériaux semi-conducteurs ferromagnétiques à base des semi-conducteurs chalcogénures dopés par des éléments de transition ayant des applications potentielles pour la spintroniques non explorés. Au premier lieu, nous nous sommes intéressés à l'effet des différentes approximations de la fonctionnelles d'échanges et corrélations sur les structures électroniques des chalcogénures binaires non dopés afin d'en déduire la bonne approximation pour les énergies des échanges et corrélations afin d'avoir des résultats en bon accord avec les études expérimentales. Dans la deuxième partie de cette thèse nous avons fait une prédiction de nouveaux matériaux semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$, $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$, $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ et $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$ avec une étude détaillée sur la stabilité, les propriétés électroniques, magnétiques et mécaniques en utilisant les méthodes de premier principes.

Références

- [1] H. Rached. Etude Ab-initio de nouveaux Matériaux Ultra-durs à base des mono- nitrures et mono-carbures de métaux de transition 5d. Thèse de doctorat, (2012).
- [2] S. Krishnamoorthy, *Nanomaterials: A guide to fabrication and applications*. CRC Press, 2017.
- [3] M. N. Baibich *et al*, Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices, *Phys. Rev. Lett*, 61 (21) (1988) 2472.
- [4] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange, *Phys. Rev. B*, 39 (7) (1989) 4828.
- [5] M. Julliere, Tunneling between ferromagnetic films, *Phys. Lett. A*, 54 (3) (1975) 225–226.
- [6] H. Ohno *et al*, (Ga, Mn) As: a new diluted magnetic semiconductor based on GaAs, *Appl. Phys. Lett*, 69 (3) (1996) 363–365.
- [7] H. Ohldag *et al*, Magnetic moment of Mn in the ferromagnetic semiconductor (Ga 0.98 Mn 0.02) As, *Appl. Phys. Lett*, 76 (20) (2000) 2928–2930.
- [8] A. Oiwa, S. Katsumoto, A. Endo, and M. Hirasawa, Y. Iye, H. Ohno, F. Matsukura, A. Shen, and Y. Sugawara, *Solid State Commun*, 103 (1997) 209.

Chapitre I

I. Généralité

I.1 Généralités sur les semi-conducteurs

L'industrie des semi-conducteurs a connu une croissance phénoménale, ce qui a entraîné une augmentation progressive de la recherche sur les matériaux pour obtenir les semi-conducteurs les plus performants et fiables pour différentes applications. Leur utilisation dans les domaines de la microélectronique et de l'optoélectronique a incité les chercheurs à développer à la fois les aspects théoriques et expérimentaux de ces matériaux. Ce chapitre présente les notions et les principes de base essentiels à la compréhension de ce manuscrit sur les propriétés générales des semi-conducteurs, en mettant l'accent sur l'alliage I-VI.

I.1.1 Définition des semi-conducteurs

La désignation de certains matériaux sous le terme semi-conducteurs (S.C) provient de leurs conductivités électriques qui sont intermédiaire entre celles des conducteurs ($\sim 10^6 (\Omega \cdot cm)^{-1}$) et celles des isolants ($\sim 10^{-22}$ à $\sim 10^{-14} (\Omega \cdot cm)^{-1}$). Cette variation de la conductivité est due dans la grande proportion à l'effet de la température, de l'éclairement ou à la présence d'impuretés (dopage et défauts du réseau) [1]. Les semi-conducteurs sont principalement les éléments de la colonne IV du tableau de classification de Mendeleïev tels que le silicium (Si) ou le germanium (Ge) mais aussi des éléments composés à partir des colonnes (III) et (V) tels que le (GaAs) ou le (GaN) ou des éléments composés à partir des colonnes (II) et (VI) tels que le (ZnSe) ou le (CdS). Notre étude dans ce travail concerne les composés I-VI présentes en gras dans le **Tableau I.1**.

Tableau I.1. Tableau périodique (en gras : élément I et VI).

I	II	III	IV	V	VI	VII
Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At

I.1.2 Types de semi-conducteurs

Les semi-conducteurs se caractérisent par deux modes de conduction : la conduction par des électrons et la conduction par des trous. Au sein d'un cristal, lorsque certaines liaisons atomiques se rompent, les électrons acquièrent une liberté de mouvement. Ces électrons libres se déplacent à travers le matériau. Parallèlement, l'emplacement laissé vacant par l'électron s'appelle un trou. Sous l'influence d'un champ électrique, les électrons se déplacent dans la direction opposée au champ, tandis que les trous se déplacent dans la même direction que le champ. On distingue principalement deux types de semi-conducteurs : les semi-conducteurs intrinsèques et les semi-conducteurs extrinsèques.

I.1.2.1 Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur intrinsèque est un matériau pur, c'est-à-dire qu'il ne contient aucune impureté chimique ou aucun défaut structurel. Son comportement électrique dépend uniquement de sa structure. À une température de 0 K, un semi-conducteur intrinsèque se comporte comme un isolant, c'est-à-dire qu'il ne permet pas la conduction de l'électricité. Cependant, lorsque la température augmente, l'ionisation thermique se produit, ce qui entraîne la rupture de certaines liaisons covalentes. Cela libère des électrons qui se propagent à travers le cristal, laissant derrière eux des trous (voir **Figure I.1**). L'ionisation thermique produit autant d'électrons que de trous. Par conséquent, la concentration en électrons (n_i) est toujours égale à la concentration en trous (p_i) [2].

La création de paires électron-trou se produit de manière spontanée. Si ce phénomène n'était pas limité, le nombre de porteurs de charge libres augmenterait continuellement. Cependant, dans la pratique, on observe un équilibre qui est dû au phénomène de recombinaison. Lorsqu'un électron libre rencontre un site vacant (trou), il peut être capturé par celui-ci. Par

conséquent, un équilibre thermique est établi, où le taux de création de nouvelles paires électron-trou est équilibré par le taux de recombinaison.

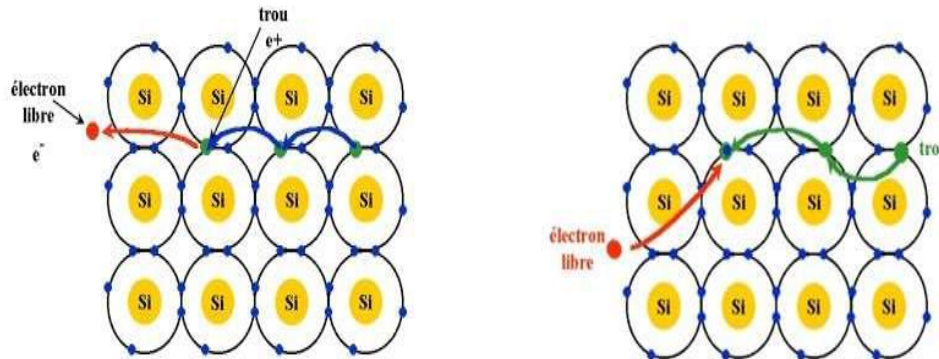


Figure I.1. Phénomènes de génération/recombinaison a) Création d'une paire électron trou b) Disparition d'une paire électron-trou [3].

I.1.2.2 Semi-conducteur extrinsèques

L'introduction d'impuretés spécifiques dans un matériau semi-conducteur intrinsèque entraîne une modification du nombre de porteurs libres. Ainsi, un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé avec ces impuretés [1,2], ce qui lui confère des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques (diodes, transistors, circuits intégrés, etc.) et optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc.). Il existe deux types de semi-conducteurs extrinsèques [4] :

1. Semi-conducteurs extrinsèques de type n : Dans ce cas, les impuretés ajoutées, appelées dopants de type n, fournissent des électrons supplémentaires qui agissent comme des porteurs majoritaires de charge négative.
2. Semi-conducteurs extrinsèques de type p : Ici, les impuretés introduites, appelées dopants de type p, créent des trous supplémentaires qui agissent comme des porteurs majoritaires de charge positive.

Ces deux types de dopage permettent de contrôler et de modifier les caractéristiques électriques d'un semi-conducteur pour répondre aux exigences spécifiques des dispositifs électroniques et optoélectroniques.

a) Semi-conducteur extrinsèque de type (n)

On obtient un semi-conducteur extrinsèque de type (n), lorsqu'en dopant les semi-conducteurs tétravalents tels que Si ou Ge avec des atomes pentavalents (possédant 5 électrons dans leur couche de valence : antimoine, phosphore, arsenic ...). L'atome pentavalent peut mettre quatre de ses électrons de valence en liaisons covalente avec les atomes tétravalents voisins, il lui reste donc un électron excédentaire (voire **Figure I.2.**). Cet électron peut se déplacer et participer à la conduction. On dit que les impuretés utilisées sont des donneurs (d'électrons). A la place de cet électron, un trou se crée (chargé positivement) qui n'est cependant pas un trou libre. En effet, l'énergie acquise par l'atome n'est pas assez importante pour capturer un électron appartenant à un atome voisin. Cette lacune ne peut donc se propager. Le dopage par des atomes donneurs va donc favoriser la conduction par électrons libres au détriment de la conduction par trous. On dit que les électrons constituent les porteurs majoritaires. Comme ils sont porteurs de charge positives, le semi-conducteur extrinsèque est dit de type (n).

Sur le plan énergétique, les atomes donneurs introduisent un niveau d'énergie juste au-dessous de la bande de conduction (voire **Figure I.2.**). Pour les températures supérieures à 0 K, les atomes pentavalents sont ionisés ce qui revient à faire passer l'électron du niveau donneur à la bande de conduction. La concentration de donneurs sera donc supérieure à la concentration de conduction d'accepteur ($N_d > N_a$).

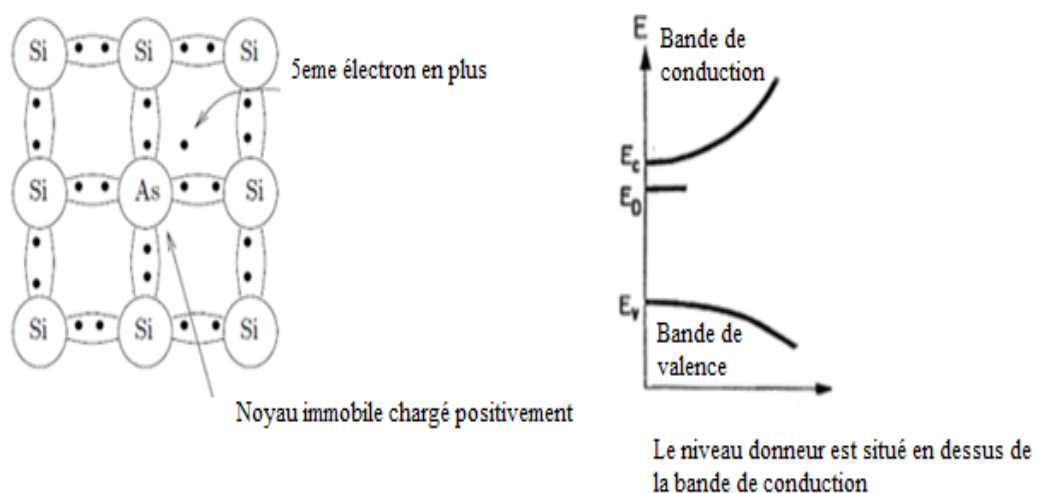


Figure 1.2. Représentation schématique de la substitution d'un atome d'arsenic à un atome de silicium (exemple du dopage n) avec la structure de bande énergétique relative [5].

b) Semi-conducteur extrinsèque de type (p)

Un semi-conducteur extrinsèque de type (p) est obtenu en dopant les semi-conducteurs tétravalents tels que Si et Ge avec des atomes trivalents (possédant 3 électrons dans leurs couches de valence : bore, aluminium, galium, indium...) (voire **Figure I.3.**). La situation est sensiblement la même que pour le dopage de type (n). Les atomes trivalents mettent en commun leurs 3 électrons avec les 4 atomes du semi-conducteur qui les entourent pour former les liaisons de valence. Ils se retrouvent à la fin avec 7 électrons sur la couche de valence. Cette configuration est délicate et aura tendance à capter un électron d'un atome voisin pour compléter sa couche à 8 électrons. A température ambiante tous les atomes du dopant se lient à un électron, en générant autant de trous mobiles que le nombre de ces atomes. Aucun électron libre n'a été créé lors de la formation du trou, les trous sont donc beaucoup plus nombreux que les électrons, ils constituent les porteurs majoritaires et le semi-conducteur est de type p (voire **Figure I.3.**). La concentration d'accepteur est supérieure à celle de donneurs ($N_a > N_d$).

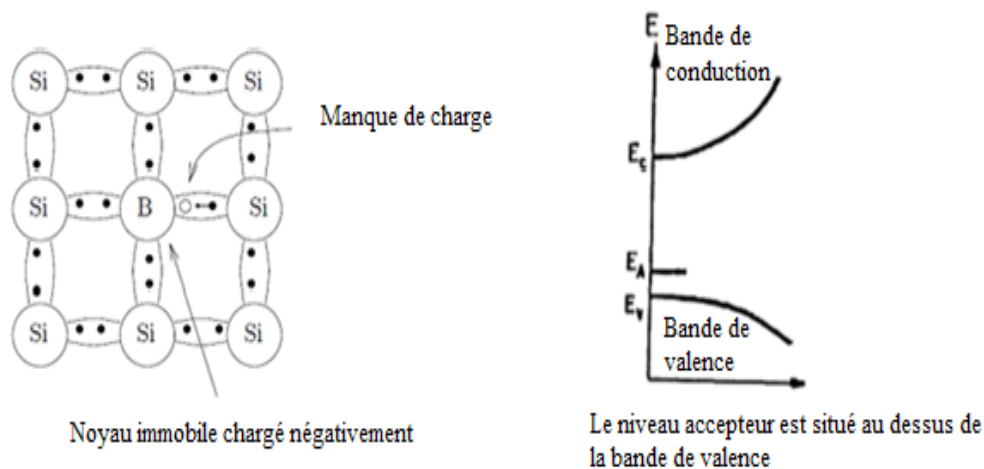


Figure 1.3. Représentation schématique de la substitution d'un atome de bore à un atome de silicium (exemple du dopage p) avec la structure de bande énergétique relative [5].

I.2. Généralités sur l'oxyde d'argent et sulfure d'or

L'oxyde d'argent et sulfure d'or appartiennent aux matériaux semi-conducteurs (I-VI) de type p, qui présentent une bande interdite directe de (1,2-1,4 eV) et (1,3-2,6 eV) respectivement. Ces matériaux cristallisent dans la structure cuprite (prototype Cu_2O) avec le groupe d'espace $\text{Pn}\bar{3}\text{m}$, les anions forment une structure cubique à face centrée et les cations occupent le milieu de 4 des 8 demi-diagonales du cube. On peut décomposer cette structure en deux sous-

réseaux (Figure I.10) : un réseau cubique à face centrées (CFC) formé par les cations (Ag^+ , Au^+) et un réseau cubique centré (CC) formé par les anions (O^{2-} , S^{2-}).

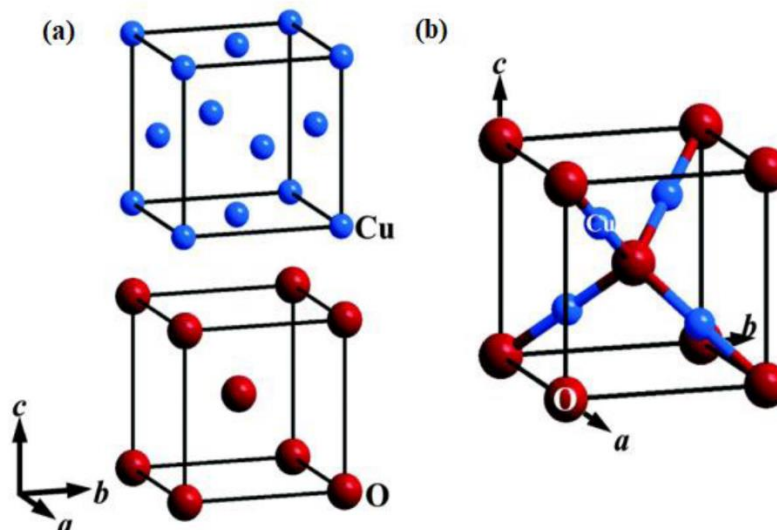


Figure I.4. La structure prototype de Cu_2O : a) Sous-réseaux formés par les atomes de cuivre et d'oxygène, b) Maille élémentaire de Cu_2O [6].

L'oxyde d'argent se présente sous forme d'une poudre de couleur brune, avec une teneur en argent de 92,8 % minimum. Ce composé a été largement étudié en raison de ses nombreuses applications importantes, telles que les convertisseurs d'énergie solaire [7], la technologie des batteries [8-11], les applications antibactériennes [12-14], et la technologie des capteurs moléculaires [7], par exemple, comme capteur de glucose sans enzyme avec Cu [7, 15]. Il a également été rapporté que Ag_2O peut être utilisé dans la séparation de l'eau [16], la mémoire optique [17], la photographie [18], la catalyse organique, telle que l'oxydation des aldéhydes par l'oxygène moléculaire [19].

Le sulfure d'or (I), de formule Au_2S , est un composé chimique. Il fait partie des deux sulfures d'or connus, l'autre étant le sulfure d'or (III), Au_2S_3 . Le sulfure d'or Au_2S se présente sous la forme d'un solide noir, cristallisé dans le système cubique, similaire à celui de l'oxyde de cuivre (Cu_2O). Il est insoluble dans l'eau et se décompose en or métallique et sulfure d'hydrogène (H_2S) lorsqu'il est exposé à des acides.

En plus de sa forme solide, il est également possible de synthétiser des nanoparticules de sulfure d'or (I) qui présentent des propriétés optiques et électroniques particulières, différentes de celles du solide [20].

I.3. Les Classes des matériaux magnétiques

L'origine de moment magnétique élémentaire d'un atome résulte d'une contribution prédominante de l'état quantique de spin des électrons (μ_s) qui est une caractéristique purement quantique et le mouvement orbital autour du noyau des électrons (μ_l). Les relations suivantes définies (μ_s) et (μ_l) :

$$(\mu_s) = 2\sqrt{s(s+1)} \cdot \mu_B \quad (\text{I.1})$$

$$(\mu_l) = \sqrt{l(l+1)} \cdot \mu_B \quad (\text{I.2})$$

l est le nombre quantique orbital, s est le nombre quantique de spin et μ_B est la magnéto de Bohr. L'ordre de grandeur du moment magnétique atomique est la magnéto de Bohr défini par :

$$\mu_B = \frac{-e\hbar}{2m_e} \quad (\text{I.3})$$

Où $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ la constante de Planck réduite, e la charge de l'électron et m est la masse de l'électron.

Tout matériau magnétique possède une réponse à face un champ magnétique \vec{H} , cette réponse est décrite par une grandeur physique dite susceptibilité magnétique donné par :

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{H}} \quad (\text{I.4})$$

Où χ , \vec{M} et \vec{H} sont la Susceptibilité magnétique, l'aimantation magnétique et le Champ magnétique, respectivement.

I.3.1. Diamagnétisme

En général, les électrons appartenant aux atomes d'un matériau se regroupent par paires aux moments magnétique opposés donc le magnétisme global du matériau est nul, c'est le cas de grand majorité des matériaux. Les matériaux diamagnétiques possèdent un moment magnétique nul à l'absence de champ magnétique. Lorsqu'on applique un champ magnétique les moments magnétiques s'alignent au sens opposé à la direction du champ extérieur, ce qui explique les corps diamagnétiques se trouvent repoussés par les aimants. Un matériau diamagnétique est donc caractérisé par une susceptibilité χ magnétique négative voir **Figure I.5**.

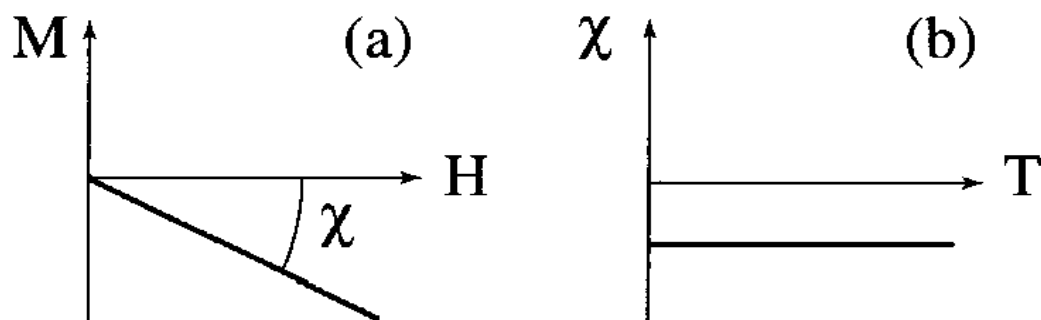


Figure I.5 : Variations sous champ magnétique de l'aimantation (a) et variation thermique de la susceptibilité magnétique (b).

I.3.2. Paramagnétisme

Tous les matériaux qui ne sont pas diamagnétiques sont paramagnétiques. Ces matériaux contiennent des atomes qui possèdent un moment magnétique non nul et désordonné dans tous les directions (voir **Figure I.6**), donc le moment magnétique résultant est nul. À la présence d'un champ magnétique les moments magnétiques s'alignent au sens de cette dernière. Les matériaux paramagnétiques se caractérisent par une susceptibilité magnétique positive et faible, cette susceptibilité dépend de la température selon la loi de Curie ci-dessous (C représente la constante de Curie et T c'est la température).

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (\text{I.5})$$

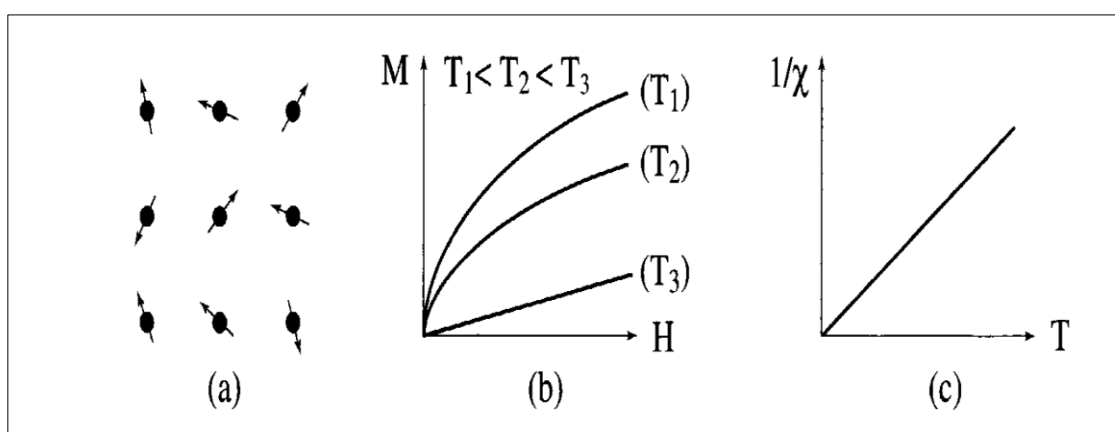


Figure I.6. Moments magnétiques complètement désordonnés en absence du champ (a), aimantation en fonction du champ pour différentes températures (b), L'inverse de la susceptibilité en fonction de la température (c).

I.3.3. Ferromagnétisme

Dans les matériaux ferromagnétiques l'interaction d'échange quantique des moments magnétiques conduisant à s'aligner parallèlement les uns par rapport aux autres qui tendent à une forte aimantation même en absence d'un champ magnétique (aimantation spontanée). Si l'aimantation d'un matériau s'aligne facilement sous l'effet du champ, on dit que le matériau est doux. Ces matériaux doux sont caractérisés par des cycles d'hystérésis étroits et susceptibilité élevée, et si le matériau nécessite des champs importants pour aligner son aimantation on dit alors qu'il est dur, ces matériaux sont caractérisés par des cycles d'hystérésis larges, (voir la **Figure I.7.**)

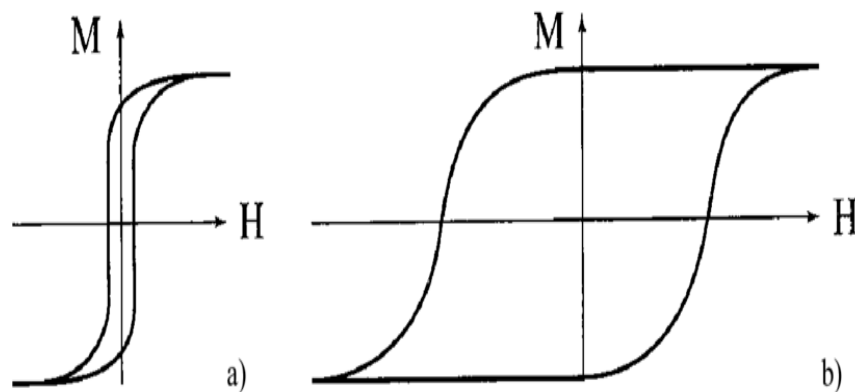


Figure I.7. Cycle d'hystérésis des matériaux ferromagnétique (**a** : doux et **b** : dur).

Au-delà d'une température critique appelé température de Curie (T_C) le matériau ferromagnétique perd son aimantation spontanée et pour des températures supérieures de Curie ces matériaux se comportent comme des paramagnétique. La susceptibilité magnétique en fonction de température $T > T_C$ donnée par la loi de Curie-Weiss.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (\text{I.6})$$

θ_p est la température paramagnétique de Curie.

I.3.4. Antiferromagnétisme

Les matériaux antiferromagnétiques se décomposent en deux sous réseau magnétique ou les moments magnétique interagissent entre eux et se couplent antiparallèles. Cet arrangement engendre un moment résultant nul et il n'y a pas d'aimantation spontanée en l'absence de champ appliqué. La susceptibilité magnétique de ces matériaux varie d'une manière particulière

avec la température, au-dessus d'une température critique appelée la température de Néel le matériau est dans un état paramagnétique et la susceptibilité suit la loi de Curie-Weiss.

$$T = \frac{C}{T_N + T_C} \quad (\text{I.7})$$

T_N : Température de Néel

T_C : Température de Curie

I.3.5. Ferrimagnétisme

Ces matériaux sont constitués en général de deux réseaux magnétiques, dont les moments magnétiques sont alignés antiparallèles mais leurs amplitudes sont différentes, la somme de ces moments étant non nul il en résulte une aimantation spontanée en l'absence de champ magnétique extérieur et sont donc considérés comme des aimants. Les matériaux ferrimagnétiques possèdent en général une température de Curie plus basse que celle des matériaux ferromagnétiques.

I.4. L'électronique de spin (spintronique)

L'électron a une quantité intrinsèque de moment cinétique appelé spin. La révolution d'un électron autour de l'axe donné est à l'origine de ce moment cinétique. Le mouvement du spin crée un moment magnétique et donc le champ magnétique. Le spin peut être représenté avec une notation vectorielle. Ce vecteur peut être (up) ou (down) selon la rotation de l'électron, si la rotation se fait d'ouest en est alors le spin est up (\uparrow), si la rotation est d'est en ouest alors le spin est down (\downarrow), (voir la **Figure I.8.**).



Figure I.8. (a) Spin down (\downarrow), (b) Spin up (\uparrow).

La technologie récente des systèmes électroniques est basée sur le principe de la génération ou contrôlé du courant électrique en exploitant la nature de charge des électrons, c'est-à-dire en orientant le mouvement des porteurs de charge par leur interaction avec des champs électroniques ou électromagnétiques externes. Pour rendre ces systèmes électriques plus petits, polyvalents et plus robustes que ceux qui composent actuellement les puces et les circuits en silicium, les physiciens tentent d'exploiter le spin de l'électron plutôt que la charge.

La spintronique (électronique de spin) aussi connue sous le nom de magnéto-électronique [21, 22] fait référence à l'étude du rôle joué par le spin de l'électron dans la physique de l'état solide et aux dispositifs spécifiques qui exploitent les propriétés de spin à la place ou en plus du degré de liberté de charge [23]. Il y a beaucoup d'avantages à exploiter le degré de liberté de spin dans les systèmes électroniques, ces dispositifs à base de spin auraient une vitesse de traitement des données et des densités d'intégration plus élevées, et une consommation d'énergie électrique inférieure par rapport aux dispositifs à semi-conducteurs conventionnel. Ces appareils peuvent très bien remplacer et compléter divers appareils électronique conventionnels avec des performances améliorées. Cependant, pour intégrer avec succès le spin dans la technologie des semi-conducteurs existante, il faut résoudre certains des problèmes techniques tels que l'injection efficace, le transport, le contrôle et la manipulation précis et la détection de la polarisation de spin ainsi que du courant polarisé en spin.

Dans un circuit électrique ordinaire, les spins sont orientés de manière aléatoire et non ont aucun effet sur le flux d'électrons, mais les dispositifs spintroniques créent un courant polarisé en spin et utilisent le spin pour contrôler le flux de courant. Tous les dispositifs de spintronique agissent selon le schéma simple :

1. Les informations sont stockées à travers le spin en fonction de l'orientation du spin (up ou down).
2. Le spin, étant attaché aux électrons mobiles, transporte l'information le long d'un fil.
3. Les informations sont lues au terminal.

L'orientation du spin des électrons de conduction survivre relativement longtemps (nanoseconde). Les dispositifs de spintronique suscitent un intérêt croissant en raison de leur capacité à exploiter la propriété du spin pour des applications telles que le stockage de mémoire, les capteurs magnétiques et potentiellement l'informatique quantique. Dans ce contexte, le spin électronique peut être utilisé comme une unité d'information élémentaire, similaire à un bit.

La spintronique est un domaine de contrôle actif de la dynamique et du transport du spin des porteurs dans les matériaux électroniques. Les technologies existantes telles que les dispositifs de mémoire à base de GMR (magnétorésistance géante) et les vannes de spin sont des dispositifs spintroniques élémentaires [24, 25]. Dans ces dispositifs, le rôle du spin est passif c'est-à-dire que l'alignement du spin électronique ne change pas avec le temps. La taille de la résistance du système ou du courant tunnel dépend de la direction de spin qui est contrôlée par les champs magnétiques locaux. L'objectif principal de la spintronique est d'aller au-delà des dispositifs de spin passifs et d'introduire des applications basées sur le contrôle actif de dynamique de spin. Un tel contrôle de la dynamique de spin est envisagé pour mener de nouvelles technologies telles que, le transport de spin [26], filtre à spin [27] vanne de spin [28] nouveaux dispositifs de mémoire basée sur GMR [24, 25, 29-32] et peut être éventuellement le traitement de l'informatique [33, 34] et calcul quantique [35-40].

I.4.1. Magnétorésistance géante

Le magnétisme est une propriété physique intrinsèque associée au spin électronique d'un matériau. Si le spin des électrons sont alignés (c'est-à-dire tout spin-up ou tout spin-down), cela crée un moment magnétique net à grand échelle comme on le voit dans les matériaux magnétique comme le Fer et le Cobalt [41]. Nous pouvons exploiter ces moments magnétiques dans les dispositifs d'enregistrement tels que les disques durs d'ordinateurs et d'autres dispositifs à base de mémoire [42]. Les données sont enregistrées et stockées dans de petites zones de matériau magnétique magnétisé. Pour accéder aux informations, une tête de lecture détecte le changement infime du champ magnétique lorsque le disque tourne en dessous. Cela induit des changements correspondants dans la résistance électrique de la tête (magnétorésistance).

L'idée de dispositifs spintroniques reste cachée jusqu'à la découverte du puissant effet appelé magnétorésistance géante (GMR) [43]. Ce GMR résulte du l'effet subtils de spin électronique dans les multicouches ultra-minces de matériaux magnétique, qui provoque d'énorme changements dans leur résistance électronique lorsqu'un champ magnétique est appliqué. Le GMR est environ 200 fois plus puissant que la magnétorésistance ordinaire. Ces matériaux seraient capables de détecter des champs magnétiques beaucoup plus petits, ce qui permettrait d'augmenter de 10 à 20 fois la capacité de stockage d'un disque dur.

Le dispositif (GMR) de base se compose de trois couches, dont une couche de matériau magnétique est prise en sandwich entre deux couches de matériau non magnétique, par exemple

une couche de cobalt et prise en sandwich entre deux couches d'Al et de Cu [44]. L'électron fourni par le courant extérieur ne traverse ces couches que lorsque son orientation de spin sera parallèle à celle du matériau magnétique. Sinon, l'électron sera rétrodiffusé. Ainsi, le dispositif GMR agit comme un filtre de spin ou une vanne de spin. L'orientation du spin du matériau magnétique peut être modifiée en fournissant un champ magnétique externe et par conséquent, il est utilisé dans la technologie de détection.

I.4.2. Vanne de spin

La vanne de spin est un dispositif dans lequel un transport dépendant du spin à travers une jonction à effet tunnel a eu lieu. Ces systèmes attirent actuellement beaucoup d'attention en raison de leurs applications possibles dans les dispositifs magnétiques et magnéto-électroniques [24, 28, 41]. Les dispositifs de mémoire à l'état solide basés sur des structures magnétiques, conservent leur état lorsque la tension est supprimée. Cela a été une force motrice dans le développement de mémoires électroniques non volatiles qui pourraient offrir l'avantage d'une endurance de cycle de lecture/écriture plus élevée et d'un temps de rétention plus long. Le principe caractéristique de ce dispositif est que la résistance du matériau en sandwich est différente pour les orientations d'aimantation alignées et anti-alignées.

Une vanne de spin en général consiste en une trois couches GMR [28]. Dans ces systèmes, les interrupteurs de courant sont contrôlés en inversant le spin d'une électrode magnétique. La structure des vannes de spin se compose de différentes couches dans lesquelles une couche est magnétique douce (elle est très sensible aux petits champs) et l'autre est magnétique dure (elle est insensible aux champs de taille modérée) par divers schémas. La couche douce libre se déplace en raison du champ appliqué, la résistance de toute la structure variera. Les dispositifs de mémoire magnétique à accès aléatoire (MRAM) basés sur des vannes de spin proposés par IBM [45] sont revendiqués comme étant les premières multicouches magnétiques intégrées avec des dispositifs à semi-conducteurs dans une cellule à un seul bit. La MRAM utilise l'hystérésis magnétique pour stocker les données et la magnéto-résistance pour lire les données. Les temps d'accès aux données MRAM sont d'environ 1/10000 des disques durs.

I.4.2. Magnéto-résistance tunnel

Dans les jonctions tunnel magnétiques (MTJ), ou deux couches ferromagnétiques (FM) sont séparées par une barrière isolante mince optimale, la résistance à effet tunnel dépend de l'orientation relative de l'aimantation dans les deux couches FM. Une faible résistance tunnel

est observée lorsque les directions d'aimantation dans les deux couches sont parallèle l'une à l'autre, alors que l'inverse est vrai pour l'alignement antiparallèle. L'application d'un champ magnétique externe peut changer la direction de l'aimantation et par conséquent, la résistance tunnel. Ce changement de résistance avec l'orientation de l'aimantation des deux couches magnétiques est appelé effet de magnétorésistance tunnel (TMR). **La Figure I.9.** Montre une représentation schématique des (MTJ) et la variation de sa résistance avec le champ magnétique. Afin de quantifier l'effet TMR, le rapport TMR peut être calculé en utilisant l'une des deux équations suivantes :

$$TMR = \frac{R_{AP}-R_P}{R_P} \quad (I.8)$$

$$TMR = \frac{R_{AP}-R_P}{R_{AP}} \quad (I.9)$$

Où R_{AP} et R_P sont les résistances de jonction lorsque les aimantations des deux couches magnétiques sont respectivement antiparallèles et parallèles. Dans le premier cas, la TMR maximale tend vers l'infini alors que dans le second cas, elle tend vers 1.

En 1975, Julliere a signalé pour la première fois le phénomène de TMR dans les MTJ Fe/Ge/Co à basse température [46]. Cependant, il n'a attiré que peu d'attention en raison du processus de fabrication technologiques exigeant des MTJ et du faible rapport TMR observé à température ambiante. En 1995, Miyazaki et Tezuka [47], et Moodera *et al* [48] ont rapporté les grandes valeurs du rapport TMR à température ambiante en utilisant la barrière Al_2O_3 . Depuis, un grand nombre d'études ont été consacrées à l'effet TMR dans les jonctions tunnel à barrière inorganique et organique. L'effet TMR a également été étudié dans des films magnétiques granulaires où des particules magnétiques sont noyées dans une matrice isolante [49-53]. Ces films sont souvent considérés comme un assemblage de nano-taille de jonctions tunnel de type sandwich connectées en réseau [54]. De plus, dans les films magnétiques granulaires, une interaction entre le blocage coulombien et l'effet tunnel dépendant du spin donne lieu à des propriétés intéressantes de transport de charge et de magnétorésistivité. À basse température, des rapports TMR améliorés attribués au mécanisme de co-tunneling ont été observés dans plusieurs études [55-37]. Aujourd'hui, la TMR revêt une grande importance dans le domaine de la spintronique et reste le principe sous-jacent de divers dispositifs fonctionnels modernes tels que les capteurs et les dispositifs de mémoire [58, 59]. Afin d'étudier l'influence entre les propriétés de blocage de Coulomb et la TMR, des assemblages de nanoparticules magnétiques (MNPs) préparées chimiquement et recouvertes de barrières organiques ont suscité une attention particulière [60-

65] car ils offrent un meilleur contrôle sur la forme et la taille des particules par rapport à MNps préparés par des méthodes physiques. La structure noyau-enveloppe de ces particules permet la formation d'une jonction tunnel entre les deux particules d'une manière très similaire à celle des films granulaires préparés par des méthodes physiques. Des assemblages de ces particules présentent des propriétés magnétorésistives prometteuses qui pourraient en faire des candidats appropriés pour diverses applications, en particulier l'élaboration de capteurs sur puce bon marché, qui seraient élaborés par coulage en goutte de solutions colloïdales.

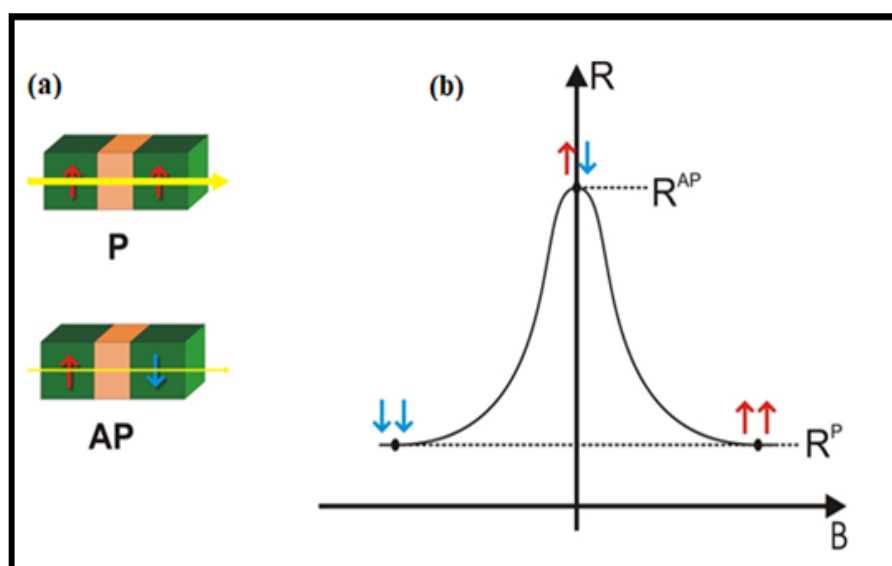


Figure I.9. (a) Croquis de jonctions tunnel magnétiques montrant des couches magnétiques (en vert) ayant une direction d'aimantation parallèle (P) et antiparallèle (AP). L'épaisseur de la flèche horizontale correspond à l'amplitude du courant tunnel. (b) Croquis d'une courbe TMR montrant la variation de résistance en fonction du champ [66].

I.5. Les semi-conducteurs magnétiques dilués

La première génération de dispositifs de spintronique était basée sur des capteurs magnétorésistifs passifs et des éléments de mémoire utilisant des électrodes en alliages de métaux ferromagnétiques $3d$. Leur développement a ensuite été stimulé par la découverte de la magnétorésistance géante, en multicouches $(\text{Fe}/\text{Cr})_n$, et de la magnétorésistance tunnel [67]. La prochaine génération devrait consister en des dispositifs actifs basés sur le spin qui comprendront nécessairement la création et la manipulation d'électrons polarisés en spin dans un semi-con-

ducteur hôte [68, 69]. Afin de réaliser un dispositif opérationnel, les électrons doivent être polarisés en spin et leur polarisation largement préservée lorsqu'ils traversent le matériau semi-conducteur. Le moyen le plus évident pour l'injection de spin serait d'injecter à partir d'un métal FM dans une jonction métal/SC. Ce type d'hétérostructures a été largement étudié ; cependant, il a été montré qu'il est difficile de préserver le spin électronique à travers l'interface, principalement en raison de la grande inadéquation de la conductivité électrique entre les deux matériaux [70]. Au contraire, les semi-conducteurs magnétiques devraient permettre une intégration plus facile avec la technologie des semi-conducteurs existante, et seraient vitaux pour l'amplification du signal avec des porteurs fortement polarisés en spin. Par conséquent, la conception de matériaux combinant à la fois les propriétés SC et FM s'avère cruciale dans le développement de tels dispositifs et présente un défi sérieux en physique des matériaux.

C'est dans ce contexte que le concept de semi-conducteur magnétique dilué (DMS) est apparu. Les DMS sont des semi-conducteurs non magnétiques dopés avec quelques pour cent d'éléments magnétiques, généralement des métaux de transition (TM), et devraient non seulement être facilement intégrables aux semi-conducteurs existants, mais également fortement polarisés en spin. Cependant, la découverte et la compréhension de tels matériaux s'avèrent être un grand défi pour la science de l'état solide. Le défi des matériaux est grand car un dopage magnétique et électronique est requis, et l'interaction entre les spins de dopant magnétique et les porteurs libres doit être conçue pour obtenir un couplage de porteur de spin de dopant thermiquement robuste. Le magnétisme et les propriétés semi-conductrices sont connus pour coexister dans certains semi-conducteurs ferromagnétiques, tels que les chalcogénures d'europlum et les spinelles semi-conducteurs ferrimagnétiques ou ferromagnétiques. Les premiers DMS à être identifiés étaient des alliages semi-conducteurs II-VI comme $Zn_{1-x}Mn_xTe$ et $Cd_{1-x}Mn_xTe$ [71]. Ils ont été étudiés dans les années 1980, présentant soit un comportement de verre de spin, soit un ferromagnétisme faible, avec des températures de Curie (T_c) de quelques K [72] seulement et donc totalement inadaptés aux applications nécessitant un ordre ferromagnétique à température ambiante. Plus récemment, les semi-conducteurs III-V dopés au Mn, $In_{1-x}Mn_xAs$ [73, 74] et $Ga_{1-x}Mn_xAs$ [75, 76] ont montré du ferromagnétisme à haute température. Une T_c de 173 K a été obtenue dans GaAs dopé au Mn en utilisant des techniques de recuit à basse température, ce qui est assez prometteur [77, 78], bien qu'encore trop bas pour les applications à température ambiante envisagées. Dans tous ces matériaux, il a été prouvé que le ferromagnétisme est médiat par les porteurs, ce qui permet la modification du comportement magnétique par manipulation de charge. Cela a motivé une recherche continue de matériaux avec un T_c

encore plus élevé et un ferromagnétisme médié par les porteurs, et a conduit à la conjecture que le DMS à base d'oxyde serait des matériaux clés dans le développement de dispositifs spintro-niques.

I.5.1. Définition d'un demi-métal selon De Groot (1983)

La demi-métallicité a été découverte pour la première fois exactement en 1983 par De Groot et *al* [79]. Dans un demi-métal, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« up » ou « down ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque ne contribuent à la conduction que soit des électrons de spin « up » soit des électrons de spin « down » **Figure I.10**. Nous verrons dans la partie I.3.2 que cette définition ainsi que le schéma C de la **Figure I.10** sont incomplets car ils ne correspondent qu'à un type particulier de demi-métal. Les autres types de demi-métaux seront présentés plus loin.

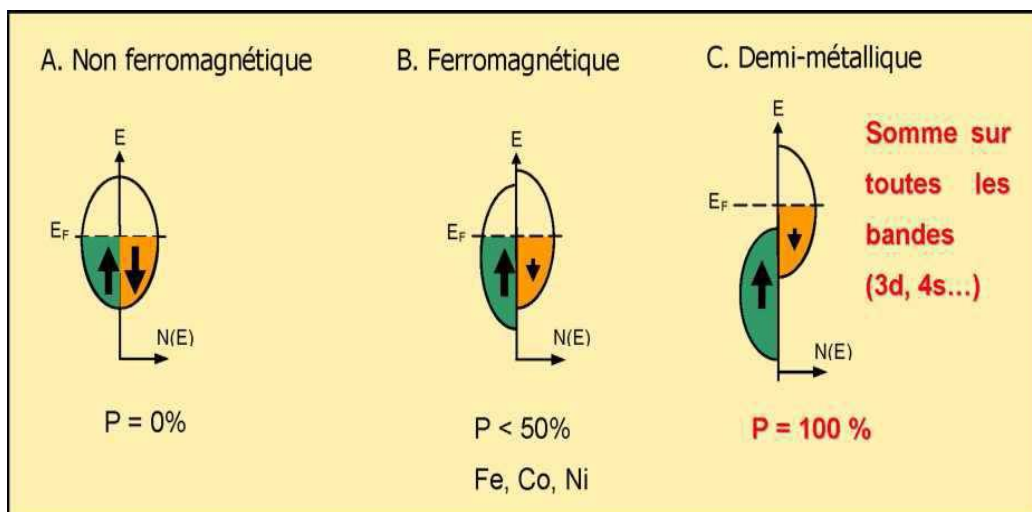


Figure I.10. Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C). On observe que pour un matériau demi-métallique le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour une direction de spin et par une bande d'énergie pour l'autre direction [80].

Les demi-métaux ne doivent pas être confondus avec les ferromagnétiques forts comme le Co ou le Ni. En effet, les bandes 3d du Co ou Ni sont bien polarisées en spin à 100 % mais les bandes 4s, qui se trouvent au niveau de Fermi, ne sont pas polarisées. Des électrons « majoritaires » ou « minoritaires » sont donc présents au niveau de Fermi. Pour obtenir un demi-

métal, il faut alors une hybridation des bandes $3d$ et $4s$ pour que le niveau de Fermi ne se trouve plus dans la bande $4s$. C'est pour cela qu'aucun matériau constitué d'un seul atome n'est demi-métallique. Les demi-métaux ne doivent pas non plus être confondus avec les semi-métaux, comme le bismuth, qui ont un nombre égal de trous et d'électrons du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction.

I.5.2. Les types des demi-métaux selon Coey (2002)

Nous présentons ici la classification des demi-métaux proposée par Coey et Venkatesan (Coey et Venkatesan 2002) [81]. Ils distinguent cinq types de demi-métaux, et pour chaque type, une famille A correspondant à une conduction par les électrons « majoritaires » et une famille B correspondant à une conduction par les électrons « minoritaires ».

Type I : dans ce cas, soit l'hybridation des niveaux $4s$ avec les états $2p$ de l'oxygène fait déplacer les niveaux $4s$ au-dessus du niveau de Fermi, soit l'hybridation $p-d$ fait descendre le niveau de Fermi dans la bande d bien en-dessous de la bande $4s$. Le type IA n'a que des électrons « majoritaires » au niveau de Fermi, comme CrO_2 et NiMnSb , et le type IB, des électrons « minoritaires », comme $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

Type II : dans ce cas et contrairement au type I, les électrons sont localisés et la conduction se fait par saut d'un site à l'autre avec le même spin. La magnétite est de type IIB.

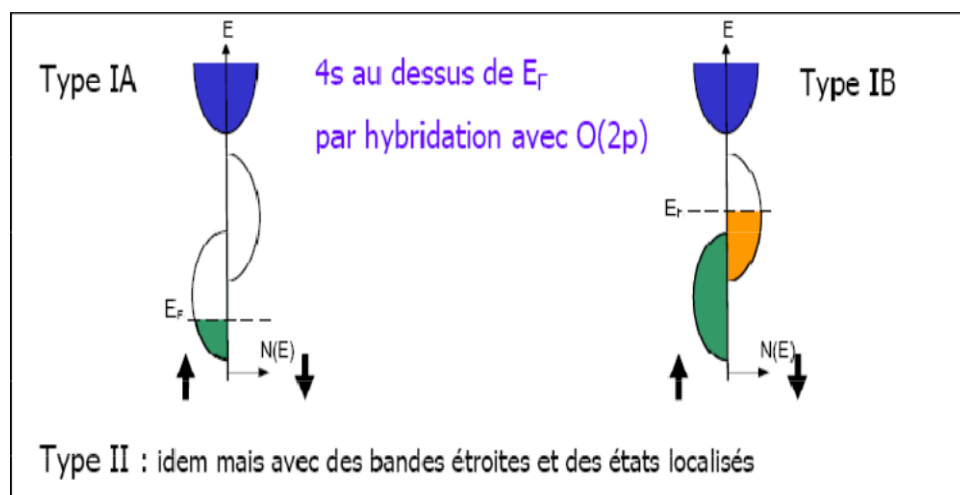


Figure I.11. Densité d'états d'un demi-métal de type I ou II. Les demi-métaux de type II se distinguent de ceux de type I par le fait que la bande d est suffisamment resserrée pour que les électrons soient localisés. Les demi-métaux de type A ont une conduction par les électrons « majoritaires » et ceux de type B par les électrons « minoritaires » [80].

Type III : les électrons « majoritaires » au niveau de Fermi sont localisés et les « minoritaires » délocalisés ou vice-versa. Les électrons d'une seule orientation de spin contribuent de

manière significative à la conduction, du fait d'une grande différence de masses effectives entre les électrons « majoritaires » et « minoritaires ». $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ est de type IIIA car ce sont les électrons « majoritaires » qui contribuent à la conduction.

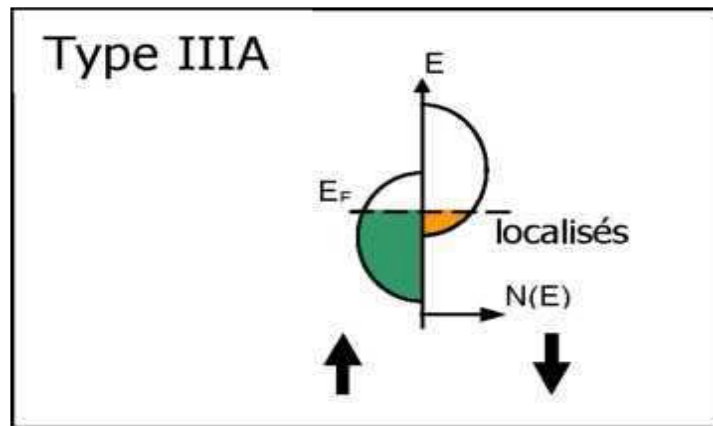


Figure I.12. Densité d'états d'un demi-métal de type IIIA. Il est de type IIIA car il y a des états disponibles au niveau de Fermi pour le spin « majoritaires » et le spin « minoritaires », mais les électrons de spin « minoritaires » sont ici localisés ce qui fait que ce sont les électrons « majoritaires » qui participent à la conduction [80].

Type IV : il concerne les semi-métaux magnétiques avec une grande différence de masse effective entre par exemple les électrons de spin « minoritaires » et les trous de spin « majoritaires ». $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ est de type IVB, il s'agit pour l'instant du seul semi-métal ferromagnétique connu. Un semi-métal, comme le bismuth ou le graphite, est généralement non magnétique et possède un nombre faible et égal d'électrons et de trous du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction.

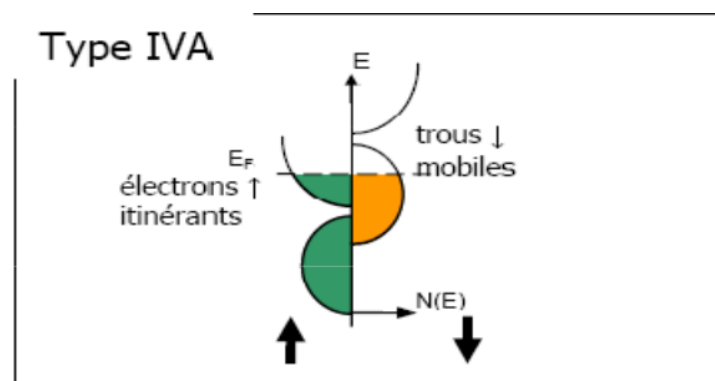


Figure I.13. Densité d'états d'un demi-métal de type IVA. Le type IV concerne les demi-métaux semi-métalliques. Les électrons de spin « majoritaires » sont ici itinérants et ceux de spin « minoritaires » sont localisés [80].

Type V : il concerne les semi-conducteurs magnétiques, comme (GaMn) As, pour lequel les bandes de valence pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre, ce qui crée par exemple des trous de spin « down ». EuO et GaN: Mn sont de type VA et SnO₂:Fe de type VB. Un semi-conducteur magnétique peut être un demi-métal si l'une de ces trois conditions est réunie : les bandes de valence pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin, les bandes de conduction pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin, le dopant crée une bande pour laquelle le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin.

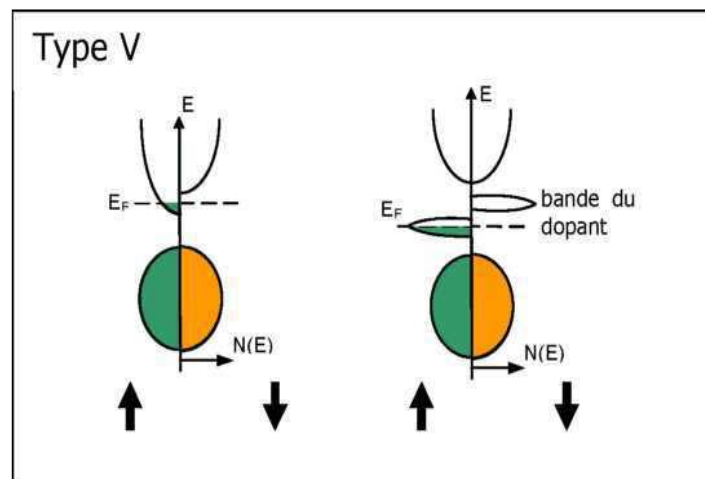


Figure I.14. Deux types de densité d'états d'un demi-métal de type VA. Il concerne les semi-conducteurs magnétiques, comme le comme (GaMn)As. A gauche, les bandes de conduction sont décalées pour les deux directions de spin, et le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour le spin « minoritaires ». A droite, les bandes du dopant sont décalées pour les deux directions de spin, et le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour le spin « minoritaires » [80].

Références

- [1] E. Mooser, Introduction à la physique des solides, 1 Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes (1993).
- [2] H. Mathieu and H. Fanet, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques-6ème édition: Cours et exercices corrigés*. Dunod, 2009.
- [3] Y. MAROUF, Etude et simulation des cellules solaires multi-jonctions à base de matériaux semi-conducteurs III-V. thèse de doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra, 2019.
- [4] Beiser A. *Physique Appliquée : Cours et Problèmes*. McGrawHill, série Schaum.
- [5] F. MEZRAG, Etude des propriétés optoélectroniques et diélectriques des matériaux semiconducteurs. thèse de doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra, 2012.
- [6] A. F. Wells, *Structural inorganic chemistry*. Oxford university press, 2012.
- [7] J. Tominaga, The application of silver oxide thin films to plasmon photonic devices, *J. Phys. Condens. Matter*, 15, (25) (2003) 1101.
- [8] D. F. Smith and J. A. Gucinski, Synthetic silver oxide and mercury-free zinc electrodes for silver–zinc reserve batteries, *J. Power Sources*, 80 (1–2) (1999) 66–71.
- [9] D. F. Smith and C. Brown, Aging in chemically prepared divalent silver oxide electrodes for silver/zinc reserve batteries, *J. Power Sources*, 96 (1) (2001) 121–127.
- [10] J. Pan, Y. Sun, Z. Wang, P. Wan, X. Liu, and M. Fan, Nano silver oxide (AgO) as a super high charge/discharge rate cathode material for rechargeable alkaline batteries, *J. Mater. Chem.*, 17 (45) (2007) 4820–4825.
- [11] H. Li, Y. Wang, P. He, and H. Zhou, A novel rechargeable Li–AgO battery with hybrid electrolytes, *Chem. Commun.*, 46 (12) (2010) 2055–2057.
- [12] D. Dellasega *et al.*, Nanostructured Ag₄O₄ films with enhanced antibacterial activity, *Nanotechnology*, 19 (47) (2008) 475602.
- [13] D. Dellasega *et al.*, Nanostructured high valence silver oxide produced by pulsed laser deposition, *Appl. Surf. Sci.*, 255 (10) (2009) 5248–5251.
- [14] X. Wang, H.-F. Wu, Q. Kuang, R.-B. Huang, Z.-X. Xie, and L.-S. Zheng, Shape-dependent antibacterial activities of Ag₂O polyhedral particles, *Langmuir*, 26 (4) (2010) 2774–2778.
- [15] B. Fang *et al.*, Silver oxide nanowalls grown on Cu substrate as an enzymeless glucose sensor, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 1 (12) (2009) 2829–2834.
- [16] W. Wang, Q. Zhao, J. Dong, and J. Li, A novel silver oxides oxygen evolving catalyst for water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (13) (2011) 7374–7380.
- [17] M. Fujimaki, K. Awazu, J. Tominaga, and Y. Iwanabe, Surface-enhanced Raman scattering from Ag nanoparticles formed by visible laser irradiation of thermally annealed AgOx thin films, *J. Appl. Phys.*, 100 (7) (2006).
- [18] T. L. Rollins and F. L. Weichman, Changes in Ag₂O Films, *Phys. status solidi*, 15 (1) (1966) 233–237.

-
- [19] Q. Tian, T. Shi, and Y. Sha, CuO and Ag₂O/CuO catalyzed oxidation of aldehydes to the corresponding carboxylic acids by molecular oxygen, *Molecules*, 13 (4) (2008) 948–957.
- [20] T. Morris, H. Copeland, and G. Szulczewski, Synthesis and characterization of gold sulfide nanoparticles, *Langmuir*, 18 (2) (2002) 535–539.
- [21] G. A. Prinz, Magnetoelectronics, *Science*, 282 (5394) (1998) 1660–1663.
- [22] G. A. Prinz, Magnetoelectronics applications, *J. Magn. Magn. Mater*, 200 (1–3) (1999) 57–68.
- [23] I. Žutić, J. Fabian, and S. Das Sarma, Spintronics: Fundamentals and applications, *Rev. Mod. Phys*, 76 (2) (2004) 323.
- [24] M. Johnson, Magnetoelectronics, *Magnetoelectronics*, 282 (2004) 1–396.
- [25] J. Gregg *et al*, The art of spin electronics, *J. Magn. Magn. Mater*, 175 (1–2) (1997) 1–9.
- [26] S. Datta and B. Das, 665 (1990) (2016) 10–13.
- [27] P. Recher, E. V. Sukhorukov, and D. Loss, Quantum dot as spin filter and spin memory, *Phys. Rev. Lett*, 85 (9) (2000) 1962–1965.
- [28] D. J. Monsma, R. Vlutters, and J. C. Lodder, Room temperature-operating spin-valve transistors formed by vacuum bonding, *Science*, 281(5375) (1998) 407–409.
- [29] J. To and D. Itie, Spintronics and quantum computation, 308.
- [30] J. Barna, A. Fuss, R. E. Camley, P. Grünberg, and W. Zinn, Novel magnetoresistance effect in layered magnetic structures: Theory and experiment, *Phys. Rev. B*, 42 (13) (1990) 8110–8120.
- [31] X. Hao, J. S. Moodera, and R. Meservey, Spin-filter effect of ferromagnetic europium sulfide tunnel barriers, *Phys. Rev. B*, 42 (13) (1990) 8235–8243.
- [32] J. S. Moodera, R. Meservey, and X. Hao, Variation of the electron-spin polarization in EuSe tunnel junctions from zero to near 100% in a magnetic field, *Phys. Rev. Lett.*, 70 (6) (1993) 853–856.
- [33] Z. Diao, Quantum Computation, *Handb. Linear Algebr. Second Ed*, 2013.
- [34] A. Ekert and R. Jozsa, Quantum computation and Shor’s factoring algorithm, *Rev. Mod. Phys*, 68 (3) (1996) 733–753.
- [35] D. P. DiVincenzo and D. Loss, Quantum computers and quantum coherence, *J. Magn. Magn. Mater*, 200 (1–3) (1999) 202–218.
- [36] D. P. DiVincenzo, D. Bacon, J. Kempe, G. Burkard, and K. B. Whaley, Universal quantum computation with the exchange interaction, *Nature*, 408 (6810) 2000 339–342.
- [37] D. P. DiVincenzo, Quantum computation and spin physics (invited), *J. Appl. Phys*, 81

- (1997) 4602–4607.
- [38] D. P. DiVincenzo, The physical implementation of quantum computation, *Fortschritte der Phys*, 48 (9–11)(2000) 771–783.
- [39] D. Loss, D. P. DiVincenzo, and P. DiVincenzo, Quantum computation with quantum dots, *Phys. Rev. A*, 57 (1) (1997) 120–126.
- [40] H. S. Goan, Silicon-based nuclear spin quantum computer, *Quantum Inf. Sci. Proc. 1st Asia-Pacific Conf. Natl. Cheng K. Univ. Taiwan Dec 10-13, 2004*, (27–40) 2005.
- [41] D. J. Monsma, J. C. Lodder, T. J. A. Popma, and B. Dieny, Perpendicular hot electron spin-valve effect in a new magnetic field sensor: The spin-valve transistor, *Phys. Rev. Lett*, 74 (26) (1995) 5260.
- [42] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, and D. Mauri, Giant magnetoresistive in soft ferromagnetic multilayers, *Phys. Rev. B*, 43 (1) (1991) 1297.
- [43] M. N. Baibich *et al.*, Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices, *Phys. Rev. Lett.*, 61 (21) (1988) 2472–2475.
- [44] J. Mathon, Ab initio calculation of the perpendicular giant magnetoresistance of finite Co/Cu(001) and Fe/Cr(001) superlattices with fluctuating layer thicknesses, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys*, 55 (2) (1997) 960–969.
- [45] C. Tsang *et al.*, Design, Fabrication & Testing of Spin-Valve Read Heads for High Density Recording, *IEEE Trans. Magn*, 30 (6) (1994) 3801–3806.
- [46] M. Julliere, Tunneling between ferromagnetic films, *Phys. Lett. A*, 54 (3) (1975) 225–226.
- [47] H. Y. Chen, Y. J. Feng, and C. Su, Giant magnetic tunneling effect in 81NiFe/Al₂O₃/Fe junction, *Chinese Phys. Lett*, 14 (3) (1997) 213–216.
- [48] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey, Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions, *Phys. Rev. Lett*, 74 (16) (1995) 3273–3276.
- [49] J. Inoue and S. Maekawa, Theory of tunneling magnetoresistance in granular magnetic films, *Phys. Rev. B*, 53 (18) (1996) 11927.
- [50] J. I. Gittleman, Y. Goldstein, and S. Bozowski, Magnetic properties of granular nickel films, *Phys. Rev. B*, 5 (9) (1972) 3609.
- [51] M. Ohnuma, K. Hono, E. Abe, H. Onodera, S. Mitani, and H. Fujimori, Microstructure of Co–Al–O granular thin films, *J. Appl. Phys*, 82 (11) (1997) 5646–5652.

-
- [52] J. S. Helman and B. Abeles, Tunneling of spin-polarized electrons and magnetoresistance in granular Ni films, *Phys. Rev. Lett*, 37 (21) (1976) 1429.
- [53] S. Mitani, H. Fujimori, and S. Ohnuma, Spin-dependent tunneling phenomena in insulating granular systems, *J. Magn. Magn. Mater*, 165 (1–3) (1997) 141–148.
- [54] S. Mitani, H. Fujimori, and S. Ohnuma, Spin-dependent tunneling phenomena in insulating granular systems, *J. Magn. Magn. Mater*, 165 (1–3) (1997) 141–148.
- [55] S. Takahashi and S. Maekawa, Effect of coulomb blockade on magnetoresistance in ferromagnetic tunnel junctions, *Phys. Rev. Lett*, 80 (8) (1998) 1758–1761.
- [56] M. Pauly *et al*, Co-tunneling enhancement of the electrical response of nanoparticle networks, *Small*, 8 (1) (2012) 108–115.
- [57] K. J. Dempsey *et al*, Cotunneling enhancement of magnetoresistance in double magnetic tunnel junctions with embedded superparamagnetic NiFe nanoparticles, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys*, 82 (21) (2010).
- [58] S. S. P. Parkin *et al.*, Exchange-biased magnetic tunnel junctions and application to nonvolatile magnetic random access memory (invited), *J. Appl. Phys*, 85 (8) (1999) 5828–5833.
- [59] S. Tehrani *et al*, Recent developments in magnetic tunnel junction MRAM, *IEEE Trans. Magn*, 36 (5) (2000) 2752–2757.
- [60] Black, Spin-Dependent Tunneling in Self -Assembled, 290 (2000) 1131–1134.
- [61] J. Dugay *et al*, Room-temperature tunnel magnetoresistance in self-assembled chemically synthesized metallic iron nanoparticles, *Nano Lett*, 11 (12) (2011) 5128–5134.
- [62] R. P. Tan *et al*, Magnetoresistance and collective Coulomb blockade in superlattices of ferromagnetic CoFe nanoparticles, *Phys. Rev. B*, 79 (17) (2009) 174428.
- [63] K. Liu, L. Zhao, P. Klavins, F. E. Osterloh, and H. Hiramatsu, Extrinsic magnetoresistance in magnetite nanoparticles, *J. Appl. Phys*, 93 (10) (2003) 7951–7953.
- [64] P. A. Kumar, S. Ray, S. Chakraverty, and D. D. Sarma, Magnetoresistance and electroresistance effects in Fe₃O₄ nanoparticle system, *J. Exp. Nanosci*, 9 (4) (2014) 391–397.
- [65] H. Zeng, C. T. Black, R. L. Sandstrom, P. M. Rice, C. B. Murray, and S. Sun, Magnetotransport of magnetite nanoparticle arrays, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys*, 73 (2) (2006) 4–7.
- [66] C. Heiliger, P. Zahn, and I. Mertig, Microscopic origin of magnetoresistance, *Mater.*

- Today*, (9) (11) (2006) 46–54.
- [67] C. Chappert, A. Fert, and F. N. Van Dau, The emergence of spin electronics in data storage, *Nat. Mater*, 6 (11) (2007) 813–823.
- [68] T. Bland, L. Kiyoun, and S. Steinmüller, The spintronics challenge, *Phys. World*, 21 (1) (2008) 24–28.
- [69] D. D. Awschalom and M. E. Flatté, Challenges for semiconductor spintronics, *Nat. Phys*, 3 (3) (2007).
- [70] S. A. Wolf *et al*, Spintronics: A spin-based electronics vision for the future, *Science*, 294 (5546) (2001) 1488–1495.
- [71] S. a Chambers *et al*, Ferromagnetism in Over the past five years , considerable work has been carried out in the, 9 (11) 2006 28–35.
- [72] R. Janisch, P. Gopal, and N. A. Spaldin, Transition metal-doped TiO₂ and ZnO—present status of the field, *J. Phys. Condens. Matter*, 17 (27) (2005) 657.
- [73] J. K. Furdyna, Diluted magnetic semiconductors, *J. Appl. Phys*, 64 (4) (1988).
- [74] D. Ferrand *et al*, Carrier-induced ferromagnetism in p – Zn_{1 – x}Mn_x Te, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys*, 63 (8) (2001) 1–13.
- [75] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmüller, L. L. Chang, and L. Esaki, Diluted magnetic III-V semiconductors, *Phys. Rev. Lett*, 63 (17) (1989) 1849–1852.
- [76] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. Von Molnar, and L. L. Chang, Magnetotransport properties of p-type (In,Mn)As diluted magnetic III-V semiconductors, *Phys. Rev. Lett*, 68 (17) (1992) 2664–2667.
- [77] H. Ohno *et al*, (Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs, *Appl. Phys. Lett*, 69 (3) (1996) 363–365.
- [78] T. Jungwirth, J. Sinova, J. Mašek, J. Kučera, and A. H. MacDonald, Theory of ferromagnetic (III,Mn)V semiconductors, *Rev. Mod. Phys*, 78 (3) (2006) 809–864.
- [79] R. A. De Groot, F. M. Mueller, P. G. v van Engen, and K. H. J. Buschow, New class of materials: half-metallic ferromagnets, *Phys. Rev. Lett*, 50 (25) (1983) 2024.
- [80] S. AMARI, Etude de premier-principes des propriétés électroniques et magnétiques des alliages chalcopyrites CdXO₂ (X= Mn, Fe, Co et Cr). Thèse de doctorat. (2013).
- [81] J. M. D. Coey and M. Venkatesan, Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO₂ (invited), *J. Appl. Phys*, 91 (10) (2002) 8345–8350.

Chapitre II

II.1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs "ab-initio" de la structure électronique des atomes, des molécules, des cristaux, des surfaces et de leurs interactions [1]. L'idée principale de la DFT est de décrire un système à plusieurs corps en interaction via sa densité de particules et non via sa fonction d'onde à plusieurs corps. Son importance est de réduire les degrés de liberté $3N$ du système à N corps à seulement trois coordonnées spatiales grâce à sa densité de particules. Il est utilisé pour calculer les propriétés des matériaux telles que les géométries d'équilibre, les énergies électroniques, optiques, magnétiques....

La théorie de la fonctionnelle de la densité est l'une des approches les plus populaires et les plus réussies de la mécanique quantique de la matière. Il s'agit d'une méthode de modélisation de la mécanique quantique qui étudie le comportement du matériau en résolvant l'équation de Schrödinger (SE) et en trouvant l'état fondamental du système. L'état fondamental est défini comme l'état dans lequel le système a le moins d'énergie possible. La théorie trouve son origine dans les travaux pionniers de Thomas [2] et Fermi [3] au début des années trente du XXe siècle et d'autres améliorations par Hartree [4], Dirac [5, 6], Fock [7] et Slater [8]. Il a été donné une base solide par Hohenberg, Kohn et Sham près de quarante ans après les travaux de Thomas et Fermi. Le schéma original tel que proposé par Hohenberg et Kohn (HK) [9] et Kohn et Sham (KS) [10] est une théorie de l'état fondamental qui fournit une méthode fiable et peu coûteuse pour le calcul de l'énergie de l'état fondamental d'un grand nombre des particules en interactions.

Dans ce chapitre, nous aborderons la théorie générale et le contexte historique de la DFT, ainsi que nous introduirons quelques concepts importants de la DFT.

II.2. Equation de Schrödinger à n électron

II.2.1. Le système à plusieurs corps et l'approximation de Born-Oppenheimer

L'hamiltonien d'un système de matière condensée à plusieurs corps constitués de noyaux et d'électrons peut s'écrire comme suit :

$$H_{total} = T_n + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} + T_e \quad (\text{II.1})$$

Le premier terme de l'équation (II-1) représente l'énergie cinétique des noyaux :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k \quad (\text{II.2})$$

Le second terme de l'équation (II-1) représente l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux :

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (\text{II.3})$$

V_{n-e} est le terme d'énergie potentielle d'attraction entre les noyaux et les électrons :

$$V_{n-e} = \sum_{k,i \neq k} \frac{e^2 Z_k}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{II.4})$$

L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons est décrite par :

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.5})$$

Et enfin T_e est l'énergie cinétique des électrons :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \quad (\text{II.6})$$

\vec{r}_k, \vec{r}_j définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

\vec{R}_k, \vec{R}_j définissent les positions des noyaux (k) et (l), respectivement.

Z_k, Z_l : sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (l), respectivement.

L'équation de Schrödinger indépendante du temps pour un système s'écrit :

$$\hat{H}\psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{II.7})$$

Où $\psi(\vec{R}, \vec{r})$ est la fonction d'onde totale du système. En principe, tout ce qui concerne le système est connu si l'on peut résoudre l'équation de Schrödinger ci-dessus. Cependant, il est impossible de le résoudre en pratique. Une approximation dite de Born Oppenheimer (BO) a été réalisée par Born et Oppenheimer [11] en 1927. Comme les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons (la masse d'un proton est d'environ 1836 fois la masse d'un électron), les noyaux se déplacent beaucoup plus lentement (environ deux ordres de grandeur plus lents) que les électrons. Par conséquent, nous pouvons séparer le mouvement des noyaux et des électrons.

II. Approches et méthodes de calcul

Lorsque l'on considère le mouvement des électrons, il est raisonnable de considérer que les positions des noyaux sont fixes, ainsi la fonction d'onde totale peut s'écrire :

$$\psi(\vec{R}, \vec{r}) = \psi_n(\vec{R}) \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.8})$$

Où $\psi_n(\vec{R})$ décrit les noyaux et $\psi_e(\vec{r}, \vec{R})$ les électrons (dépendant de façon paramétrique des positions des noyaux). Avec l'approximation BO, l'équation de Schrödinger électronique s'écrit :

$$\hat{H}_e \psi_e(\vec{R}, \vec{r}) = E_e \psi_e(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{II.9})$$

Où

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{2} \sum_{k,i \neq k} \frac{e^2 Z_k}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{II.10})$$

L'importance de l'approximation BO est de séparer le mouvement des électrons et des noyaux. On peut maintenant considérer que les électrons se déplacent dans un potentiel externe statique $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ formé par les noyaux, qui est le point de départ de la DFT. Cette approximation réduit d'une façon significative le degré de complexité ce pendant la nouvelle fonction d'onde du système dépend de n corps, d'autre approximations supplémentaire sont requises pour pouvoir résoudre effectivement cette équation.

II.2.2. Méthode de Hartree-Fock

En 1927, Hartree propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes poly-électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes mono-électroniques [4]. En 1930, Fock démontre que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'anti-symétrie de la fonction d'onde [7]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique.

La méthode de Hartree-Fock permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à n électrons et N noyaux dans laquelle la fonction d'onde poly-électronique ψ_{HF} est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin-orbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(n) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \phi_n(1) & \phi_n(2) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.11})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est la constante de normalisation.

Le système d'équations se résout de manière auto cohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde. Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire. Cependant, elle donne toujours une borne supérieure à l'énergie et ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques. Le traitement des systèmes étendus comme les solides reste difficile. On peut l'améliorer en incluant des effets de corrélation au-delà de l'approximation: c'est ce qu'on appelle l'interaction de configurations. Cette méthode conduit, en principe, à une fonction d'onde exacte mais elle est extrêmement coûteuse car le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre d'électrons. Elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. La méthode de Hartree-Fock reste donc un point de repère indispensable.

La corrélation

Physiquement le mouvement d'un électron n'est évidemment pas indépendant du mouvement des autres électrons en raison de la répulsion de sa charge négative. En aucun cas un déterminant de Slater, utilisé dans la méthode Hartree-Fock, ne permet de rendre compte correctement de ce mouvement corrélé électronique. En effet, l'approximation HF n'exclut pas que deux électrons de spins opposés puissent se trouver en même endroit. Considérons un système dans lequel deux électrons occupent deux orbitales ϕ_1 et ϕ_2 , nous pouvons écrire le déterminant de Slater associé et calculer la probabilité de trouver l'électron 1 en \vec{r}_1 et l'électron 2 en \vec{r}_2 . En supposant que les fermions ont le même spin, la probabilité après intégration sur le spin de trouver ces deux particules en même endroit est nulle. En revanche, si les spins sont différents, la probabilité de trouver au même endroit les deux particules n'est pas nulle, ce qui est physiquement inacceptable.

II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La détermination de la structure électronique et de ses propriétés reliées à la matière condensée représente un champ d'étude important dans la physique du solide, à cause du progrès réalisé dans les dernières années. Ce progrès est dû, non seulement aux développements informatiques et technologiques, mais aussi à la formulation théorique et méthodologique du calcul de la structure électronique.

Ce dernier aspect a amélioré la compréhension de ce problème quantique à multi corps au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. A l'échelle quantique, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) devient désormais un support incontournable à l'expérience, d'une part pour une meilleure compréhension des propriétés physico-chimiques, d'autre part en

se positionnant comme une force en matière de prédiction de nouveaux matériaux (compositions et propriétés).

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent Lewellyn Thomas et Enrico Fermi en 1927 [12, 13]. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. Ce modèle, même amélioré par P. A. Dirac [6] avec un terme d'échange, ne permet pas de rendre compte de la stabilité des molécules vis à vis des dissociations. Un peu plus tard, J. C. Slater [8] a proposé un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme, améliorée avec un potentiel local. Cette méthode, appelée Hartree-Fock-Slater, a été essentiellement utilisée dans la physique du solide. Pour la DFT, elle a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [14], qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité.

Contrairement aux méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock où l'énergie du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde à n électrons, définie sur un espace à $3n$ dimensions, les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) expriment l'énergie comme une fonctionnelle de l'observable densité électronique ρ_e définie sur l'espace usuel \mathbb{R}^3 . Ce qui permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger.

Le principe de la DFT consiste donc, en une reformulation du problème quantique à n corps, en un problème mono-corps (fonction du spin) avec comme variable la densité électronique.

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ étant la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire à la position \vec{r} ; elle est définie comme suit:

$$\rho(\vec{r}) \geq 0, \rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0, \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n \quad (\text{II.12})$$

Cette propriété, sur laquelle se base les techniques de calcul DFT, a été démontrée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn (prix Nobel de chimie en 1998).

II.4. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn [9] ont prouvé que la DFT était une théorie exacte des systèmes à plusieurs corps en 1964. Elle s'applique non seulement aux systèmes d'électrons de matière condensée à noyaux fixes, mais aussi plus généralement à tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\vec{r})$. La théorie est basée sur deux théorèmes.

II.4.1. Le premier théorème de Hohenberg-Kohn

La densité de particules à l'état fondamental $\rho(\vec{r})$ d'un système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ détermine de manière unique le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\vec{r})$, à une constante près. Ainsi, la densité de particules de l'état fondamental détermine

l'hamiltonien complet, à l'exception d'un déplacement constant de l'énergie. En principe, tous les états, y compris les états fondamentaux et excités des fonctions d'onde à plusieurs corps peuvent être calculés. Cela signifie que la densité de particules de l'état fondamental détermine de manière unique toutes les propriétés du système.

II.4.2. Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Il existe une fonctionnelle universelle $F[\rho(\vec{r})]$ de la densité, indépendante du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$, telle que la valeur minimale globale de la fonctionnelle énergétique

$$E[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.13})$$

Est l'énergie exacte de l'état fondamental du système et la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$ minimise cette fonctionnelle. Ainsi, l'énergie et la densité exactes de l'état fondamental sont entièrement déterminées par la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$.

La fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ peut s'écrire :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{int}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.14})$$

Où $T[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique et $E_{int}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'interaction des particules.

Bien que les théorèmes de HK placent la densité de particules $\rho(\vec{r})$ comme variable de base, il est toujours impossible de calculer une quelconque propriété d'un système car la fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est inconnue. Cette difficulté a été surmontée par Kohn et Sham [10] en 1965, qui ont proposé l'approche bien connu de Kohn-Sham.

II.5. Approche de Kohn et Sham

L'approche de Kohn-Sham (KS) met les théorèmes de Hohenberg-Kohn en pratique et rend les calculs DFT possibles même avec un seul ordinateur personnel [10]. C'est en partie la raison pour laquelle DFT est devenu l'outil le plus populaire pour les calculs de structure électronique. L'approche KS a rencontré un tel succès que Kohn a reçu le prix Nobel de chimie en 1998. L'approche KS consiste à remplacer le système original à plusieurs corps par un système fictif de particules indépendantes et à supposer que les deux systèmes ont exactement la même densité d'état fondamental. Il ramène le système d'interaction d'origine avec un potentiel réel sur un système fictif sans interaction dans lequel les électrons se déplacent dans un potentiel effectif à une seule particule de Kohn-Sham $V_{KS}(\vec{r})$. Pour le système fictif de particules indépendantes, l'hamiltonien fictif est :

II. Approches et méthodes de calcul

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\Delta + V_{KS}(\vec{r}) \quad (\text{II.15})$$

en unités atomiques ($\hbar = m_e = e = \frac{4\pi}{\epsilon_0} = 1$) Pour un système à n électrons indépendants, l'état fondamental est obtenu en résolvant les n équations de Schrödinger à un électron,

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V_{KS}(\vec{r})\right)\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.16})$$

où il y a un électron dans chacune des n orbitales $\psi_i(\vec{r})$ avec les valeurs propres ε_i les plus basses. La densité du système auxiliaire est construite à partir de :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.17})$$

Qui est soumis à la condition de conservation :

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n \quad (\text{II.18})$$

L'énergie cinétique des particules indépendantes sans interaction $T_S[\rho(\vec{r})]$ est donnée par,

$$T_S[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\vec{r})\Delta\psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.19})$$

Ensuite, la fonctionnelle universelle $F_{KS}[\rho(\vec{r})]$ a été réécrite sous la forme :

$$F_{KS}[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.20})$$

Où, $E_H[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie électrostatique classique (Hartree) des électrons,

$$E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (\text{II.21})$$

De plus, $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation, qui contient la différence entre les énergies cinétiques exactes et sans interaction et la contribution non classique aux interactions électron-électron, dont l'énergie d'échange fait partie. Puisque l'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons peut être obtenue en minimisant la fonctionnelle d'énergie

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{KS}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.22})$$

Sous la contrainte que le nombre d'électrons N est conservé.

$$\delta\{F_{KS}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} - \mu(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N)\} = 0 \quad (\text{II.23})$$

Et l'équation résultante est

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{\delta F_{KS}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) \\ &= \frac{\delta T_S[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{KS}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{II.24})$$

Où μ est le potentiel chimique,

$$\begin{aligned} V_{KS}(\vec{r}) &= V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \\ &= V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_H[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \end{aligned} \quad (\text{II.25})$$

Est le potentiel à une particule KS avec le potentiel de Hartree $V_H(\vec{r})$

$$\begin{aligned} V_H(r) &= \frac{\delta E_H[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(r)} \\ &= \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \end{aligned} \quad (\text{II.26})$$

Et le potentiel d'échange et de corrélation $V_{XC}(r)$

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.27})$$

Les équations (II.16), (II.17), (II.25) sont ensemble les équations KS bien connues, qui doivent être résolues de manière auto-cohérente car $V_{KS}(\vec{r})$ dépend de la densité à travers le potentiel d'échange-corrélation. Afin de calculer la densité, les n équations dans l'équation (II.16) doivent être résolus dans la théorie. Cependant, un avantage de la méthode KS est qu'à mesure que la complexité d'un système augmente, en raison de l'augmentation de N , le problème ne devient plus difficile, seul le nombre d'équations à une particule à résoudre augmente. Bien qu'exacte en principe, la théorie KS est approximative en pratique à cause de la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation inconnue $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$. Une définition implicite de $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ peut être donnée par

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})] + E_{int}[\rho(\vec{r})] - E_H[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.28})$$

Où $T[\rho(\vec{r})]$ et $E_{int}[\rho(\vec{r})]$ sont respectivement les énergies cinétiques et d'interaction électron-électron exactes du système en interaction. Il est crucial de disposer d'une fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ ou d'un potentiel $V_{XC}[\rho(\vec{r})]$ précis afin de donner une description satisfaisante d'un système de matière condensée réaliste. Les approximations les plus largement utilisées pour le potentiel d'échange-corrélation sont l'approximation de densité locale (LDA) et l'approximation de gradient généralisé (GGA). Les valeurs propres d'énergie KS de l'équation (II.16) ne sont pas pour le système original à plusieurs corps en interaction et n'ont aucune signification physique. Ils ne peuvent pas être interprétés comme des énergies d'excitation à un électron du système à plusieurs corps en interaction, c'est-à-dire qu'ils ne sont pas les énergies à ajouter ou à soustraire du système à plusieurs corps en interaction, car l'énergie totale du système en interaction n'est pas une somme de toutes les valeurs propres des états occupés dans l'équation (II.16), soit $E_{tot} = \sum_i^{occ} \varepsilon_i$. La seule exception est la valeur propre

la plus élevée dans un système fini qui est le négatif de l'énergie d'ionisation, car elle détermine la densité asymptotique à longue distance du système lié qui est supposée exacte. Aucune autre valeur propre n'est garantie comme étant correcte par la théorie KS. Néanmoins, dans la théorie KS elle-même, les valeurs propres ont une signification bien définie et elles sont utilisées pour construire des quantités physiquement significatives. Ils ont une signification mathématique définie, souvent connue sous le nom de théorème de Slater-Janak. La valeur propre est la dérivée de l'énergie totale par rapport à l'occupation d'un état, i.e.

$$\begin{aligned}\varepsilon_i &= \frac{dE_{total}}{d\rho_i} \\ &= \int \frac{dE_{total} d\rho(\vec{r})}{d\rho(\vec{r}) d\rho_i} d\vec{r}\end{aligned}\quad (\text{II.29})$$

II.6. Résoudre les équations de Kohn-Sham

En utilisant des méthodes de particules indépendantes, les équations KS fournissent un moyen d'obtenir la densité et l'énergie exactes de l'état fondamental d'un système de matière condensée. Les équations KS doivent être résolues de manière cohérente car le potentiel KS effectif V_{KS} et la densité électronique $\rho(\vec{r})$ sont étroitement liés. Cela se fait généralement numériquement à travers des itérations auto-cohérentes comme le montre la **Figure II.1**. Le processus commence par une densité électronique initiale, généralement une superposition de densité électronique atomique, puis le potentiel KS effectif V_{KS} est calculé et l'équation KS est résolue avec des valeurs propres et des fonctions d'onde à une seule particule, une nouvelle densité électronique est ensuite calculée à partir des fonctions d'onde. Après cela, la ou les conditions auto-cohérentes sont vérifiées. Les conditions auto-cohérentes peuvent être le changement de l'énergie totale ou de la densité électronique par rapport à l'itération précédente ou la force totale agissant sur les atomes est inférieure à une petite quantité choisie, ou une combinaison de ces conditions individuelles. Si l'auto-cohérence n'est pas atteinte, la densité électronique calculée sera mélangée à la densité électronique des itérations précédentes pour obtenir une nouvelle densité électronique. Une nouvelle itération commencera avec la nouvelle densité électronique. Ce processus se poursuit jusqu'à ce que l'auto-cohérence soit atteinte. Une fois l'auto-cohérence atteinte, diverses quantités peuvent être calculées, notamment l'énergie totale, les forces, les contraintes, les valeurs propres, la densité d'états électroniques, la structure de bande, etc. L'étape la plus longue de tout le processus consiste à résoudre l'équation KS avec un potentiel KS V_{KS} donné.

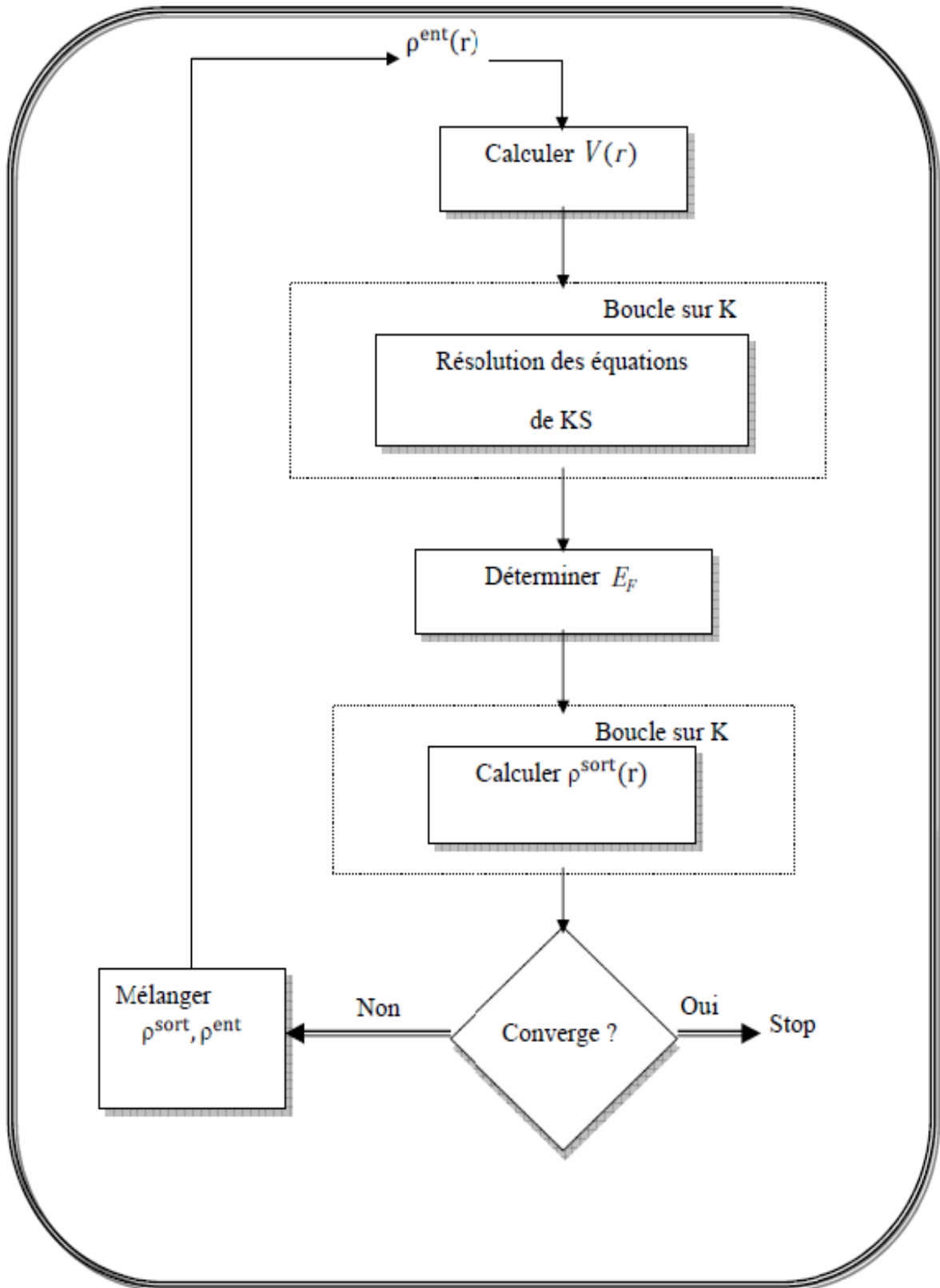


Figure II.1 : Le schéma des calculs self-consistent de la fonctionnelle de la densité.

II.7. Fonctionnelle d'échange-corrélation

L'approche KS mappe avec succès le système à plusieurs corps en interaction d'origine sur un ensemble d'équations indépendantes à une seule particule et rend le problème beaucoup plus facile. En attendant, sans connaître la forme exacte de la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$, les équations KS sont insolubles. Bien que la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation exacte $E_{xc}[\rho(r)]$ devrait être très compliquée, des approximations simples mais réussies ont été faites, qui non seulement prédisent raisonnablement bien diverses propriétés de nombreux systèmes, mais réduisent également considérablement les coûts de calcul, ce qui conduit à la large utilisation de la DFT pour les calculs de structure électronique.

II.7.1. Approximation de la densité locale (LDA)

Kohn et Sham ont introduit l'approximation de la densité locale (LDA) en 1965 [10]. C'est le plus utilisé. Dans LDA, l'énergie XC par électron en un point r est considérée comme la même que celle d'un gaz d'électrons homogène (HEG) qui a la même densité d'électrons au point r . La fonctionnelle de corrélation d'échange totale $E_{xc}[\rho(r)]$ peut s'écrire comme suit :

$$\begin{aligned} E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] &= \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{hom}(\rho(\vec{r})) dr \\ &= \int \rho(\vec{r}) [\epsilon_X^{hom}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \epsilon_C^{hom}(\rho(\vec{r}))] dr \quad (\text{II.30}) \\ &= E_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] + E_C^{LDA}[\rho(\vec{r})] \end{aligned}$$

Pour les systèmes non polarisés de spin et

$$E_{XC}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{hom}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})) dr \quad (\text{II.31})$$

Pour les systèmes polarisés en spin [15], où la densité d'énergie XC $\epsilon_{XC}^{hom}(\rho(\vec{r}))$ est fonction de la densité seule, et se décompose en densité d'énergie d'échange $\epsilon_X^{hom}(\rho(\vec{r}))$ et densité d'énergie de corrélation $\epsilon_C^{hom}(\rho(\vec{r}))$ de sorte que la fonctionnelle d'énergie XC est décomposée en fonctionnelle d'énergie d'échange $E_X^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ et fonctionnelle d'énergie de corrélation $E_C^{LDA}[\rho(r)]$ linéairement. Notez que $E_{XC}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$ n'est pas écrit de la manière

$$E_{XC}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int [\rho_{\uparrow}(\vec{r}) \epsilon_{XC,\uparrow}^{hom}(\rho_{\uparrow}(\vec{r})) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \epsilon_{XC,\downarrow}^{hom}(\rho_{\downarrow}(\vec{r}))] \quad (\text{II.32})$$

Comme on peut le penser. La fonctionnelle d'énergie d'échange $E_X^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ emploie l'expression d'un HEG en l'utilisant ponctuellement, ce qui est connu analytiquement comme [6]

$$\begin{aligned} E_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] &= \int \rho(\vec{r}) \epsilon_X^{hom}(\rho(\vec{r})) dr \\ &= -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{4/3} dr \end{aligned} \quad (\text{II.33})$$

Où

$$\epsilon_X^{hom}(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho(\vec{r})^{1/3} \quad (\text{II.34})$$

Est la densité d'énergie d'échange du HEG non polarisé introduit en premier par Dirac [6]. Les expressions analytiques de l'énergie de corrélation du HEG sont inconnues sauf dans les limites de densité haute et basse correspondant aux corrélations infiniment faibles et infiniment fortes. L'expression de la densité d'énergie de corrélation du HEG à la limite de haute densité a la forme

$$\epsilon_C = A \ln(\vec{r}_s) + B + r_s (C \ln(\vec{r}_s) + D) \quad (\text{II.35})$$

Et la limite de faible densité prend la forme

$$\epsilon_C = \frac{1}{2} \left(\frac{\mathcal{G}_0}{r_s} + \frac{\mathcal{G}_1}{r_s} + \dots \right) \quad (\text{II.36})$$

Où le rayon de Wigner-Seitz r_s est lié à la densité comme

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{n} \quad (\text{II.37})$$

Afin d'obtenir des valeurs précises de la densité d'énergie de corrélation à une densité intermédiaire, des simulations précises de Monte Carlo quantique (QMC) pour l'énergie du HEG sont nécessaires et ont été réalisées à plusieurs valeurs de densité intermédiaires [16].

La plupart des approximations de densité locale de la densité d'énergie de corrélation interpolent ces valeurs précises à partir de simulations QMC tout en reproduisant exactement le comportement limite connu. Selon les formes analytiques utilisées pour ϵ_C , différentes approximations de densité locale ont été proposées dont Vosko-Wilk-Nusair [17] (VWM), Perdew-Zunger [18] (PZ81) et Perdew –Wang [19] (PW92).

Le potentiel XC $V_{XC}(\vec{r})$ dans LDA est

$$\begin{aligned}
 V_{XC}^{LDA} &= \frac{\delta E_{XC}^{LDA}}{\delta \rho(\vec{r})} \\
 &= \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \frac{\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))}{\rho(\vec{r})} \quad (\text{II.38})
 \end{aligned}$$

La LDA est très simple ; les corrections de l'énergie d'échange-corrélation dues aux inhomogénéités de la densité électronique sont ignorées. Cependant, il est étonnamment efficace et fonctionne même raisonnablement bien dans les systèmes où la densité électronique varie rapidement. L'une des raisons est que LDA donne la règle de somme correcte au trou de corrélation d'échange. Autrement dit, il y a une charge électronique totale d'un électron exclu du voisinage de l'électron à r . En attendant, il a tendance à sous-estimer les énergies de l'état fondamental atomique et les énergies d'ionisation, tout en surestimant les énergies de liaison. Il fait de grosses erreurs dans la prédiction des écarts d'énergie de certains semi-conducteurs. Son succès et ses limites conduisent à des approximations de la fonctionnelle d'énergie XC au-delà de la LDA, grâce à l'ajout de corrections de gradient pour incorporer des effets de gradient à plus longue portée (GGA), ainsi qu'à la méthode LDA + U pour tenir compte des fortes corrélations des électrons d dans éléments de transition et électrons f dans les lanthanides et les actinides.

II.7.2. Approximation du Gradient généralisé (GGA)

Comme mentionné ci-dessus, le LDA néglige les inhomogénéités de la densité de charge réelle, qui pourraient être très différentes du HEG. L'énergie XC de la densité de charge inhomogène peut être significativement différente du résultat HEG. Cela conduit au développement de diverses approximations de gradient généralisé (GGAs) qui incluent des corrections de gradient de densité et des dérivées spatiales plus élevées de la densité électronique et donnent de meilleurs résultats que LDA dans de nombreux cas. Les trois GGA les plus largement utilisés sont les formes proposées par Becke [20] (B88), Perdew et al [21], et Perdew, Burke et Ernzerhof [22] (PBE).

La définition de la fonctionnelle d'énergie XC de GGA est la forme généralisée dans l'équation (II.31) de LSDA pour inclure les corrections du gradient de densité $\nabla\rho(r)$ comme

$$\begin{aligned}
 E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] &= \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{hom}(\rho(\vec{r}))(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), |\nabla\rho_{\uparrow}(\vec{r})|, |\nabla\rho_{\downarrow}(\vec{r})|, \dots) d\vec{r} \\
 &= \int \rho(\vec{r}) \epsilon_X^{hom}(\rho(\vec{r})) F_{XC}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), |\nabla\rho_{\uparrow}(\vec{r})|, |\nabla\rho_{\downarrow}(\vec{r})|, \dots) dr \quad (\text{II.39})
 \end{aligned}$$

Où F_{XC} est sans dimension et $\epsilon_{XC}^{hom}(\rho(\vec{r}))$ est la densité d'énergie d'échange du HEG non polarisé comme indiqué dans l'équation (II.34). F_{XC} peut être décomposé linéairement en contribution d'échange F_X et contribution de corrélation F_C comme $F_{XC} = F_X + F_C$.

GGA fonctionne généralement mieux que LDA, pour prédire la longueur de liaison et l'énergie de liaison des molécules, les constantes de réseau cristallin, etc., en particulier dans les systèmes où la densité de charge varie rapidement. Cependant, GGA surcorrigé parfois les résultats LDA dans les cristaux ioniques où les constantes de réseau des calculs LDA correspondent bien aux données expérimentales, mais GGA les surestimerait. Néanmoins, LDA et GGA fonctionnent mal dans les matériaux où les électrons ont tendance à être localisés et fortement corrélés tels que les oxydes de métaux de transition et les éléments et composés de terres rares. Cet inconvénient conduit à des approximations au-delà de LDA et GGA.

II.7.3. Approximation LDA+U et GGA+U

Les systèmes fortement corrélés contiennent généralement des ions de métaux de transition ou de terres rares avec des états d ou f partiellement remplis. En raison des potentiels indépendants de l'orbite dans L(S)DA et GGA, ils ne peuvent pas décrire correctement de tels systèmes. Par exemple, L(S)DA prédit que les oxydes de métaux de transition seront métalliques avec des électrons d itinérants en raison des états d partiellement remplis. Au lieu de cela, ces oxydes de métaux de transition sont des isolants de Mott et les électrons d sont bien localisés. Afin de décrire correctement ces systèmes fortement corrélés, des potentiels orbitaux dépendants doivent être utilisés pour les électrons d et f.

Il existe plusieurs approches disponibles aujourd'hui pour incorporer les fortes corrélations électron-électron entre les électrons d et les électrons f. Parmi ces méthodes, y compris la méthode de correction d'auto-interaction (SIC) [23], la méthode Hartree-Fock (HF) [24] et l'approximation GW [25], la méthode LDA (GGA) + U [26] est la plus largement utilisée.

Afin de traiter correctement les électrons f ou d, il est possible d'introduire les corrélations électroniques "on-site" par le terme d'Hubbard U (GGA+U ou LDA+U), où U est le potentiel de corrélation électronique. L'introduction de ce terme de corrélation conduit à des calculs assez lents qui demandent des machines puissantes.

Par définition le terme d'Hubbard U représente à la limite atomique, l'énergie nécessaire pour faire passer un électron d'une orbitale corrélée à une autre. Autrement dit, U est le coût en énergie pour placer deux électrons sur le même site (de l'atome).

II.7.4. Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

La méthode décrite ci-dessus appartient au cadre dit KS généralisé [27] mélangeant les théories DFT et Hartree-Fock (HF). Néanmoins, si l'on veut rester dans le vrai cadre de Kohn Sham et utiliser une méthode qui peut conduire à des écarts KS proches des bandes interdites expérimentales, le potentiel proposé par Becke et Johnson (BJ) [28], qui a été conçu pour reproduire le potentiel d'échange exact dans les atomes, peut être un bon point de départ. Le potentiel BJ multiplicatif, qui ne contient aucun paramètre empirique, se lit comme suit :

$$v_X^{BJ}(\vec{r}) = v_X^{BR}(\vec{r}) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t(\vec{r})}{\rho(\vec{r})}} \quad (\text{II.40})$$

Où

$$t(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=0}^N \nabla \psi_i^*(\vec{r}) \cdot \nabla \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.41})$$

Est la densité d'énergie cinétique KS et

$$v_X^{BR}(\vec{r}) = -\frac{1}{b(\vec{r})} \left(1 - e^{-x(\vec{r})} - \frac{1}{2} x(\vec{r}) e^{-x(\vec{r})} \right) \quad (\text{II.42})$$

Est le potentiel d'échange de Becke Roussel (BR), qui a été proposé pour modéliser le potentiel de Coulomb créé par le trou d'échange. Dans l'équation (II.42), x est déterminé à partir d'une équation non linéaire impliquant n , $\nabla \rho(\vec{r})$, $\nabla^2 \rho(\vec{r})$ et t, et b est calculé avec

$$b = [x^3 e^{-x(\vec{r})} / (8\pi n)]^{1/3} \quad (\text{II.43})$$

Il a été montré que le potentiel BJ peut être encore amélioré pour la description des bandes interdites en utilisant une version modifiée développée par Tran et Blaha (TB-mBJ) qui introduit un paramètre pour changer les poids relatifs des deux termes dans le potentiel BJ

$$v_X^{BJ-mBJ}(\vec{r}) = c v_X^{BR}(\vec{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t(\vec{r})}{\rho(\vec{r})}} \quad (\text{II.44})$$

Avec

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{V_{cell}} \frac{\nabla \rho(\vec{r}')}{\rho(\vec{r}')} d^3(\vec{r}') \right)^{1/2} \quad (\text{II.45})$$

Où V_{cell} est le volume de la cellule unitaire et α et β sont deux paramètres libres dont les valeurs sont $\alpha = -0,012$ et $\beta = 1,023 \text{ bohr}^{(1/2)}$ selon un ajustement aux résultats expérimentaux. La façon dont cette combinaison linéaire est écrite fait en sorte que pour toute valeur de c le potentiel d'échange LDA est récupéré pour une densité électronique constante. Pour $c = 1$, le potentiel BJ d'origine est récupéré. Ce potentiel a donné des résultats satisfaisants pour de nombreux systèmes différents, y compris les composés de métaux de transition [29-31].

II.8. La méthode FP-LAPW (Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave)

II.8.1. La méthode des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves ou APW)

La méthode APW est la technique la plus populaire pour la résolution de la structure électronique à l'aide des équations de Kohn-Sham (KS). Slater a proposé cette technique en 1937 [32, 33].

Dans cette approche, dans le schéma APW, la cellule unitaire est divisée en deux types de régions : (i) des sphères centrées autour de tous les sites atomiques constitutifs α avec un rayon \vec{R}_α , et (ii) la région interstitielle restante, abrégée en II (voir **Figure II.2**). Dans ce cas, les fonctions d'onde sont développées en des ondes planes dont chacune est augmentée par des solutions atomiques sous la forme d'ondes partielles, c'est-à-dire une fonction radiale multipliée par des harmoniques sphériques. En particulier, des solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont utilisées à l'intérieur de sphères centrées sur des atomes non superposés et des ondes planes dans la zone interstitielle restante. L'introduction d'un tel ensemble de base est due au fait que près des noyaux, le potentiel et les fonctions d'onde sont très similaires à ceux d'un atome, tandis qu'entre les atomes sont alors plus lisses. Les ondes planes augmentées sont constituées de :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} a_{lm}^\alpha u_l^\alpha Y_{lm}(\vec{r}) & \vec{r} < \vec{R}_\alpha \\ \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (\text{II.46})$$

D'après (II.41) φ est la fonction d'onde, Ω est le volume de la cellule unitaire, \vec{r} est la position à l'intérieur de la sphère α de coordonnées polaires \vec{r} , \vec{k} est un vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ). Les orbitales KS $\psi(\vec{r})$ sont exprimées comme une combinaison linéaire de ondes planes augmentées $\varphi(\vec{r})$. À l'intérieur de la sphère MT, une

II. Approches et méthodes de calcul

orbitale KS ne peut être décrite avec précision que si ε dans les fonctions de base APW est égale à l'énergie propre ε_i . Par conséquent, un ensemble différent de fonctions de base APW dépendant de l'énergie doit être trouvé pour chaque énergie propre. C_G et a_{lm} sont des coefficients de développement en harmoniques sphériques. u_l est la solution numérique de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale de la radiale à l'énergie ε

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}) - E_l \right] r u_l(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II.47})$$

Dans laquelle $V(r)$ représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère « Muffin-Tin » et E_l représente l'énergie de linéarisation. Slater a motivé l'utilisation de ces fonctions en notant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant et que les fonctions radiales sont des solutions dans un potentiel sphérique. Cette approximation du potentiel est appelée "Muffin-Tin". Puisque la continuité sur les frontières des sphères doit être garantie sur la représentation duale définie dans l'équation (II.41), une contrainte doit être imposée. Dans la méthode APW, cela se fait en définissant le u_l en termes de C_G dans l'expansion harmonique sphérique des ondes planes.

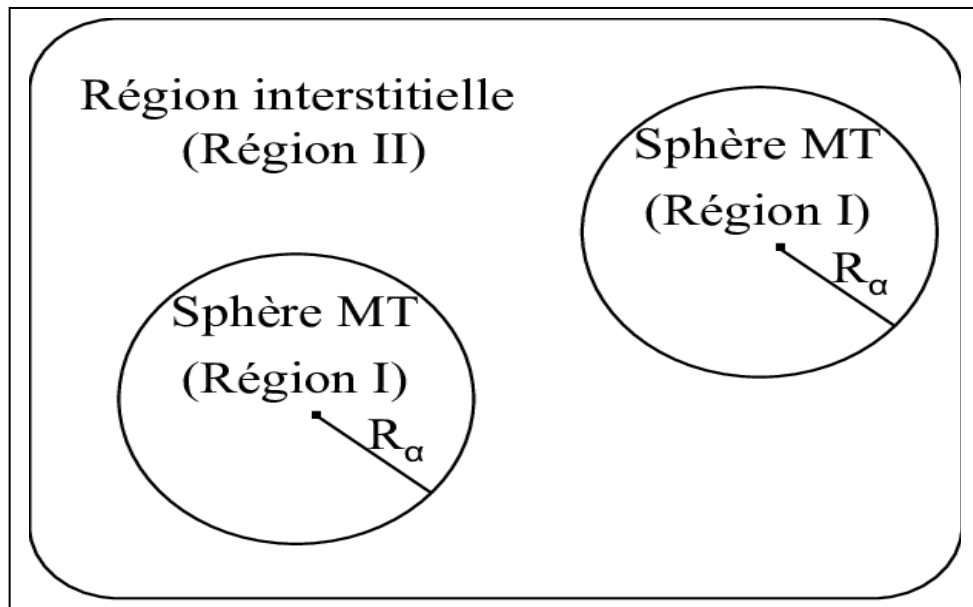


Figure II.2 : Potentiel « *Muffin-Tin* »

Dans la technique APW, des ensembles de base continus (fonctions) sont utilisés, qui couvrent tout l'espace à l'intérieur de la sphère. Cependant, APW est une technique couramment utilisée pour les calculs des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des

solides, mais même dans ce cas, elle présente certains inconvénients. Un exemple de la limitation de cette technique est qu'elle ne peut pas être étendue au-delà de l'approximation moyenne muffin-Tin sphérique. Les fonctions de base, pour cette approche, ont un problème à la frontière du muffin-Tin et donc à la frontière leurs dérivés sont discontinus. Un autre inconvénient de cette approche est que la fonction radiale $u_l(\vec{r}, El)$ dépend de l'énergie, ce qui conduit à un problème de valeur propre non linéaire. Cela peut entraîner des complications numériques si u_l devient très petit à la limite de la sphère vide.

II.8.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La technique APW est modifiée par Anderson et est appelée méthode LAPW [34]. L'approche LAPW résout les problèmes de la méthode APW, c'est-à-dire que les fonctions de base et leur première dérivée étaient discontinues à la frontière du muffin-Tin entre le noyau et la région interstitielle. Pour résoudre le problème, Anderson a introduit un schéma de linéarisation et c'est pourquoi il a utilisé le terme méthode d'onde plane augmentée linéarisée (LAPW). Il a lancé un terme supplémentaire dans la base au sein de la sphère MT. Dans la technique LAPW à l'intérieur de la région MT, la fonction d'onde radiale est linéarisée par une combinaison linéaire de $u_l(r)$ et $\dot{u}_l(r)$ [35]–[37] :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} a_{lm}^\alpha u_l^\alpha(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) + b_{lm}^\alpha \dot{u}_l^\alpha Y_{lm}(\vec{r}) & \vec{r} < \vec{R}_\alpha \\ \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (\text{II.48})$$

Où les b_{lm} sont des coefficients pour la dérivée énergétique analogue aux a_{lm} . Les fonctions de base à l'intérieur des sphères sont des combinaisons linéaires d'une fonction radiale $u_l(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r})$ et leurs dérivées énergétiques $\dot{u}_l(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r})$ sont les fonctions d'augmentation. Les u_l sont définis comme dans la méthode APW (Eq. 3.34) et la dérivée énergétique, $\dot{u}_l(\vec{r})$, satisfait l'équation suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}) - E_l \right] r \dot{u}_l(\vec{r}) = r u_l(\vec{r}) \quad (\text{II.49})$$

Les LAPW fournissent une base suffisamment flexible pour décrire correctement les fonctions propres avec des énergies propres proches de l'énergie de linéarisation, qui peuvent être maintenues fixes. Ce schéma nous permet d'obtenir toutes les énergies propres avec une seule diagonalisation contrairement à APW. Les LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle de la cellule unitaire, qui correspondent aux fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères avec l'exigence que les fonctions de base et leurs dérivées soient continués à la frontière. Dans cette méthode, aucune approximation de forme n'est faite et par

conséquent une telle procédure est souvent appelée "LAPW à plein potentiel" (FP-LAPW). L'approximation muffin-tin beaucoup plus ancienne correspond à ne retenir que les composantes $l = 0$ et $m = 0$ dans l'équation (II.49). On prend ainsi une moyenne sphérique à l'intérieur des sphères et la moyenne volumique dans la région interstitielle. À l'intérieur de la sphère atomique, une combinaison linéaire des fonctions radiales multipliées par les harmoniques sphériques, $Y_{lm}(\vec{r})$, est utilisée. La combinaison linéaire de $u_l(\vec{r})$ et $\dot{u}_l(\vec{r})$ constitue ce qu'on appelle la "linéarisation" de la fonction radiale. $u_l(\vec{r})$ et $\dot{u}_l(\vec{r})$ sont obtenus par intégration numérique de l'équation radiale de Schrödinger sur un maillage radial à l'intérieur de la sphère. Les LAPW ont plus de liberté variationnelle à l'intérieur des sphères que les APW. Cette plus grande flexibilité est due à la présence de deux fonctions radiales au lieu d'une ; les potentiels non sphériques à l'intérieur des sphères peuvent maintenant être traités sans difficulté. Il y a cependant un prix à payer pour la flexibilité supplémentaire des LAPW : les fonctions de base doivent avoir des dérivées continues et par conséquent des coupures d'ondes planes plus élevées sont nécessaires pour atteindre un niveau de convergence donné. Les solutions des équations KS sont développées dans cette base combinée selon la méthode de variation linéaire :

$$\psi_k = \sum_n C_n \varphi_{kn} \quad (\text{II.50})$$

Et les coefficients c_n sont déterminés par le principe variationnel de Rayleigh-Ritz. La convergence de cet ensemble de base est contrôlée par un paramètre de coupure $R_{\text{mt}} \times K_{\text{max}}$, où R_{mt} est le plus petit rayon de sphère atomique dans la cellule unitaire et K_{max} est la magnitude du plus grand vecteur K_n dans l'équation (II.50).

II.8.3. Le concept de la méthode FP-LAPW

L'approximation muffin-tin a été fréquemment utilisée en 1970 dans les techniques APW et LAPW [38]. Le potentiel est supposé être constant dans la région interstitielle tandis que sphérique symétrique dans la région muffin-tin. Ces approximations sont efficaces dans les systèmes hautement coordonnés comme les structures métalliques à faces centrées. Ces approches ne sont pas très efficaces dans les calculs des propriétés structurales et électroniques des solides à structure ouverte et à liaison covalente. Pour ces types de composés, les résultats calculés montrent une incohérence avec les résultats expérimentaux. Afin d'obtenir de meilleures prédictions pour ces propriétés des composés, aucune approximation de forme n'est utilisée. Ces composés sont traités avec la méthode FP-LAPW. La méthode FP-LAPW combine la base LAPW avec le traitement du plein potentiel sans inclure aucune approximation de forme

dans les régions interstitielles et muffin-Tin [38]. Dans l'approche FP-LAPW, le potentiel est étendu dans deux régions de telle sorte que (a) à l'intérieur de la sphère atomique, il se trouve dans les harmoniques du réseau et (b) à l'intérieur de la région interstitielle en série de Fourier [38] :

$$V(\vec{r}) = \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(\vec{r}) \quad (\text{II.51})$$

$$V(\vec{r}) = \sum_k V_k \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (\text{II.52})$$

Où (II.51) pour l'intérieur de la sphère atomique, tandis que (II.52) pour l'extérieur de la sphère atomique. Cette forme est connue sous le nom de régime à plein potentiel. La sélection des rayons de la sphère dans l'approximation muffin-Tin est très critique mais pas dans le FP-LAPW.

II.9. Code de calcul WIEN2K

Le package WIEN2k est un programme informatique écrit en Fortran qui effectue des calculs de mécanique quantique sur des solides périodiques. Il a été développé à l'origine par Peter Blaha et Karl Heinz Schwarz de l'Institut de chimie des matériaux de l'Université de technologie de Vienne. La première version publique du code a été réalisée en 1990. Ensuite, les prochaines versions étaient WIEN93, WIEN97 et WIEN2k. Il utilise essentiellement l'ensemble de base d'ondes planes et d'orbitales locales augmentées à potentiel totale (linéarisé) [FP-(L)APW+lo] pour résoudre les équations de Kohn – Sham de la théorie fonctionnelle de la densité.

Ce package permet d'étudier la plupart des propriétés de structure électronique d'un solide cristallin : densité électronique, densité d'états (DOS), différents types de spectres, magnétisme (configurations ferromagnétiques, antiferromagnétiques et amagnétiques), magnétisme non colinéaire, structure de bande, surface de Fermi, potentiels d'échange-corrélation différents incluant l'approximation de densité locale (LDA), diverses approximations de gradient généralisées (GGA) (Perdew-Wang [19] ou Perdew-Burke-Ernzerh de [22], Wu-Cohen [39], méta-GGA [40, 41] et la méthode LDA+U [26] dans différentes saveurs pour les termes de double comptage, ainsi que le soi-disant potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha [29], et la fonctionnelle hybride [42].

L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la **Figure II.3**. Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL

II. Approches et méthodes de calcul

SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

1- L'initialisation: elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

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

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

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

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

DSART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

2- Calcul auto-cohérent (ou self-consistant) : dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

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

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

LAPW2 : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

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

MIXER : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

II. Approches et méthodes de calcul

3- Détermination des propriétés : une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

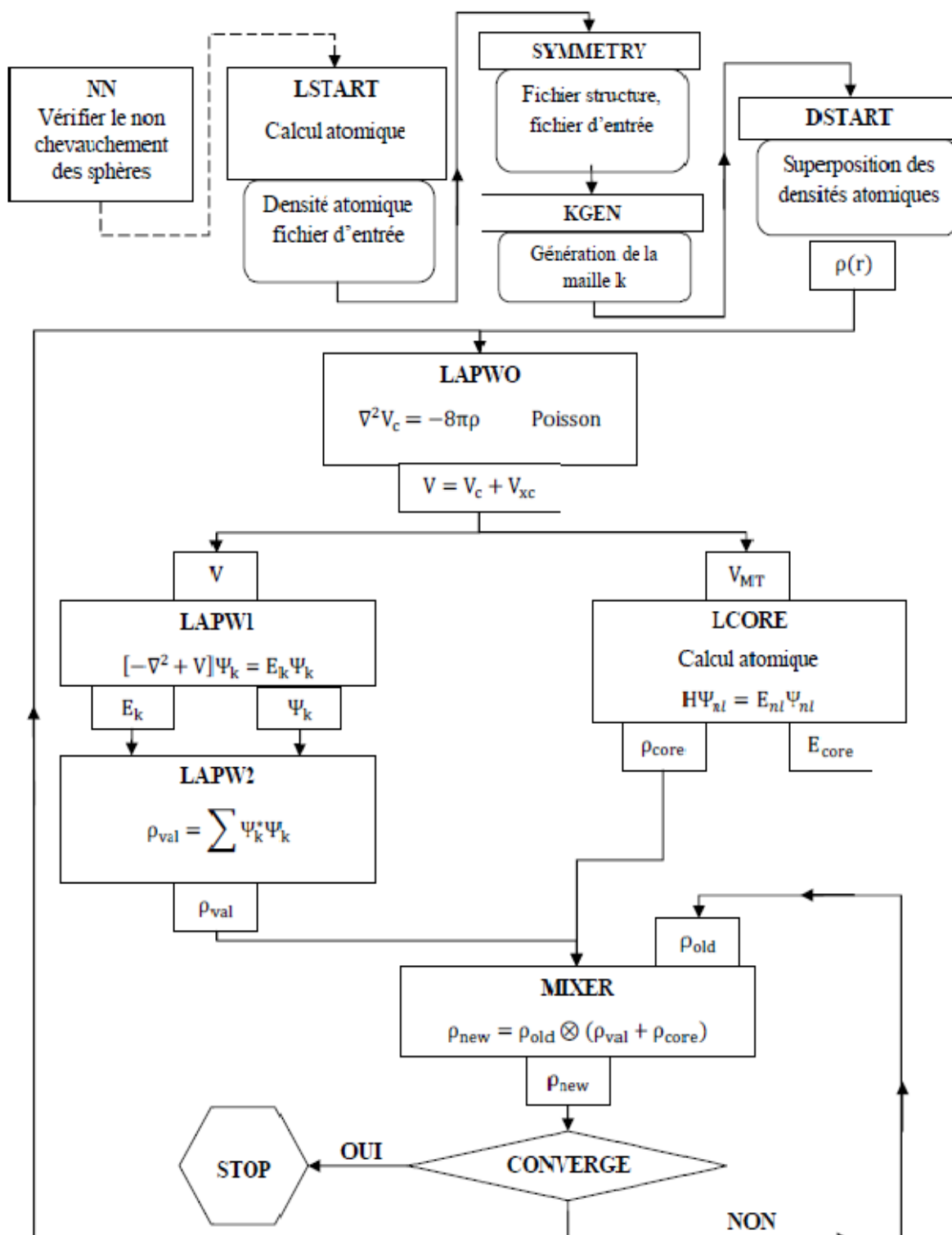


Figure II.3 : L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K).

Références

- [1] F. Nogueira, A. Castro, and M. A. L. Marques, A tutorial on density functional theory, *A Prim. density Funct. theory*, (2003) 218–256.
- [2] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 23 (5) (1927) 542–548.
- [3] E. Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente, *Zeitschrift für Phys.*, 48 (1–2) (1928) 73–79.
- [4] D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an atom with a Non-Coulomb Central Field Part I Theory and methods, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 24 (1) (1928) 89–110.
- [5] P. A. M. Dirac, Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 26 (3) (1930) 376–385.
- [6] P. A. M. Dirac, Discussion of the infinite distribution of electrons in the theory of the positron, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 30 (2) 1934 150–163.
- [7] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Zeitschrift für Phys.*, 61 (1–2) (1930) 126–148.
- [8] J. C. Slater, A simplification of the Hartree-Fock method, *Phys. Rev.*, 81 (3) (1951) 385–390.
- [9] C. H. Chu and C. W. Leung, The convolution equation of Choquet and Deny on [IN]-groups, *Integr. Equations Oper. Theory*, 40 (4) (2001) 391–402.
- [10] J. Y. Jung *et al*, Involvement of Bcl-2 family and caspases cascade in sodium fluoride-induced apoptosis of human gingival fibroblasts, *Korean J. Physiol. Pharmacol.*, 10 (5) (2006) 289–295.
- [11] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Annalen der Physik Leipzig*, 84 (1927).
- [12] H. L. Thomas, On the capture of electrons by moving electrified particles, *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. character*, 114 (768) (1927) 561–576.
- [13] E. Fermi, Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell’atome, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6 (602–607) (1927) 32.
- [14] G. Giuliani and G. Vignale, Density functional theory, *Quantum Theory Electron Liquid*, (2010) 327–404.
- [15] U. Von Barth and L. Hedin, A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. I,” *J. Phys. C Solid State Phys.*, 5 (13) (1972) 1629–1642.

- [16] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method, *Phys. Rev. Lett*, 45 (7) (1980) 566–569.
- [17] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Can. J. Phys*, 58 (8) (1980) 1200–1211.
- [18] J. P. Perdew and A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B*, 23 (10) (1981) 5048–5079.
- [19] J. P. Perdew and Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B*, 45 (23) (1992) 13244.
- [20] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A*, 38 (6) (1988) 3098.
- [21] “Doutor Fiolhais 1.pdf.”
- [22] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett*, 77 (18) (1996) 3865–3868.
- [23] A. Svane and O. Gunnarsson, Transition-metal oxides in the self-interaction corrected density-functional formalism, *Phys. Rev. Lett*, 65 (9) (1990) 1148–1151.
- [24] S. Massidda, M. Posternak, and A. Baldereschi, Hartree-Fock LAPW approach to the electronic properties of periodic systems, *Phys. Rev. B*, 48 (8) (1993) 5058–5068.
- [25] L. Hedin, New method for calculating the one-particle Green’s function with application to the electron-gas problem, *Phys. Rev.*, 139 (3) (1965).
- [26] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Lichtenstein, First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: The LDA + U method, *J. Phys. Condens. Matter*, 9 (4) (1997) 767–808.
- [27] M. Levy, Generalized Kohn-Sham schemes and the band-gap problem, 53 (7) (1996) 3764–3774.
- [28] A. D. Becke and E. R. Johnson, A simple effective potential for exchange, *J. Chem. Phys*, 124 (22) (2006).
- [29] F. Tran and P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett*, 102 (22) (2009) 5–8.
- [30] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys*, 83 (19) (2011) 1–10.
- [31] D. J. Singh, Electronic structure calculations with the Tran-Blaha modified Becke-Johnson density functional, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys*, 82 (20)

- (2010).
- [32] J. C. Slater, Wave functions in a periodic potential, *Phys. Rev.*, 51 (10) (1937) 846–851.
 - [33] J. C. Slater, Energy Band Calculations by the Augmented Plane Wave Method, *Adv. Quantum Chem.*, 1 (1964) 35–58.
 - [34] O. K. Andersen, Linear methods in band theory, *Phys. Rev. B*, 12 (8) (1975) 3060.
 - [35] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh, Alternative way of linearizing the augmented plane-wave method, *Solid State Commun.*, 114 (1) (2000) 15–20.
 - [36] L. Nordström, G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, and E. Sjöstedt, Efficient linearization of the augmented plane-wave method, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 64 (19) (2001).
 - [37] D. D. Koelling and G. O. Arbman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: Application to copper, *J. Phys. F Met. Phys.*, 5 (11) (1975) 2041–2054.
 - [38] K. Schwarz, DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k, *J. Solid State Chem.*, 176 (2) (2003) 319–328.
 - [39] Z. Wu and R. E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 73 (23) (2006).
 - [40] F. Avellaneda, C. Bustacara, J. P. Garzon, and E. Gonzalez, Implementation of a molecular simulator based on a multiagent system, in *2006 IEEE/WIC/ACM International Conference on Intelligent Agent Technology*, (2006) 117–120.
 - [41] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids, *Phys. Rev. Lett.*, 91 (14) (2003).
 - [42] F. Tran and P. Blaha, Implementation of screened hybrid functionals based on the Yukawa potential within the LAPW basis set, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 83 (23) (2011).

Chapitre III

III.1. Détails de calculs

Nous allons utiliser la méthode des ondes planes augmentée et linéarisée avec le potentiel total (FP-LAPW) [1] dans son cas non relativiste basé sur l'approche la plus adoptée pour les calculs des structures électroniques des solides dite la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code Wien2K [2]. Dans la méthode FP-LAPW, la maille est subdivisée en deux régions, la première est constituée de sphères muffin-Tin (MT) non superposées ou les fonctions de base sont définies à l'intérieur de cette région par des solutions radiales de l'équation de Schrödinger à une particule et leurs dérivées d'énergie multipliées par des harmoniques sphériques, et la seconde qui est la région interstitielle (IR), l'ensemble de base est constitué d'ondes planes. Pour le calcul du potentiel d'échange et de corrélation nous allons utiliser différentes approximations tels que la GGA-PBE, GGA-PBE-mBJ, GGA-PBEsol-mBJ et GGA+U-mBJ.

III.2. Propriétés structurales

Pour déterminer les propriétés structurales à l'état d'équilibre du Ag_2O et Au_2S tel que les paramètres de réseaux a_0 le module de compressibilité B_0 et son premier dérivé B'_0 nous avons effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour différents volumes au voisinage du paramètre expérimental a de la maille élémentaire, puis on a ajusté les résultats obtenus par l'équation d'état de Murnaghan :

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B'_0(B'_0 - 1)} \right] \times \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (III - 1)$$

Où E_0 représente l'énergie totale, B_0 est le module de compressibilité, V_0 le volume d'équilibre, B'_0 est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression.

Le module de compressibilité (Bulk modulus ou module de rigidité) est déterminé par :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (III - 2)$$

Les propriétés structurales d'oxyde d'argent et de sulfure d'or dans la structure cuprite obtenus par l'approximation GGA-PBEsol et GGA-PBE respectivement sont listés dans le **Tableau III.1** et comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques. Nos résultats montrent clairement une bonne accordance avec les valeurs expérimentales et avec les autres résultats théoriques de la littérature.

III. Résultats et Discussions : Les Composés Chalcogénures Binaires

Tableau III.1 : Valeurs du Paramètre du réseau a_0 (Å), module de compression B_0 (GPa) du Ag_2O et Au_2S .

composés	a_0 (Å)				B_0 (GPa)	
	Notre travail	approche	Expt.	Theor.	Notre travail	Theor.
Ag_2O	4,71	GGA-PBE	4,74 [4] 4,71 [5]	4,73 [6] 4,81 [7] 4,83 [4]	90,81	86,73 [6] 74,0 [7]
Au_2S	5,35	GGA-PBE	5,02 [8]	5,34 [9] 5,33 [10]	68,6710	-

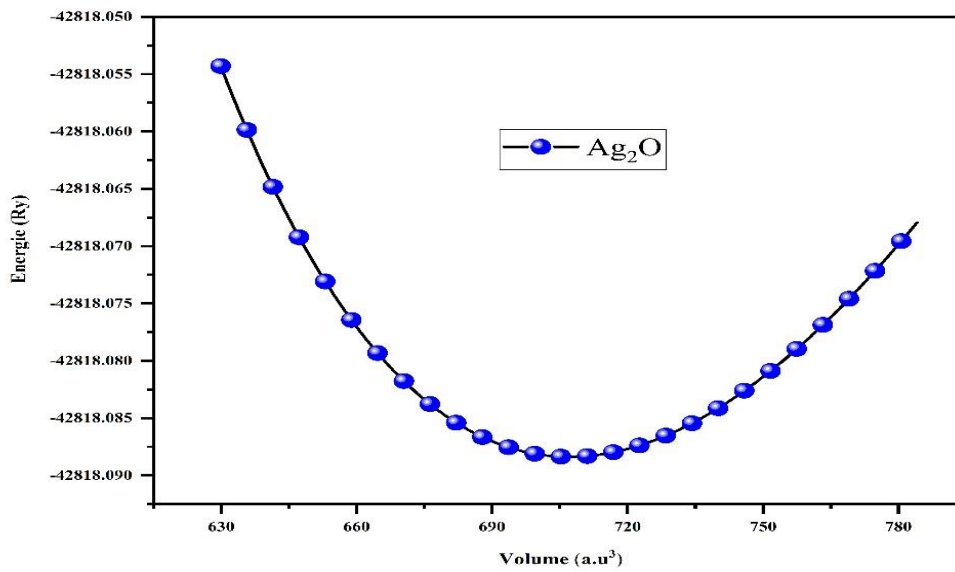


Figure III.1. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé Ag_2O .

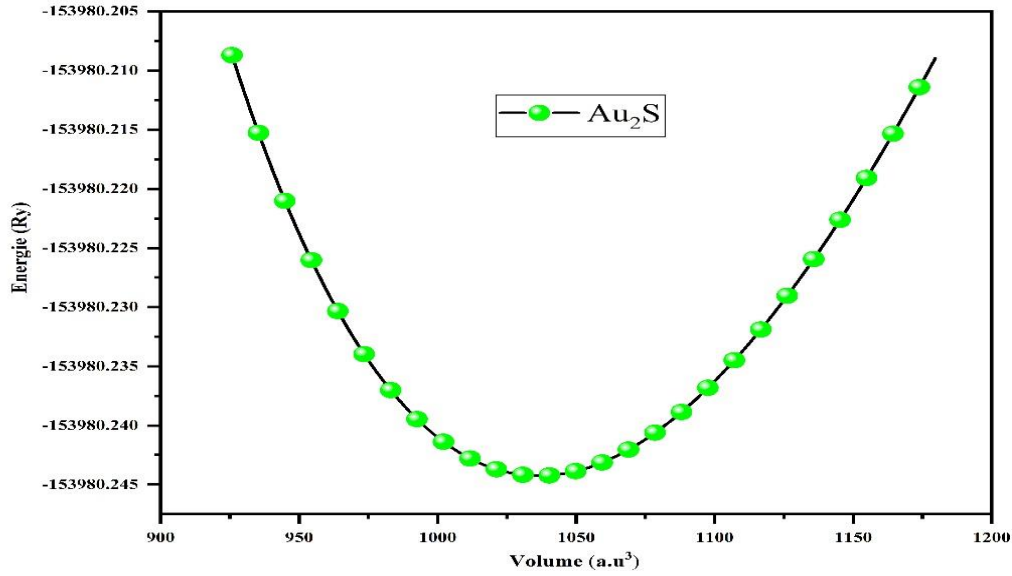


Figure III.2. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé Au₂S.

III.3. Les propriétés mécaniques

Dans cette section, nous présentons les résultats des propriétés élastique des composés (Ag₂O, Au₂S). La réponse d'un corps solide aux forces externes est connue sous le nom d'élasticité, les forces appliquées sont décrites par des tenseurs qui déterminent la direction des forces et le plan sur laquelle elles s'appliquent. Il existe 21 constantes élastique C_{ij} indépendants, mais dû à la grande symétrie du système cubique réduisent se nombre à trois constantes seulement (C_{11} , C_{12} et C_{44}). Nous avons déterminé ces constants élastiques par un calcul de l'énergie total en fonction de la contrainte pour des déformations choisies de la cellule unité qui repose sur la méthode de Mehl plus de détaillée pour cette méthode se trouve dans la référence [11]. Les critères de stabilité d'un système cubique sont les suivants [12] :

$$C_{11} > 0, \quad C_{11} - C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0 \quad (\text{III-3})$$

À partir des constantes élastiques, d'autres grandeurs peuvent être déduites directement, tel que le module de cisailent G , le module de Young E , le coefficient de Poissons ν , et le paramètre d'anisotropie A . Ces grandeurs peuvent être dérivées en moyen des relations suivantes :

$$G = \frac{1}{3}(3C_{44} + C_{11} - C_{12}) \quad (\text{III-4})$$

III. Résultats et Discussions : Les Composés Chalcogénures Binaires

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{III-5})$$

$$\nu = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3B} \right) \quad (\text{III-6})$$

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11}-C_{12})} \quad (\text{III-7})$$

Où B est le module de compressibilité donné par :

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III-8})$$

Pour étudier le comportement de ductilité et de fragilité d'un matériau, il est nécessaire de présenter l'indice de ductilité de Pugh B/G , si $B/G > 1,75$, le matériau se comporte d'une manière ductile, sinon il est fragile. On peut aussi distinguer la ductilité/fragilité des matériaux à partir de coefficient de Poissons ν comme suggéré par Frantsevich et ces collaborateurs [20]. Le matériau fragile a un coefficient de Poisson inférieur à 0,26 et le ductile a un coefficient de poisson supérieur à 0,26. Le module de Young E est la constante qui relie la contrainte de traction (ou décompression) et la déformation pour un matériau quand la loi de Hook est valide. Le module de Young d'un matériau est la propriété habituelle utilisé pour caractériser la rigidité, plus la valeur de E est élevée, plus le matériau est rigide. Une autre grandeur importante est le paramètre d'anisotropie A qui donne une mesure détaillée de l'élasticité dans le cristal. Pour un matériau qui possède un caractère isotrope le facteur d'anisotropie A est égale à l'unité, tandis qu'une autre valeur supérieur ou inférieur de cette valeur signifie qu'il s'agit d'un cristal élastiquement anisotropie. D'après le **Tableau III.2** nous constatons que :

- Les composés Ag_2O et Au_2S sont mécaniquement stable parce que les constants élastiques satisfont aux critères de stabilité.
- Nous remarquons pour le composé Ag_2O que le rapport B/G et le coefficient de poisson ν sont nettement supérieures par rapport aux valeurs critique que ceux indiquent la ductilité du matériau. Pour le composé Au_2S , les paramètres B/G et ν sont inférieur à 1,75 et 0,26 respectivement, donc ces résultats confirment la fragilité de ce matériau.
- Bien que le facteur d'anisotropie soit différent de la valeur ($A=1$), donc nos matériaux sont classés comme des matériaux anisotropes.

III. Résultats et Discussions : Les Composés Chalcogénures Binaires

Tableau III.2 : Les constantes élastiques C_{ij} (C_{11} , C_{12} et C_{44}), le module de cisailent G , le rapport B/G , le module de Young E , le coefficient de Poisson ν , et le paramètre d'anisotropie A , des composée Ag_2O et Au_2S .

Composé	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	E	B/G	A	ν
Ag_2O	106,69	84,54	51,14	90,81	30,04	81,16	3,02	4,61	0,35
Au_2S	75,59	69,20	51,94	71,33	54,07	129,49	1,31	16,25	0,20

III.4. Les propriétés électroniques

III.4.1 Structure de bande

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.

III.4.1.1. Composé Ag_2O

Les structures des bandes électroniques du Ag_2O le long des lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin irréductible en utilisant la GGA-PBEsol-mBJ et GGA-PBEsol-mBJ+U sont représenté sur la **Figure III.3**, **Figure III.4**. Nous avons ajouté l'interaction de coulomb effective $U_{eff} = U - J$, basé sur les études de modèle de Hubbard, cette méthode a été appliqué pour décrire la structure électronique des composés comportant des électrons d ou f en couche ouverte. Ces orbitales sont traitées avec un potentiel dépendant de l'orbitale qui est associé du potentiel de Coulomb U et des interaction d'échange J . La définition du paramètre U a été discutée par Anisimov *et al* [13]. Les valeurs de U_{eff} pour les état d de Ag sont 5.8 et 11.2 prisent de la référence [14] et [5] respectivement. En comparant les calculs obtenus par GGA-PBEsol-mBJ et GGA-PBEsol-mBJ+U dans la structure cuprite, nous voyons que les structures de bandes sont très similaires, sauf que la bande interdite pour le résultat GGA-PBEsol-mBJ+U² [19] est environ 0.6 eV plus grande que le résultat GGA-PBEsol-mBJ. Les bandes de conduction présentent plus de dispersion que les bandes de valence. Ceci dû au fait que les électrons dans la bande de conduction sont plus libres. En remarque également que le composé Ag_2O possède un gap ou bande interdite direct situé au

III. Résultats et Discussions : Les Composés Chalcogénures Binaires

point de haute symétrie R entre le maximum des bandes de valence et le minimum des bandes des conduction. Les valeurs du gap d'énergie que nous avons calculé sont reportées dans le **Tableau III.2** et comparées à d'autres valeurs expérimentales et théoriques relevées dans la littérature. La valeur obtenue pour le gap est en bon accord avec les valeurs expérimentales.

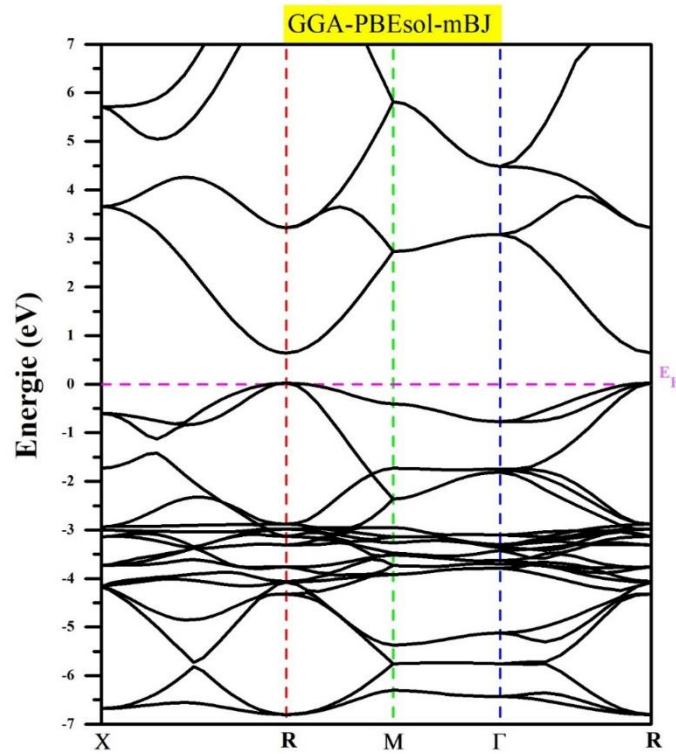


Figure III.3. La structure de bande du composé Ag₂O en utilisant l'approche GGA-PBEsol-mBJ.

III. Résultats et Discussions : Les Composés Chalcogénures Binaires

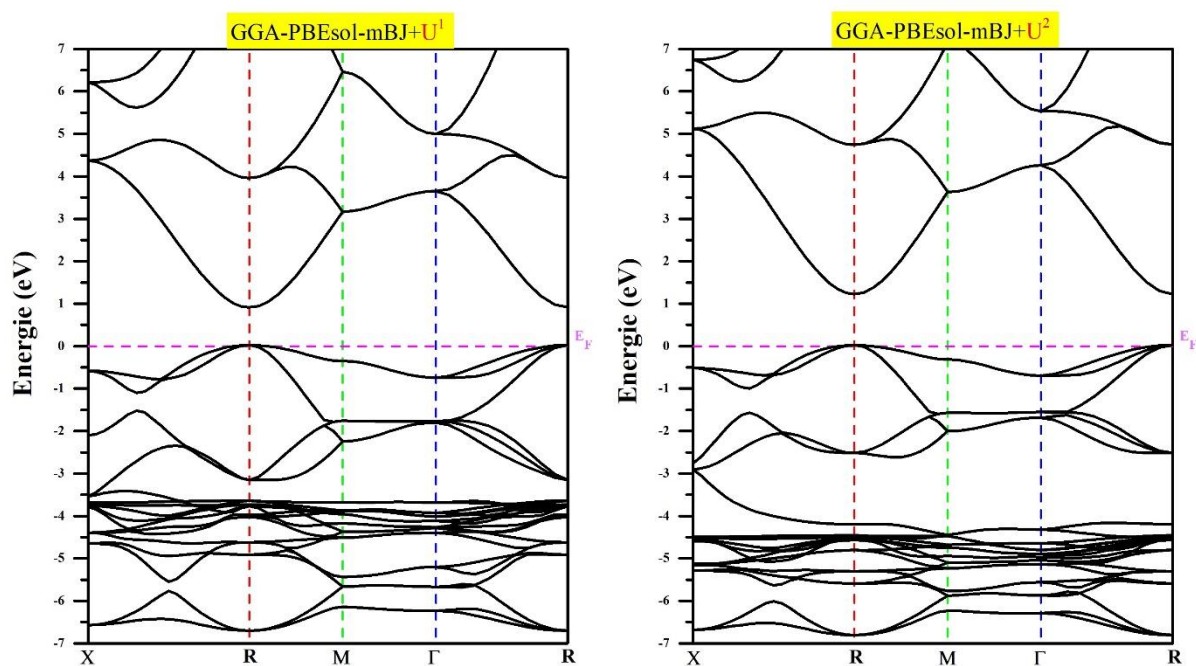


Figure III.4. La structure de bande du Ag_2O en utilisant l'approche GGA-PBEsol-mBJ+U.

III.4.1.2. Composé Au₂S

Par les approximations GGA-PBE et GGA-mBJ, nos résultats pour Au₂S sont illustrés dans la **Figure III.5**. Pour simplifier, seuls les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin seront analysées. On définit le gap d'énergie comme l'écart entre le maximum de la bande de valence (BV) et le minimum de la bande de conduction (BC), nous remarquons un gap ou bande interdite direct entre le maximum de la BV et le minimum de la BC au point Γ . Les valeurs du gap d'énergie que nous avons calculé sont illustrées dans le **Tableau III.3**, et comparées à d'autres valeurs expérimentales et théoriques relevées dans la littérature. Le calcul obtenu pour GGA-PBE conduit à une bande interdite de 1.89 eV et pour GGA-mBJ la valeur de gap est 2.27 eV qui se situe dans l'intervalle proposé. Par conséquent, nous pouvons conclure que dans ce cas, la fonctionnelle PBE-mBJ est bien adaptée pour décrire ce matériau.

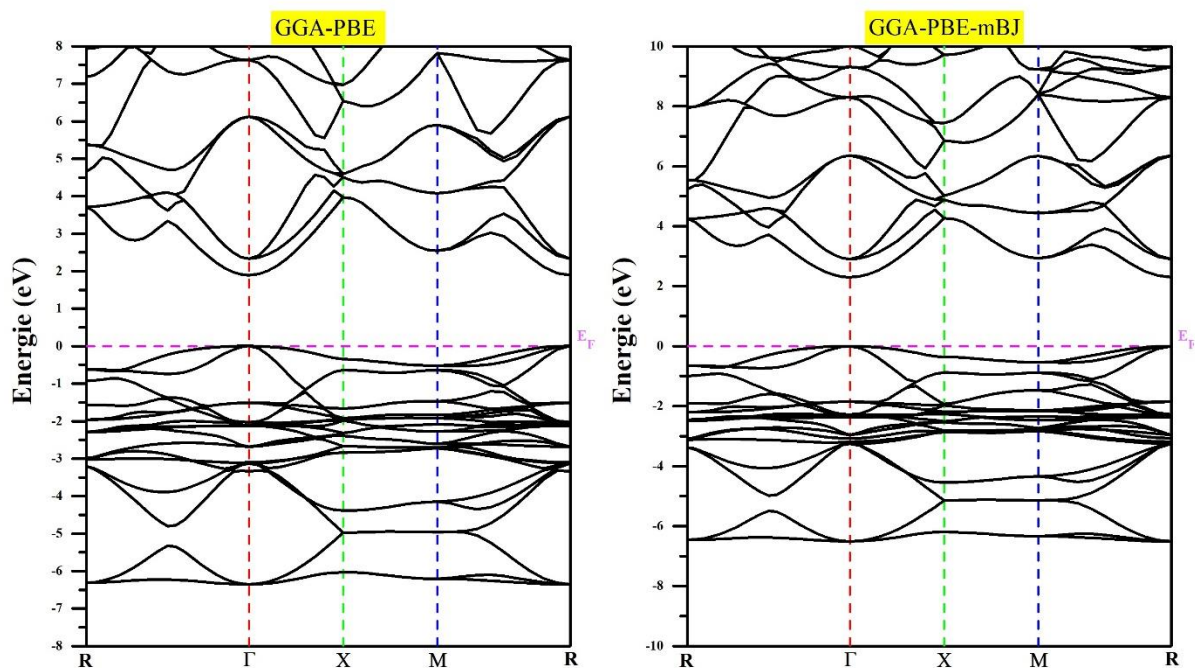


Figure III.5. La structure de bande du Au₂S en utilisant les l'approches GGA-PBE et GGA-PBE-mBJ.

III. Résultats et Discussions : Les Composés Chalcogénures Binaires

Tableau III.3 : Valeurs du gap énergétique E_g du Ag_2O et Au_2S .

Composé	Band gap (eV)			
	Notre travail	approche	Expt.	Theor.
Ag_2O	1,22	GGA-PBEsol-mBJ+U ²	1,24 [5] 1,30 [15] 1,40 [16]	0,63 (mBJ) [17] 0,41 (EV-GGA) [17] 0,176 (GGA) [17] 0,155 (LDA) [17] 0,17 (LDA+U) [15]
Au_2S	2,27	GGA-PBE-mBJ	1,3–2,6 [18]	1,94 [9] 2,06 [9] 3,00 [9] 1,95 [10]

III.4.2. Densité d'état

Pour déterminer les propriétés électroniques des solides est la distribution d'énergies des électrons des bandes de valence et de conduction, par exemple, l'analyse des fonctions diélectriques, des propriétés de transport, des spectres de photoémission des solides nécessite la connaissance de la densité d'états électronique (DOS). Les courbes de densités d'états électroniques 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. Pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s , p ou d . On obtient ainsi les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'état partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative. Ces courbes sont très riches en information et permettent de visualiser facilement les bandes interdites et les contributions de chaque atome au DOS totale.

Les DOS sont calculés à partir des valeurs propres de l'équation Kohn-Sham et s'obtiennent après intégration sur tous les vecteurs " \vec{k} " de la première zone de Brillouin par la formule suivante :

III. Résultats et Discussions : Les Composés Chalcogénures Binaires

$$D(\varepsilon) = \sum_i \int \frac{dk}{4\pi^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_i(\vec{k})) \approx \sum_i \sum_{\vec{k}} w(k) \delta(\varepsilon - \varepsilon_i(\vec{k})) \quad (\text{III-9})$$

Où, δ est la fonction de Dirac, ε_i représente les valeurs propres de l'équation Kohn-Sham. (Les valeurs et vecteurs propres n'étant calculés que pour un nombre fini de vecteurs " \vec{k} "). La solution des équations Kohn-Sham est effectuée pour un maillage dense de points-k.

La densité d'états projetée est calculée à partir de l'expression suivante:

$$D_p(\varepsilon) = \sum_i |\langle \psi_i | \Phi_p \rangle|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_i(\vec{k})) \quad (\text{III-10})$$

où : ε_i et ψ_i sont respectivement les valeurs propres et les fonctions d'ondes des équations Kohn-Sham, Φ_p est la fonction d'onde atomique.

III.4.2.1. Composé Ag₂O

Nos résultats pour le composé Ag₂O sont illustrés dans la **Figure III.6**. D'après la **Figure III.6**, on observe l'ouverture d'une bande d'énergie interdite de valeur 1,22 eV et que le caractère semi-conducteur est confirmé, cette valeur de gap est en bon accord avec le résultat expérimental, ce qui nous permet de conclure que GGA-PBEsol-mBJ+U est la bonne approximation pour l'étude du composé Ag₂O. Les DOS montre quatre régions principales, la première se trouve dans l'intervalle (-6,7 et -5,8 eV) comporte une forte hybridation entre les états 4d-Ag et 2p-O, la limite inférieure de cette région comprend également une faible contribution des états 5s-Ag. La deuxième région délimitée entre (-5,8 et -2,7 eV) elle est principalement dominée par les états 4d-Ag avec une faible contribution des états 2p-O. Concernant la troisième région qu'est située au-dessous du niveau de Fermi E_F elle est formée par les états 4d-Ag et 2p-O avec une faible contribution des états 5s-Ag. La quatrième région concernant la bande de conduction, elle est constituée des états électronique (5s, 5p)-Ag et (2s,2p)-O.

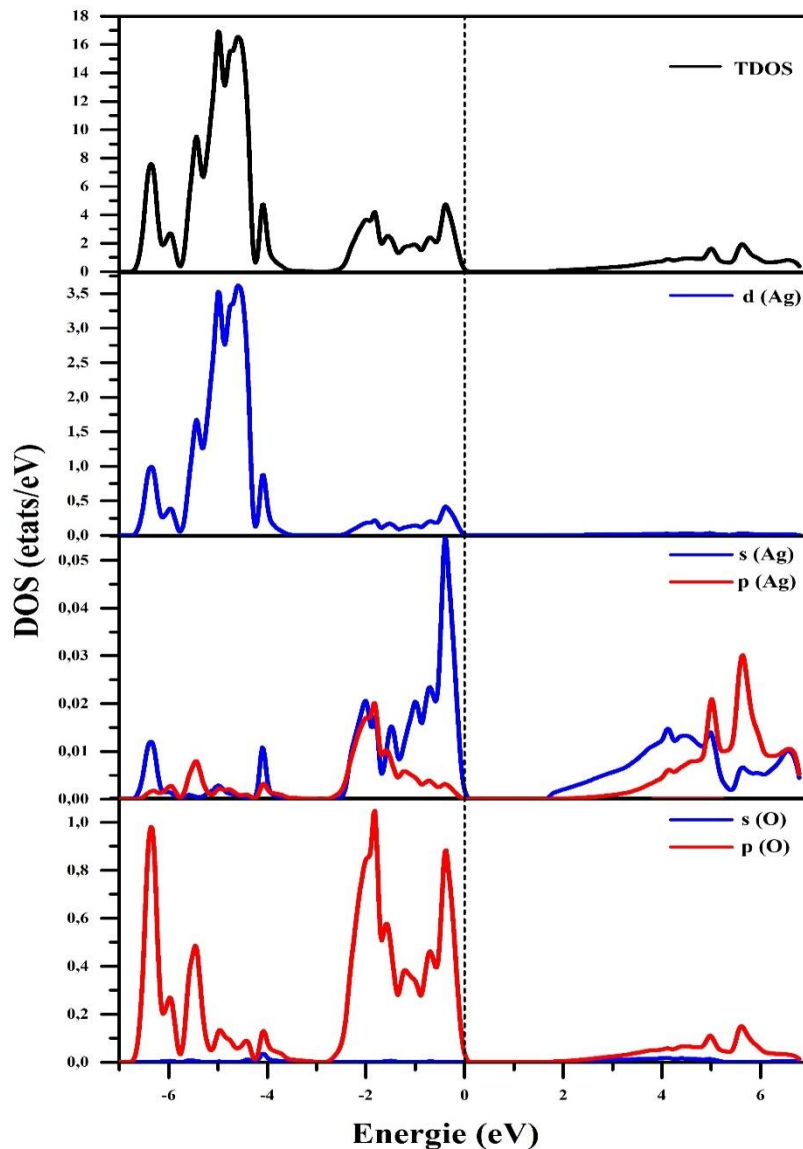


Figure III.6 : La densité d'état électroniques totale et partielle TDOS et PDOS du Ag_2O en utilisant l'approche GGA-PBEsol-mBJ+ U^2 .

III.4.2.2. Composé Au_2S

Les densités d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) du Au_2S calculées avec la GGA-PBE-mBJ sont représentées dans la **Figure III.8**. En examinant le **Figure III.8**, nous soulignons l'existence de deux régions principales séparées par un gap énergétique :

- La première région comprise entre (-6,5 eV et le E_F) est constituée principalement par une forte hybridation de type p - d des orbitales p -S et d -Au.

III. Résultats et Discussions : Les Composés Chalcogénures Binaires

- La deuxième région concernons la bande de conduction est donnée par les états p -S.

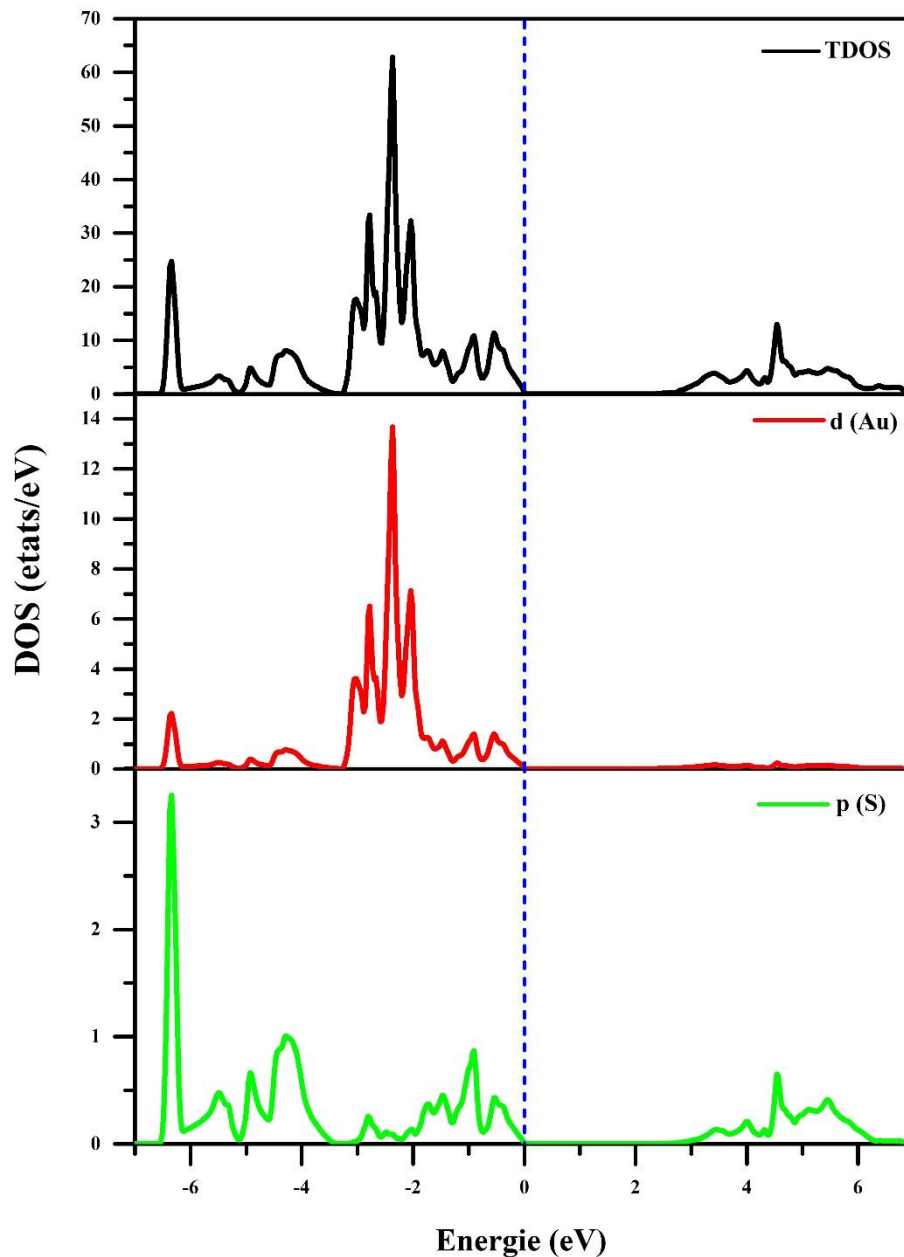


Figure III.7. La densité d'état électronique du Au_2S en utilisant l'approche GGA-PBE-mBJ.

III.4 Conclusions

Dans cette partie nous avons fait principalement une étude comparative sur les propriétés électroniques des composés chalcogénures binaire Ag_2O et Au_2S avec différentes approximations de la fonctionnelles d'échanges et corrélations tels que la GGA-PBE, GGA-PBEsol, GGA-PBEsol-mBJ et GGA-PBEsol+U combiné avec le potentiel mBJ. Nous avons obtenu pour la première fois des bons résultats théoriques comparables aux mesures

III. Résultats et Discussions : Les Composés Chalcogénures Binaires

expérimentales. L'étude des propriétés élastiques ont révélées que les deux composés sont stables mécaniquement et comportent un caractère anisotrope. Les structures électroniques ont montré que les composés Ag_2O et Au_2S sont des semi-conducteurs avec des gaps d'énergies égale à 1,22 et 2,27 eV, respectivement, dont l'origine de ce gap et l'hybridation de type $p-d$.

Références

- [1] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh, “Alternative way of linearizing the augmented plane-wave method,” *Solid State Commun*, 114 (1) (2000) 15–20.
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. H. Madsen, and L. D. Marks, “WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids,” *J. Chem. Phys*, 152 (7) (2020).
- [3] A. F. Wells, *Structural inorganic chemistry*. Oxford university press, (2012).
- [4] R. W. G Wyckoff, “Crystal Structures.” Interscience Publishers, London, (1965).
- [5] W. Jiang, Z. Wu, Y. Zhu, W. Tian, and B. Liang, “Systematic research on Ag_2X ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) as visible and near-infrared light driven photocatalysts and effects of their electronic structures,” *Appl. Surf. Sci*, 427 (2018) 1202–1216.
- [6] H. U. Din and A. H. Reshak, “Structural, elastic, thermal, electronic and optical properties of Ag_2O under pressure,” *Comput. Mater. Sci*, 83 (2014) 474–480.
- [7] F. Pei *et al.*, “Electronic and optical properties of noble metal oxides M_2O ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ and Au): First-principles study,” *J. Korean Phys. Soc*, 55 (3) (2009) 1243–1249.
- [8] K. Ishikawa, T. Isonaga, S. Wakita, and Y. Suzuki, “Structure and electrical properties of Au_2S ,” *Solid State Ionics*, 79 (1995) 60–66.
- [9] J. A. Suárez, J. J. Plata, A. M. Márquez, and J. F. Sanz, “Structural, electronic and optical properties of copper, silver and gold sulfide: a DFT study,” *Theor. Chem. Acc*, 135 (2016) 1–8.
- [10] Y. Y. Wu, X. L. Zhu, H. Y. Yang, Z. G. Wang, Y. H. Li, and B. T. Wang, “First principles calculations on the thermoelectric properties of bulk Au_2S with ultra-low lattice thermal conductivity,” *Chinese Phys. B*, 29 (8) (2020) 87202.
- [11] H. Rached, D. Rached, R. Khenata, Ali H. Reshak, and M. Rabah, « First-principles calculations of structural, elastic and electronic properties of Ni_2MnZ ($\text{Z} = \text{Al}, \text{Ga}$ and In) Heusler Alloys. », *Physica Status Solidi. B*, 246 (2009) 1580–1586.
- [12] J. Wang, S. Yip, S. R. Phillpot, and D. Wolf, “Crystal instabilities at finite strain,”

III. Résultats et Discussions : Les Composés Chalcogénures Binaires

- Phys. Rev. Lett*, 71 (25) (1993) 4182–4185.
- [13] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, “Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I,” *Phys. Rev. B*, 44 (3) (1991) 943.
- [14] N. Umezawa, O. Shuxin, and J. Ye, “Theoretical study of high photocatalytic performance of Ag_3PO_4 ,” *Phys. Rev. B*, 83 (3) (2011) 35202.
- [15] L.-H. Tjeng, M. B. J. Meinders, J. van Elp, J. Ghijsen, G. A. Sawatzky, and R. L. Johnson, “Electronic structure of Ag_2O ,” *Phys. Rev. B*, 41 (5) (1990) 3190.
- [16] K. Z. Yahia, “Study Optoelectronic Properties of Ag_2O Heterojunction Prepared by Thermal Oxidation Technique,” *Eng. Technol. J*, 26 (5) (2008) 570–578.
- [17] H. U. Din and A. H. Reshak, “Structural, elastic, thermal, electronic and optical properties of Ag_2O under pressure,” *Comput. Mater. Sci*, 83 (2014) 474–480.
- [18] R. D. Averitt, D. Sarkar, and N. J. Halas, “Plasmon resonance shifts of Au-coated Au_2S nanoshells: insight into multicomponent nanoparticle growth,” *Phys. Rev. Lett*, 78 (22) (1997) 4217.
- [19] H. Mancer, M. Caid, H. Rached, Z. Nakoul, and D. Rached, “Probing the effect of different exchange-correlation functionals on the optoelectronic features of chalcogenide compound Ag_2O ,” *Rev. Mex. Física*, 69 (1) (2023) 11001–11004.
- [20] Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta. *Naukova Dumka*, Kiev, (1983) 60–180

Chapitre IV

IV. Résultats et Discussions: Les Composés Chalcogénures Dopés

IV.1. Détails de calculs

Nous allons présenter dans cette partie l'étude sur les chalcogénures dopé par les éléments de transitions Fe et Cr ($\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$, $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$, $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$ et $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$). Afin de dopé les composés binaires étudiés dans la partie précédente nous avons créé une super cellule de 6 atomes toute en brisons la symétrie du prototype Cu_2O . Les structures électroniques des composés ternaires ont été calculées avec l'approximation GGA-PBEsol-mBJ+U. Le nombre de points \vec{k} dans la première zone irréductible de Brillouin afin d'assuré la convergence est pris égal à 172. Tandis que tous les autres paramètres ajustables restent inchangeables tels que pris dans la partie précédente.

IV.2. Propriétés structurales

Afin d'étudier les propriétés de l'état fondamental des systèmes $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$, $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$, $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$ et $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$, nous avons examiné la stabilité de nos matériaux dans les deux phases paramagnétique et ferromagnétique, tout en optimisant l'énergie total du cristal, calculée pour plusieurs valeurs de la constante du réseau en utilisant l'équation d'état empirique de Murnaghan. Les **Figures IV.1, IV.2, IV.3 et IV.4**, explorent les courbes de variation $E_{\text{tot}}(V)$ pour les matériaux ($\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$, $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$, $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$ et $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$) dans les deux phases magnétique et non magnétique. Selon les **Figures IV.1, IV.2, IV.3 et IV.4**, on constate que nos matériaux sont fortement stables dans la phase magnétique après l'ajout du substitution (Cr, Fe). Le **Tableau IV.1**, rassemble nos résultats tels que le paramètre de maille, le module de rigidité ainsi que sa première dérivée et l'énergie total des matériaux, pour les cas non-magnétique et ferromagnétique. Dans le cas d'une structure ternaire de ($\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$, $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$, $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$ et $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$) l'incorporation de (Cr, Fe) dans la maille cristalline de Ag_2O et Au_2S diminué la constante de maille (a_0) de l'alliage. D'après nos résultats un changement de la constante de réseau résultant de la différence de rayon ionique entre Ag^+ (1.15 Å), Au^+ (0.85 Å) et Cr^+ (0.62 Å), Fe^+ (0.55 Å). Les valeurs des énergies totales des composés ($\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$, $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$, $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ et $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$) confirment que leurs stabilités est dans la phase magnétique (FM).

IV. Résultats et Discussions: Les Composés Chalcogénures Dopés

Tableau IV.1 : Le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B et la première dérivée du module de compressibilité B' , l'énergie total E_0 pour les composés ($\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$, $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$, $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ et $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$) dans les phases non-magnétique (NM), ferromagnétique (FM).

Composés	Phase	$V_0(\text{Å}^3)$	$B_0(\text{GPa})$	B	$E_0(\text{Ry})$
$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$	NM	620.0265	123.1209	3.3506	-25773.320521
	FM	690.9044	83.9488	4.3534	-25773.563048
$\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$	NM	603.1071	102.8716	2.5403	-26660.956395
	FM	659.9525	82.4885	5.1131	-26661.139362
$\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$	NM	922.6501	83.5591	3.4033	-81991.616974
	FM	1055.8656	52.0250	4.8333	-81991.944362
$\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$	NM	903.8969	79.1322	6.4344	-82879.332038
	FM	972.4414	62.5729	4.7210	-82879.535041

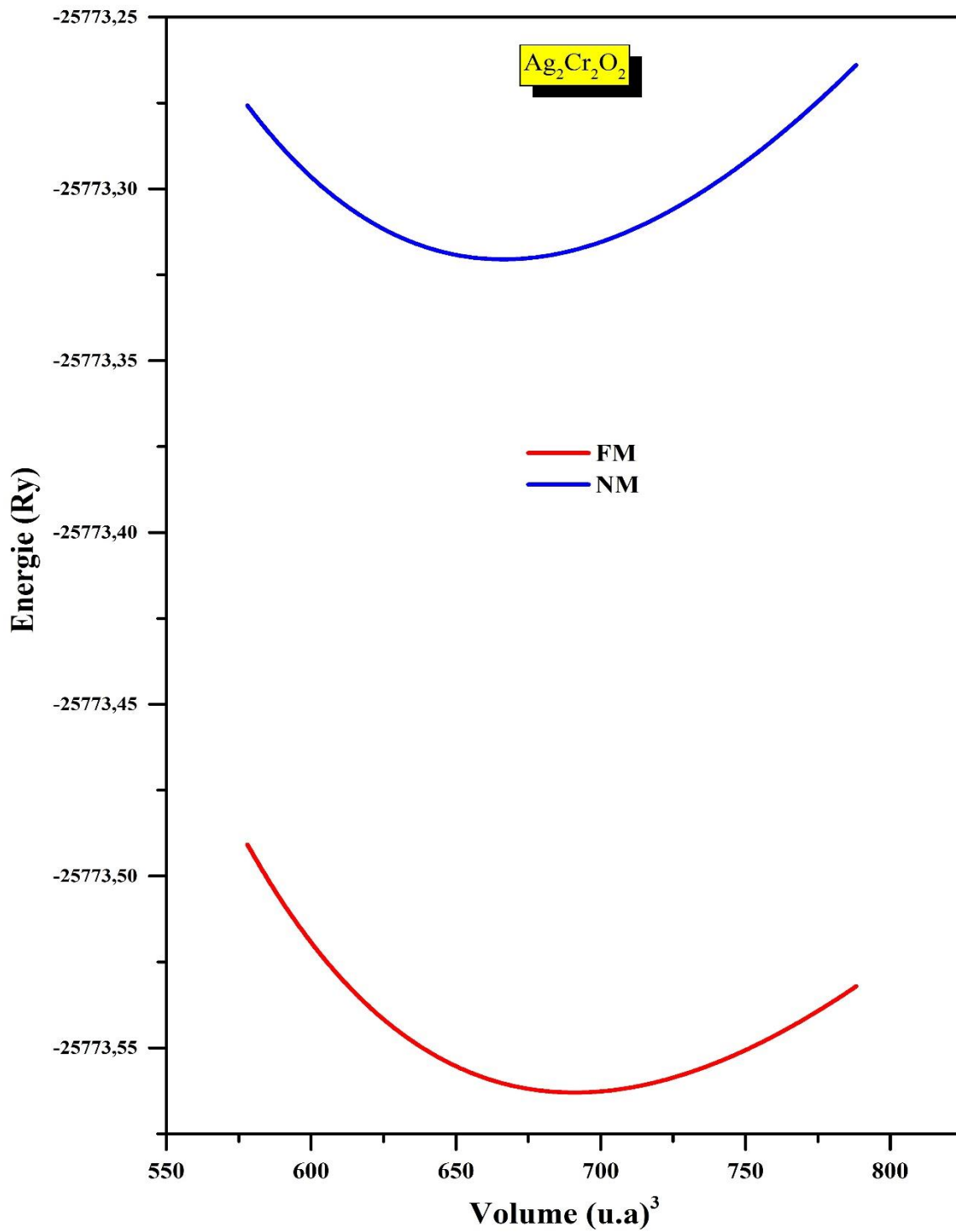


Figure IV.1. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé Ag₂Cr₂O₂ dans les phases non-magnétique (NM) et ferromagnétique (FM).

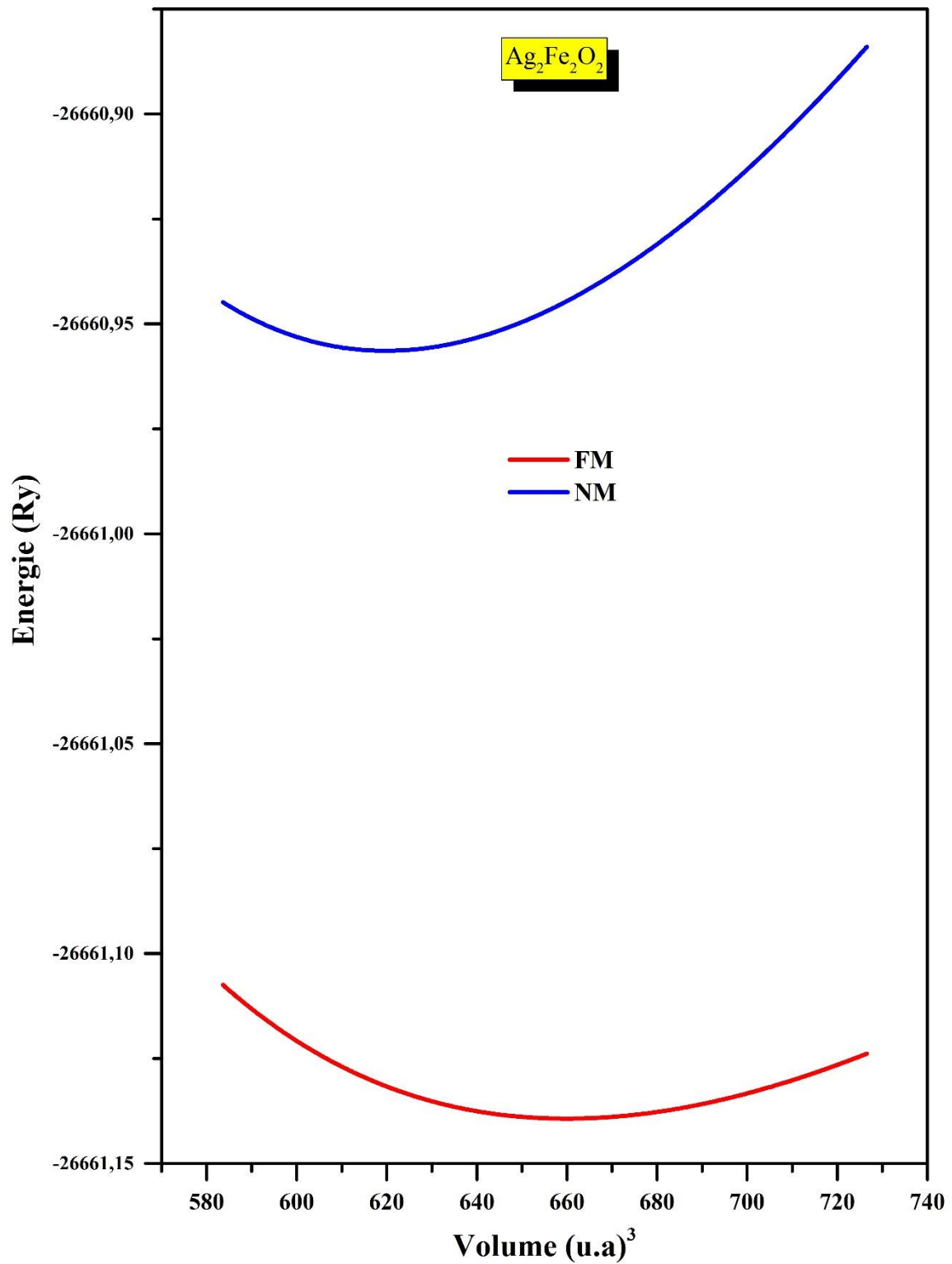


Figure IV.2. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$ dans les phases non-magnétique (NM) et ferromagnétique (FM).

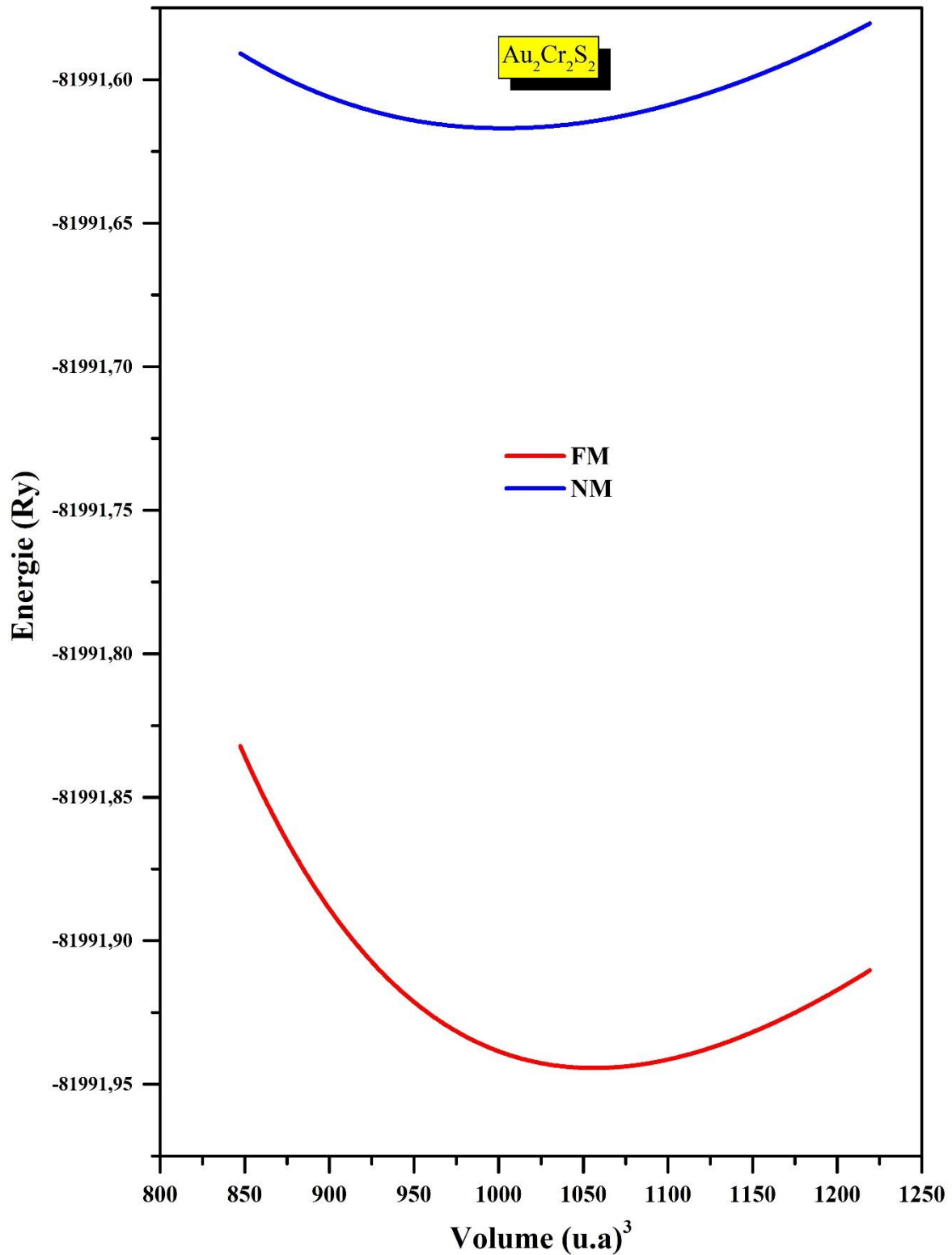


Figure IV.3. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé Au₂Cr₂S₂ dans les phases non-magnétique (NM) et ferromagnétique (FM).

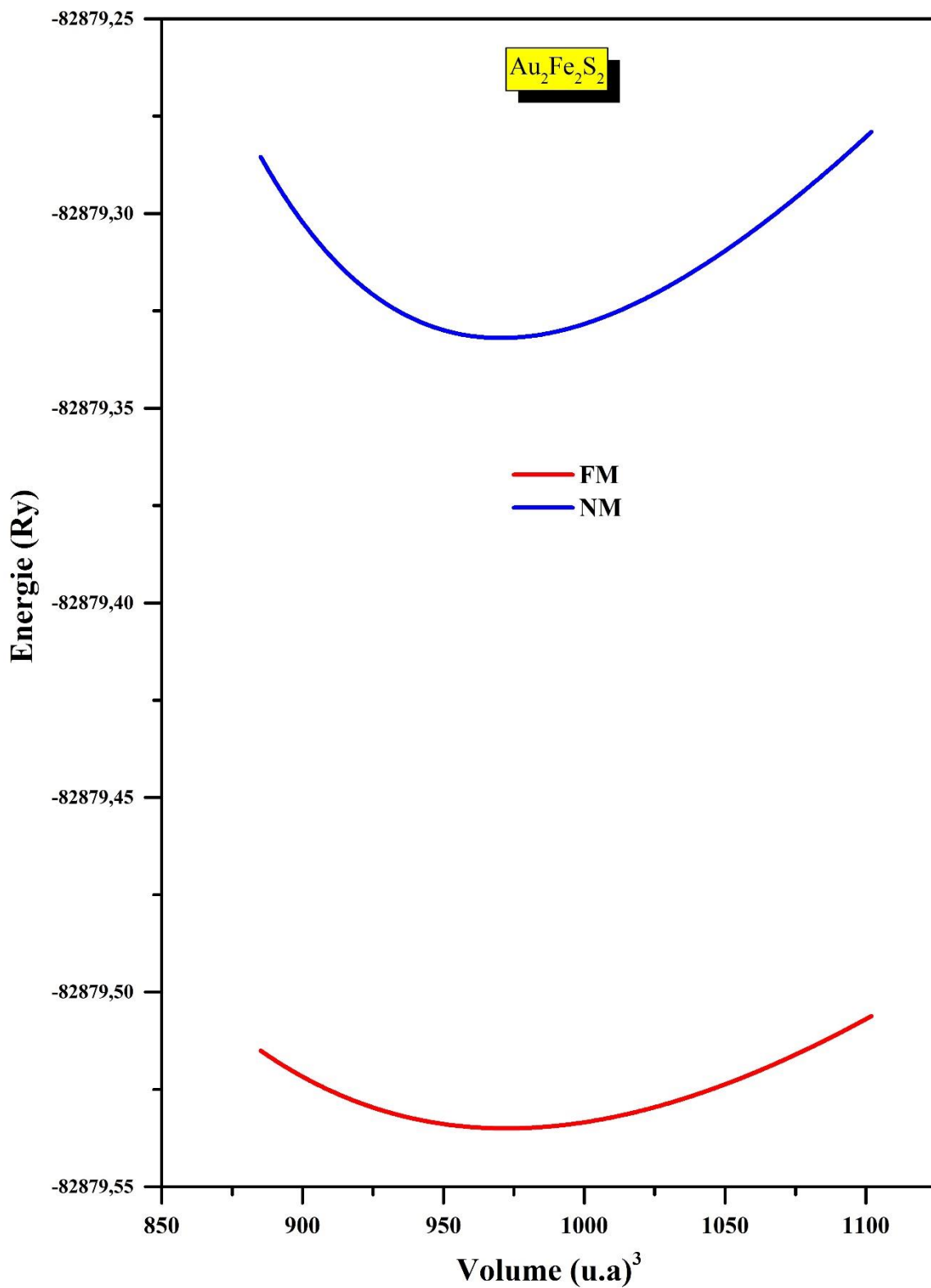


Figure IV.4. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$ dans les phases non-magnétique (NM) et ferromagnétique (FM).

IV.3. Les propriétés électroniques

Dans un semi-conducteur non magnétique, la bande de valence est dérivé simplement des fonctions d'onde des cations et des anions comme nous l'avons vu pour le cas d'Ag₂O et Au₂S pur. Pour les semi-conducteurs magnétiques dilué, l'introduction d'une impureté magnétique donne naissance à des interactions magnétiques ce qui modifie la structure de bande et la densité d'états du semi-conducteur. Pour les systèmes magnétiques, les calculs à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin-up et spin-down séparément.

IV.3.1. Structure de bande

IV.3.1.1. Les composés Ag₂Cr₂O₂ et Ag₂Fe₂O₂

La structure de bande nous permet d'avoir une visibilité de l'occupation énergétique des électrons dans un cristal et de ce fait délimiter avec une grand précision les bandes d'énergie permises et par conséquent de déterminer la nature du matériau étudié (conducteur, semi-conducteur et isolant). Dans cette section on présente les structures de bandes d'énergie électronique dépendantes du spin polarisé, calculées pour les composés ferromagnétiques. Pour le potentiel d'échange et de corrélation on a utilisant l'approximation mBJ-GGA-PBEsol+U qui donne une bonne description dans notre cas tel que ($U = 11.2$) pour l'atome Ag de et ($U=2$) pour les atomes Cr et Fe. Les courbes ont été obtenues dans la phase magnétique avec les paramètres de maille prédites à l'équilibre le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. Il est évident que pour tous les cas, il s'agit d'un grand échange du splitting de spin entre les états majoritaires de spin (spin up) et minoritaires de spin (spin down) à travers le niveau de fermi, ce qui explique l'ajout des atomes Cr et Fe donnent le magnétisme dans le Ag₂O hôte. Nos résultats obtenus pour les deux orientations de spin up et de spin down des composés (Ag₂Cr₂O₂, Ag₂Fe₂O₂) sont illustrés dans les **Figures IV.5, IV.6**. D'après ces Figures nous remarquons un caractère métallique pour l'un des directions de spin: l'absence d'un gap énergétique au niveau de Fermi, tandis que pour l'autre spin un gap d'énergie apparaît au-dessous du niveau de Fermi nous confirons que nos composés sont presque des demi-métaux ferromagnétiques.

IV. Résultats et Discussions: Les Composés Chalcogénures Dopés

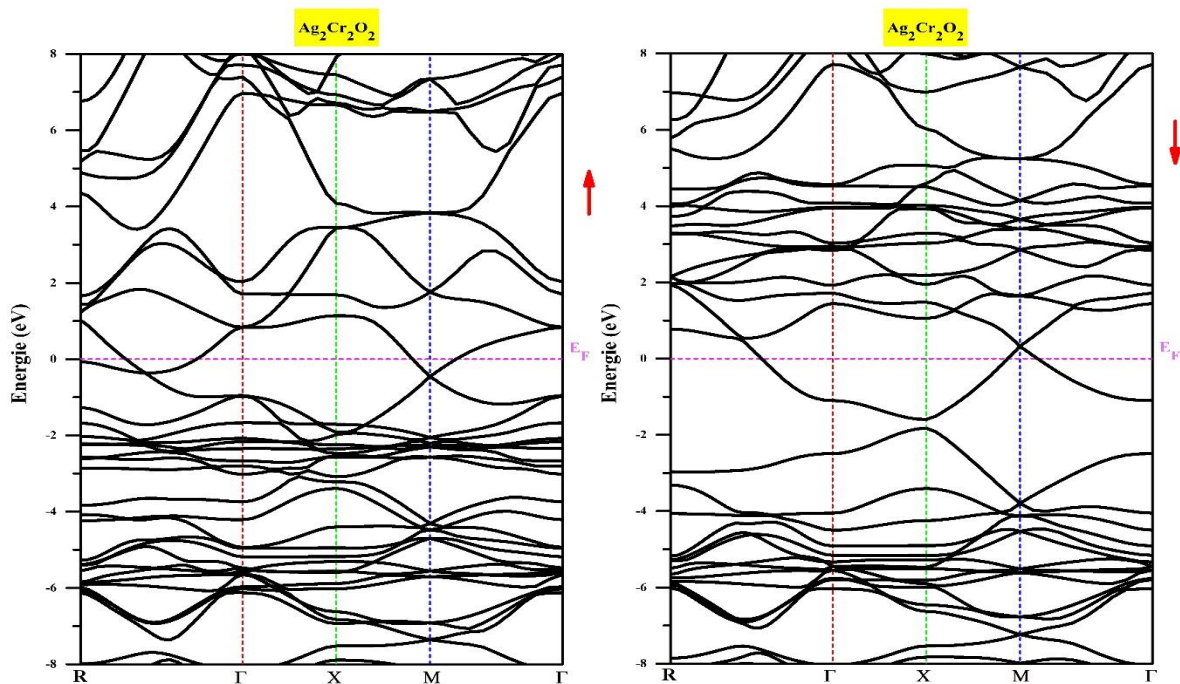


Figure IV.5. Structure des bandes du $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ pour les deux spins.

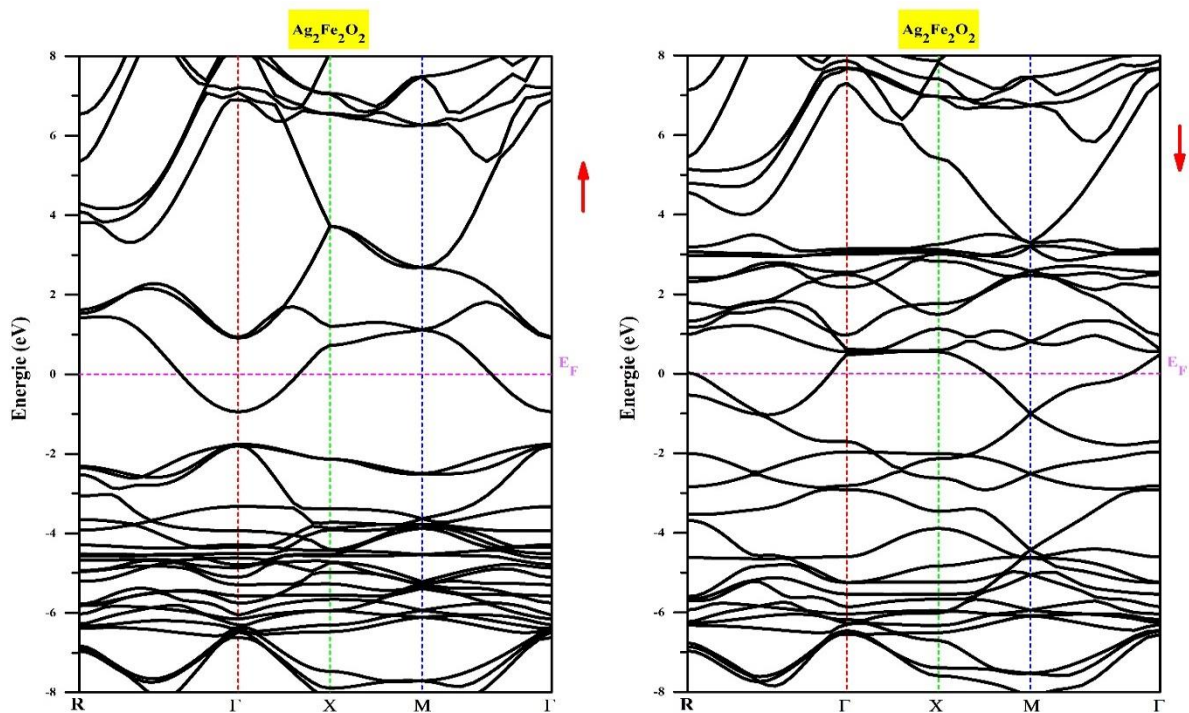


Figure IV.6. Structure de bandes du $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$ pour les deux spins.

IV. Résultats et Discussions: Les Composés Chalcogénures Dopés

IV.3.1.2. Les composés $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$ et $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$

Les structures de bande des alliages $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$ et $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$ calculé le long des lignes de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour les spins majoritaire et minoritaire en utilisant l'approche mBJ-GGA-PBE+U ($U=1$ pour l'atome de Cr et Fe) sont illustrées dans les **Figures IV.7** et **IV.8**. Les structures de bandes énergétiques nous révèlent que les alliages $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$ et $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$ pour l'un des spins la bande de valence est séparée de la bande de conduction par une bande interdite. Alors que pour l'autre spin nous distinguons un caractère métallique par l'absence d'un gap énergétique au niveau de Fermi, ce qui nous confirme que les deux composés $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$ sont des demi-métallique ferromagnétique.

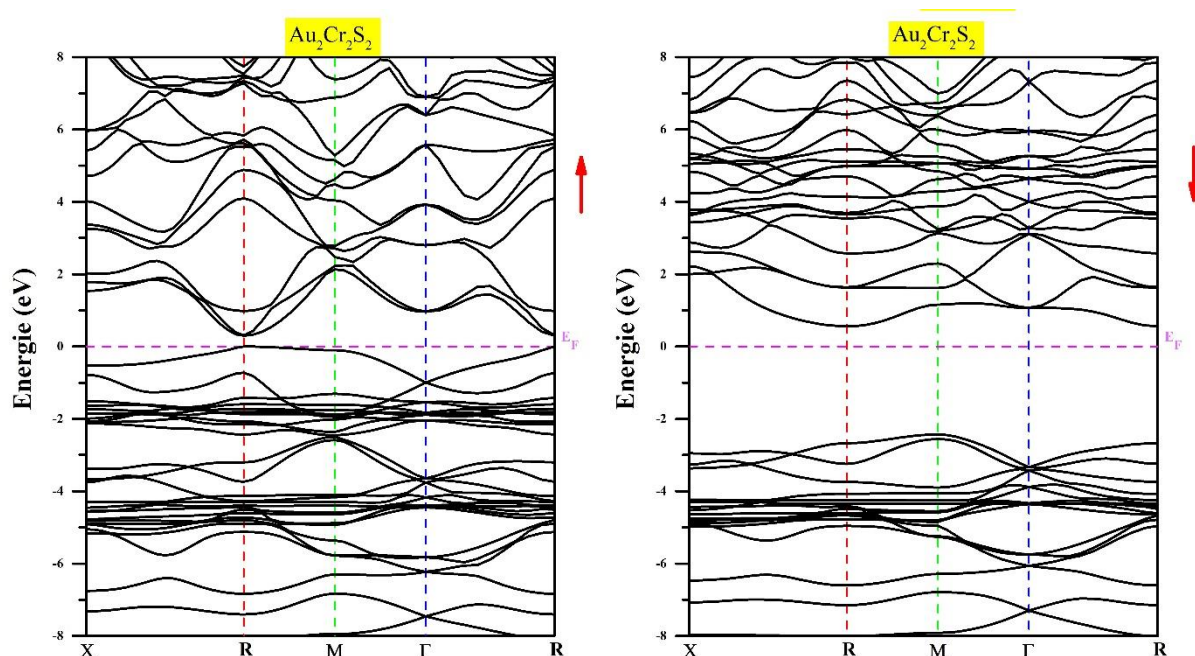


Figure IV.7. Structure des bandes du $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$ pour les deux spins.

IV. Résultats et Discussions: Les Composés Chalcogénures Dopés

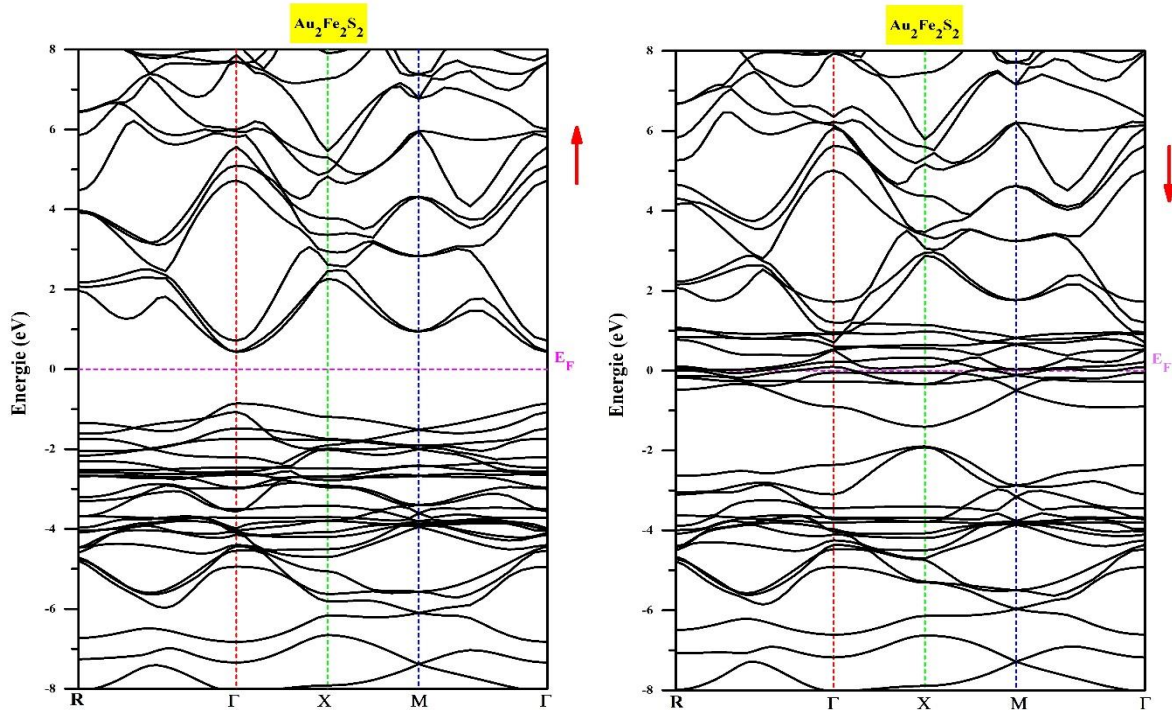


Figure IV.8. Structure des bandes du $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$ pour les deux spins.

IV.3.2. Densité d'état

IV.3.2.1. Les composés $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ et $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$

Les **Figures IV.9, IV.10**, présentent la contribution aux densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des composé ($\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$, $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$) de chaque atome pour les deux directions de spin majoritaire et minoritaire, nous remarquons que les courbes des densités d'états de $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ présentent deux régions énergétique distinctes, la première se trouve dans l'intervalle (-9 eV, -3 eV) elle montre une forte hybridation entre les états p -O et d -Ag. La deuxième région montre une forte contribution des états d -Cr avec une faible présence des états p -O.

Pour le composé $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$ on remarque que la densité d'état total présente trois régions distinguées, dont la première et la deuxième région comprise entre (-9 eV, -6.5 eV) et (-6.5 eV, -1.5 eV) respectivement, montre principalement une hybridation entre les d des éléments Ag et Fe ainsi que les états p -O. Pour la troisième région supérieure à -1.5 eV, elle est dominée principalement par la contribution des états p de l'anion O et les états d du Fe avec une faible contribution des états d du cation Ag.

IV. Résultats et Discussions: Les Composés Chalcogénures Dopés

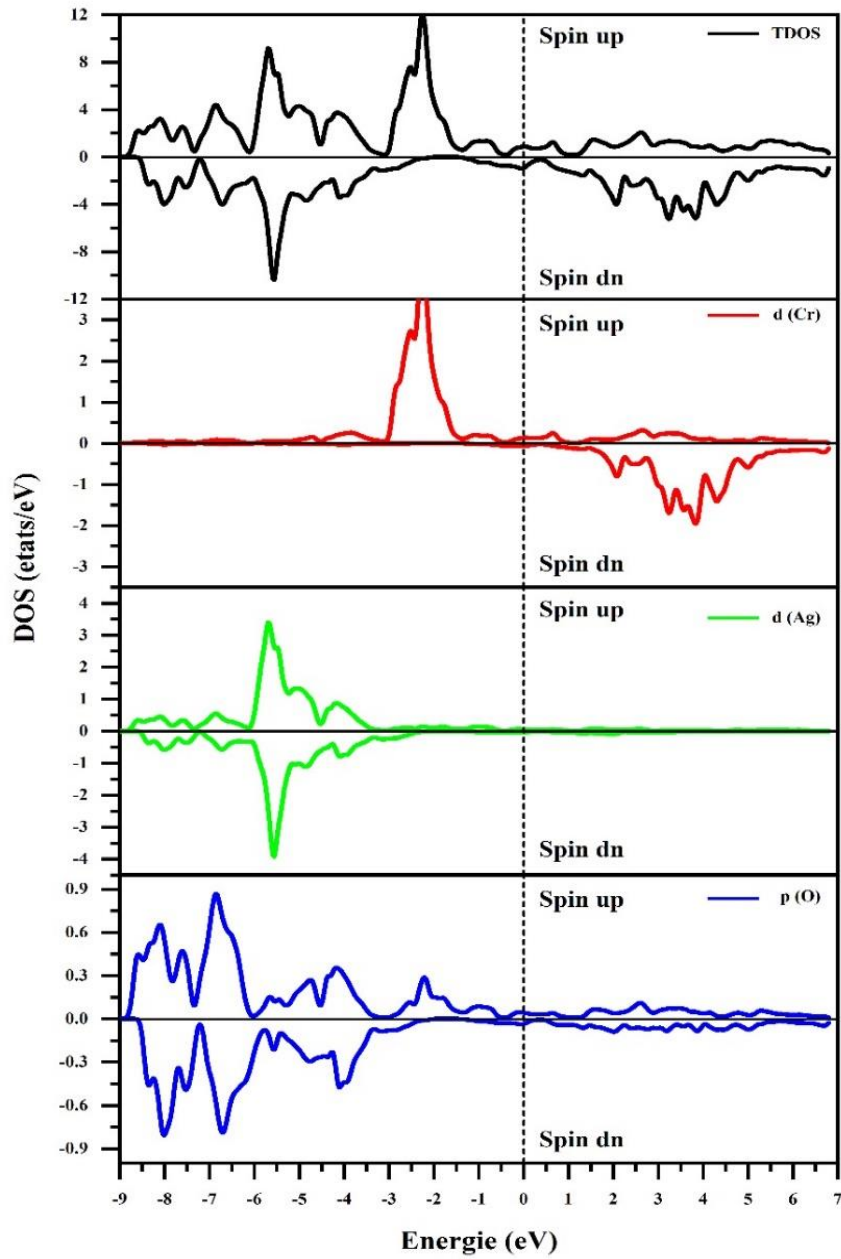


Figure IV.9. Densités d'états du $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ pour les spins majoritaire et minoritaire en utilisant l'approche mBJ-GGA-PBEsol+U.

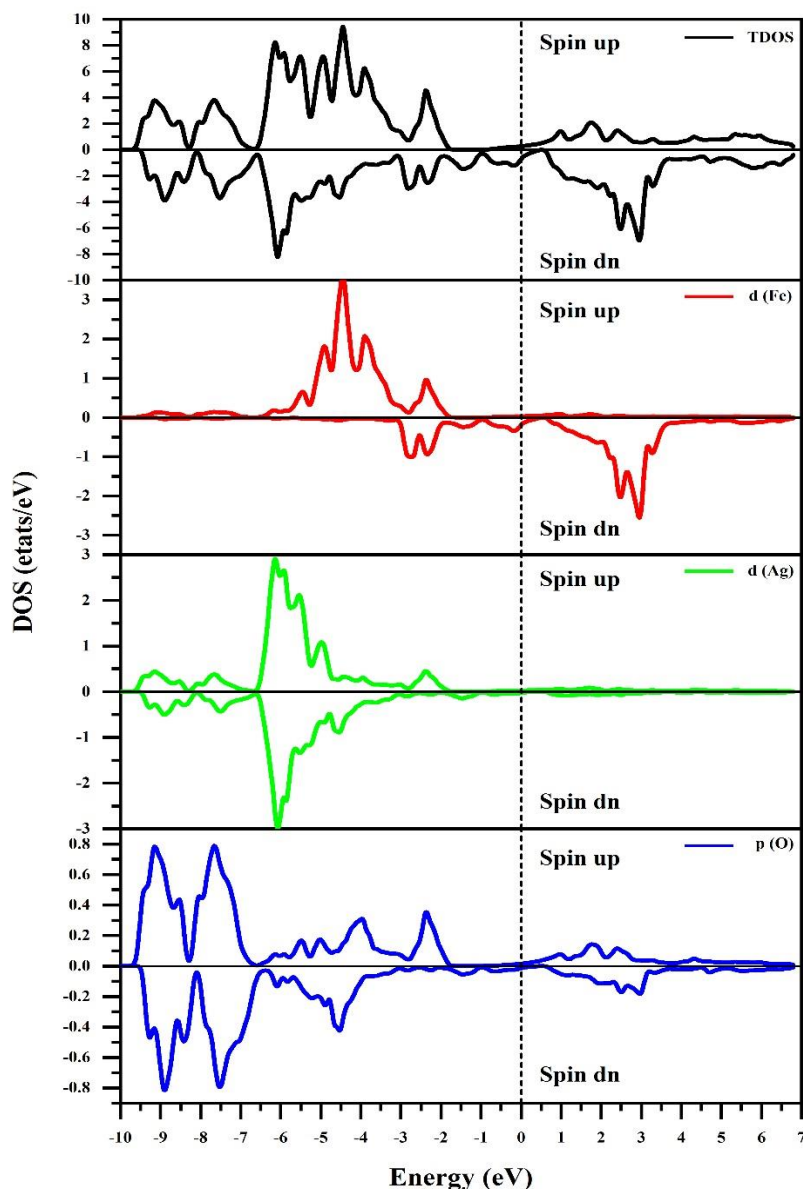


Figure IV.10. Densité d'états du $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$ pour les spins majoritaire et minoritaire en utilisant l'approche mBJ-GGA-PBEsol+U.

IV.3.2.2. Les composés $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$ et $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$

Dans le but de bien comprendre la nature de la structure de bande nous avons aussi procédé au calcul de densité d'état total et partielle, dont le résultat calculé en utilisant l'approximation mBJ-GGA-PBE+U pour les composés $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$ et $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$ sont représentée dans les **Figures IV.11, IV.12**. La densité d'états électroniques partielle (PDOS) montre que la région comprise

IV. Résultats et Discussions: Les Composés Chalcogénures Dopés

entre (-8 eV, -2 eV) présente une forte hybridation entre les états d -Au et p -S, avec une négligeable contribution des états d -Cr pour les deux cas de spin. La deuxième région dans la gamme d'énergies entre (-2 eV, 0,5 eV) pour les spins up de $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$ provient des états d -Cr et p -S. La troisième région concernant de la bande de conduction est due généralement aux états d -Cr et p -S pour les deux directions de spins.

Les densités d'états électronique totales de $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$ montrent ainsi un caractère demi-métallique ferromagnétique typique en raison de comportement semi-conducteur des spins up et métallique des spins down conduisant à une polarisation en spin complète de 100 % au niveau de Fermi. A partir des courbes des densités partielles pour les spins up de $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$ nous pouvons voir trois région

- La première région comprise entre (-8 eV, -5 eV) montre clairement une forte hybridation principalement entre les orbitales p -S et d -Au.
- La deuxième région entre (-5 eV et -1 eV) est dominée par les états p -S, d -Au et d -Fe.
- La troisième région est la bande de conduction est formé par une contribution entre des états p -S et d -Fe.

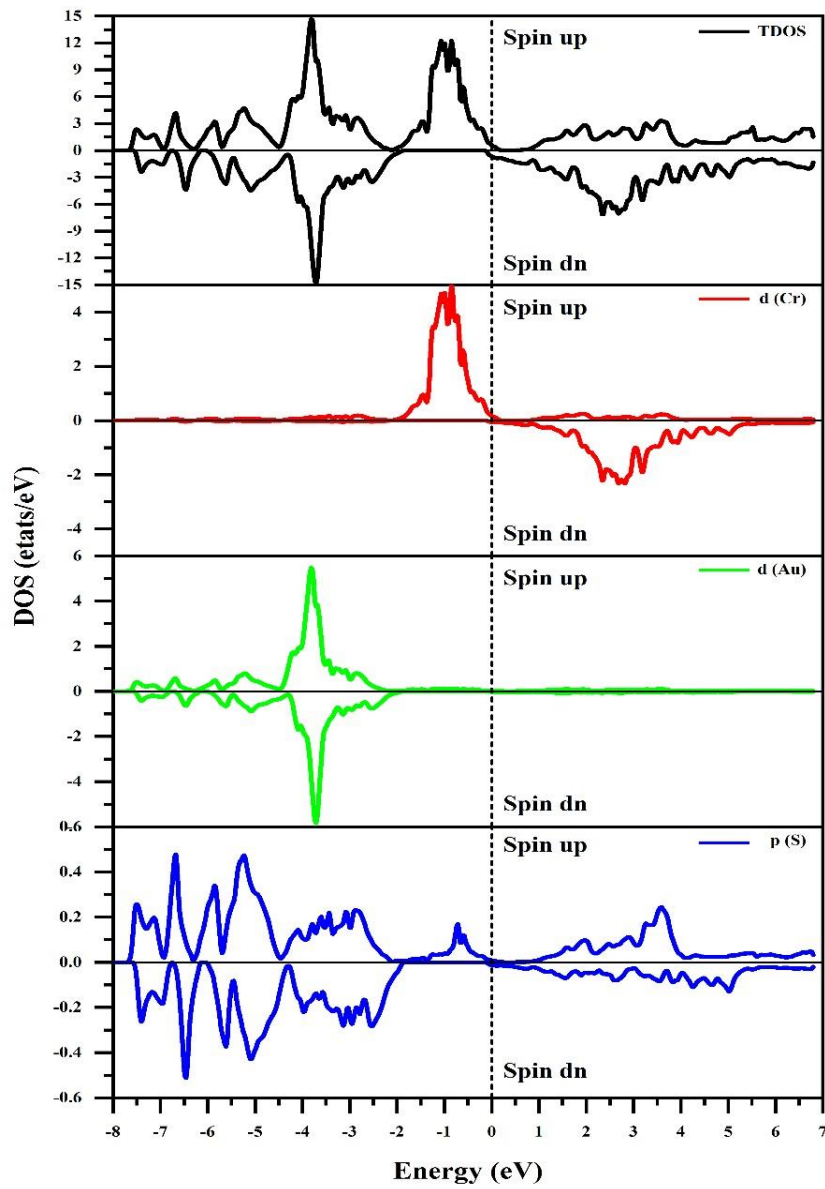


Figure IV.11. Densité d'états du $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$ pour les spins majoritaire et minoritaire en utilisant l'approche mBJ-GGA-PBE+U.

IV. Résultats et Discussions: Les Composés Chalcogénures Dopés

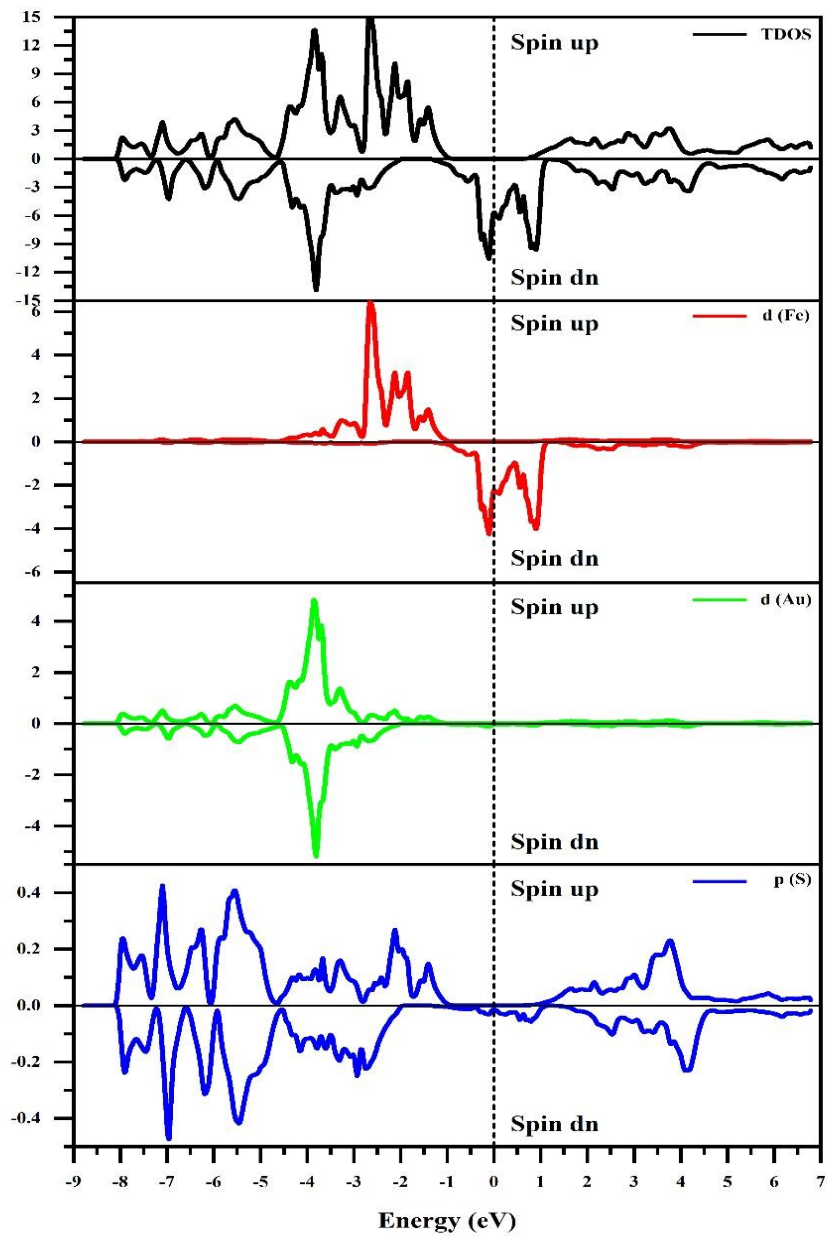


Figure IV.12. Densité d'états du $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$ pour les spins majoritaire et minoritaire en utilisant l'approche mBJ-GGA-PBE+U.

IV. Résultats et Discussions: Les Composés Chalcogénures Dopés

IV.4. Les propriétés magnétiques

IV.4.1. Les composés $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ et $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$

Dans le présent paragraphe nous exposons les résultats obtenus pour les moments magnétiques totales et atomiques pour les composés $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ et $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$. Les valeurs des moments magnétique sont affichés dans le **Tableau IV.2**. Nous constatons du **Tableau IV.2**, que le moment magnétique est localisé principalement au niveau des matériaux de transition (Cr/Fe) alors que les atomes d'argent et d'oxygène possèdent des moments magnétiques négligeable. D'autre part, l'hybridation $p-d$ près le niveau Fermi diminue le moment magnétique atomique des atomes (Cr et Fe) et crée de petits moment magnétique locaux sur les sites non magnétiques Ag et O. A partir des moments magnétique total nous remarquons que les composées $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ et $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$ ne possède pas une valeur entière décrira le comportement demi-métallique.

Tableau IV.2 : Les valeurs calculées des moments magnétiques total et atomique des composées ($\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ et $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$).

Matériaux	Moment magnétique total	Moment magnétique atomique (μ_B)		
		Cr/Fe	Ag	O
$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$	8,4348	3,3356	0,0487	0,0523
$\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$	6,2448	3,0463	0,0148	0,0296

IV.4.2. Les composés $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$ et $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$

Afin d'élucider l'origine du magnétisme dans nos matériaux, nous avons reporté dans le **Tableau IV.3**, les moments magnétiques totales atomiques. D'après les résultats du **Tableau IV.3**, la partie major de ces moments magnétiques est localisé principalement dans les sites TM (Cr et Fe) avec une faible contribution de l'atome d'or (Au) et l'atome de sulfure (S) avec une valeur négative de S dus à l'interaction antiferromagnétique entre les spins de valence de S et Fe. Le moment magnétique calculé pour le composé ($\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$) est entier qui justifié le caractère demi-métallique. Aussi bien pour le moment magnétique total calculé pour le composé ($\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$) est un entier de valeur $6 \mu_B$, ce qui nous confirme le caractéristique typique des composés demi métallique ferromagnétique et qui est en fait un bon candidat pour une utilisation dans le domaine de la spintronique.

IV. Résultats et Discussions: Les Composés Chalcogénures Dopés

Tableau IV.3 : Les valeurs calculées des moments magnétiques total et atomique des composées ($\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$ et $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$).

Matériaux	Moment magnétique total	Moment magnétique atomique (μ_B)		
		Cr/Fe	Ag	O
$\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$	10,0	3,9082	0,0838	-0,0037
$\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$	6,00	2,9018	0,0218	-0,0035

IV.5. Les propriétés mécaniques

IV.5.1. Les composés $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ et $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$

Le **Tableau IV.4** résumées les résultats obtenu pour les constantes C_{ij} (C_{11} , C_{12} et C_{44}), le module de cisailent G , le rapport de B/G , le module de Young E , le coefficient de Poisson ν , et le paramètre d'anisotropie A , des composée $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ et $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$.

D'après ces résultats nous constatons que :

- Le composé $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ satisfait aux critères de stabilité donc ce matériau est mécaniquement stable, au contraire pour le composé $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$ qui ne satisfait pas au critère de stabilité cubique, donc il est mécaniquement instable.
- Le rapport de B/G est inférieur à 1,75 pour le composé $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ donc ce matériau est fragile. Le coefficient de Poisson ν est inférieur à 0,26 ce qui nous permet de confirmer la fragilité de ce matériau. Pour le composé $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$, les paramètres B/G et ν sont supérieur à 1,75 et 0,26 respectivement, donc ces résultats confirment la ductilité de ce matériau.
- On peut déduire que les valeurs calculées de paramètre d'anisotropie A pour les deux composés ($\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ et $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$) sont différent de 1 cela signifie que ces matériaux sont anisotropes.

Tableau IV.4 : Les constantes élastiques C_{ij} (C_{11} , C_{12} et C_{44}), le module de cisailent G , le rapport de B/G , le module de Young E , le coefficient de Poisson ν , et le paramètre d'anisotropie A , des composée $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ et $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$.

Composé	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	E	B/G	A	ν
$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$	84,59	40,06	56,61	54,90	42,87	102,04	1,28	2,54	0,19
$\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$	25,19	119,25	52,42	87,89	12,64	36,18	6,95	-1,11	0,43

IV. Résultats et Discussions: Les Composés Chalcogénures Dopés

IV.5.2. Les composés $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$ et $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$

Dans le **Tableau IV.5**, nous récapitulons les constants élastiques, le module de cisailent G , le rapport de B/G , le module de Young E , le coefficient de Poisson ν , et le paramètre d'anisotropie A , des composés $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$ et $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$.

D'après ces résultats nous constatons que :

- Le composé $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$ est mécaniquement stable parce que les constants élastiques satisfont aux critères de stabilité, tandis que le composé $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$ qu'est mécaniquement instable.
- Nous remarquons pour les deux composés que les rapport B/G et les coefficients de poisson ν sont nettement inférieurs par rapport aux valeurs critique que ceux indiquent la fragilité des deux matériaux.
- Bien que le facteur d'anisotropie est différent de la valeur ($A=1$) nos matériaux sont classé comme matériaux anisotropie.

Tableau IV.5 : Les constantes d'élastique C_{ij} (C_{11} , C_{12} et C_{44}), le module de cisailent G , le rapport de B/G , le module de Young E , le coefficient de Poisson ν , et le paramètre d'anisotropie A , des composée $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$ et $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$.

Composé	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	E	B/G	A	ν
$\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$	62,45	47,44	58,34	52,44	38,00	91,82	1,38	7,77	0,21
$\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$	28,01	80,57	76,56	63,05	59,04	134,98	1,06	-2,91	0,14

IV.6. Conclusion

Les travaux de recherches présentés dans ce chapitre ont consisté à étudier de nouveaux alliages semi-conducteurs magnétiques dilués par la méthode FP-LAPW implémenté dans le code Wien2k dans le cadre de la DFT. L'objectif essentiel étant de proposer de nouveaux matériaux innovants possédant des propriétés intrinsèques intéressantes les rendant prometteurs dans le domaine de la spintronique.

- Tout d'abord, les propriétés structurales révèlent que les phases magnétiques sont les plus stables que les phases non magnétiques.

IV. Résultats et Discussions: Les Composés Chalcogénures Dopés

- L'étude des propriétés élastique nous a confirmé que les composés $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ et $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$ vérifient les critères de stabilités contrairement aux composés $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$ $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$ qui ne vérifient pas les critères de stabilités.
- Les propriétés électroniques figurent dans les densités d'états et les structures des bandes, nous ont montrées pour le composé $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ le caractère presque demi-métallique. Le composé $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$ présente un caractère demi-métallique.
- Les moments magnétiques proviennent principalement des atomes de transitions.
- Avec des grands moments magnétiques et la robustesse de la demi-métallicité, les composés étudiés semble être des potentiels candidats pour les applications dans l'électronique de spin.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Dans le présent travail de thèse nous avons utilisé la méthode de premier principe des ondes planes augmentées et linéarisées la FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT pour l'étude des structures électroniques des composés chalcogénures Ag_2O et Au_2S ainsi que leurs alliages hypothétiques dopés par les éléments de transition le Chrome et Fer dans le but de prédire de nouveaux matériaux semi-conducteurs ferromagnétiques potentiellement candidats pour les applications spintroniques. Nous avons aussi explorés l'effet des différentes approximations de la fonctionnelles des échanges et corrélations disponible dans le code de calcul Wien2k sur l'allure de la formation des bandes d'énergies afin de choisir la bonne approche pour l'étude de nos nouveaux matériaux DMS.

Les résultats les plus importants sont résumés dans les points suivants:

- ✓ Pour les chalcogénures binaire nous avons obtenus des résultats de l'état d'équilibre qui concorde avec les données disponible dans la littérature. Les propriétés mécaniques des deux composés binaires ont bien révélées leurs stabilités contre toute une déformation élastique.
- ✓ La structure électronique a été améliorée par l'approximation combinée entre la GGA-PBEsol+U et le potentiel modifié de Becke-Johnson établie par Tran-Blaha. Les valeurs théoriques obtenues des gaps d'énergies sont pour la première fois en bon accord avec celles obtenues des mesures expérimentales.
- ✓ Pour la deuxième partie de nos résultats, nous nous sommes intéressés à prédire de nouveaux matériaux DMS à base des chalcogénures étudiées dans la partie une. Nous avons employé l'approximation mBJ-GGA+U pour l'étude des structures électroniques des composés $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$, $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$, $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ et $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$.
- ✓ Au premier lieu nous avons examiné leurs stabilités magnétiques et leurs propriétés de l'état d'équilibre dans les deux phases paramagnétiques et ferromagnétiques. L'analyse de la stabilité magnétique à affirmer que les quatre alliages ternaires sont des matériaux ferromagnétiques.
- ✓ Les structures électroniques pour les deux directions de spins up et down ont été obtenues et ils ont indiqué que les composés $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ et $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$ sont presque des demi-métaux ferromagnétiques avec une faible polarisation en spin tandis que pour les composés $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{S}_2$ et $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$ sont des demi-métaux ferromagnétiques avec une

polarisation en spin 100%. La demi métallicité dans les composés $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ et $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$ provienne de l'hybridation entre p -O et d -(Fe/Cr).

- ✓ Les moments magnétiques totales et atomiques ont été calculés pour les quatre composés dont nous avons remarqué des grandes valeurs confirmons le caractère ferromagnétique de nos composés, ainsi que ces valeurs proviennent principalement des atomes métaux de transitions. Les deux composés $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ et $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$ présentent des valeurs entier confirmons aussi leurs demi métallicité.
- ✓ En fin de cette thèse nous avons calculé les propriétés élastiques de nos composés hypothétiques afin d'observé leurs stabilités mécaniques. Nos résultats d'élasticités ont révélé que l'incorporation du Fe dans les chalcogénures binaires conduit à des composés instables mécaniquement par contre le dopage des chalcogénures par le chrome en résulte par des alliages stable contre toute déformation élastique.

ABSTRACT

The first objective of this thesis was to study the effect of different exchange-correlation functionals such as GGA-PBEsol, GGA+U, the Tran-Blaha modified Becke-Johnson approach combined with GGA+U (mBJ-GGA-PBEsol+U) on the electronic structures of Ag_2O and Au_2S chalcogenide compounds. The second objective was to investigate the above compounds doped by Fe and Cr for the first time to predict new diluted magnetic semiconductors DMS materials. All our calculations were done within first-principles methods in the framework of the DFT-theory. The results, structural, elastic, and electronic properties of the no-doped binary compounds were obtained and compared with the available data. The electronic structures revealed that Ag_2O and Au_2S are a direct semiconductor with a band gap of 1.22 and 2.27 eV, respectively. These values agree well with the experimental values for the first time. The stability, magneto-electronic and elastic properties of $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$, $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$, $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$, and $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$ were calculated and discussed in detail. The results have shown that $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ and $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$ are half-metallic ferromagnetic HMF materials, while $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ and $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$ are near HMF materials.

KEYWORDS: Chalcogenide; TM-doped compounds; HMF compounds; First-principle calculations.

RÉSUMÉ

Le premier objectif de cette thèse est d'étudier l'effet des différentes approximations des fonctionnelles d'échanges et corrélations tels que la GGA-PBEsol, GGA+U, l'approche de Tran-Blaha du potentiel modifiée de Becke-Johnson combiné avec la GGA+U (mBJ-GGA-PBEsol+U) sur les structures électroniques des composés chalcogénures Ag_2O and Au_2S . Le second objectif est de faire une enquête pour la première fois sur les composés précédents dopés par le Fe et Cr dans le but de prédire de nouveaux matériaux semi-conducteurs magnétiques dilués DMS. Tous nos calculs ont été faits par les méthodes de premier principes dans la base de la théorie de la DFT. Les résultats des propriétés structurales, élastiques et électroniques pour les composés binaires non dopés ont été obtenus et comparés avec les données existantes. Les structures électroniques ont révélés que les Ag_2O and Au_2S sont des semi-conducteurs à gap direct avec un gap d'énergies égal à 1.22 et 2.27 eV, respectivement. Ces valeurs sont en bonne accord pour la première fois avec celles obtenues expérimentalement. La stabilité, les propriétés magnéto-électroniques et élastiques des composés $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$, $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$, $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$, et $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$ ont été calculées et discutés en détails. Les résultats ont montrés que les composés $\text{Au}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ et $\text{Au}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$ sont des matériaux ferromagnétiques demi-métalliques (HMF), tandis que les composés $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ et $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}_2$ sont des matériaux ferromagnétiques presque demi-métalliques (N-HMF).

LES MOTS-CLÉS : Chalcogénures; Composés dopé par les métaux de transitions; Composés HMF; Les calculs de premier principes.
