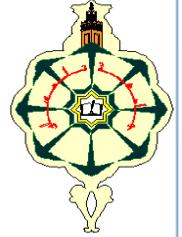


*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*



**Université Abou - Bekr Belkaïd - Tlemcen**  
**Faculté des Sciences**  
**Département de Physique**



**MEMOIRE**

**Présenté en vue de l'obtention du diplôme de**

**MAGISTER**

**Option : Physique Electronique et Modélisation**

Par

**M<sup>me</sup> TIDJEDIT née GHAZAL Wafa**

Sur le thème :

***Propriétés structurales, électroniques, magnéto-optiques  
et stabilité structurale des semi-métaux magnétiques***

**Soutenu le 2011**

**Devant le jury composé de :**

M <sup>f</sup> A. E. MERAD	Maître de Conférences (U. de Tlemcen)	Rapporteur
M <sup>f</sup> L. MECHERNENE	Professeur (U. de Tlemcen)	Président
M <sup>f</sup> S. BEKHECHI	Maître de Conférences (U. de Tlemcen)	Examineur
M <sup>f</sup> B. LASRI	Maître de Conférences (U. de Saïda)	Examineur

**Année Universitaire : 2011 – 2012**

## Dédicace

*Je dédie ce modeste travail :*

- *À mon meilleur exemple ma mère Fatiha.*
- *À la mémoire de mon père Mckhtar.*
- *À ma petite Yusra Ghizlane.*
- *À mon cher époux Mohamed.*
- *À mes frères Fouzi et Redouane.*
- *À mon oncle Boumediene.*
- *À Sabah et sa mère Meriem et toute la famille Sidjeditte.*
- *À mes amies Meriem et Fatima.*

*Wafa*

## Remerciements

Avec l'aide de Dieu tout puissant, j'ai pu accomplir ce modeste travail qui a été réalisé au sein de l'équipe de Physique de l'Etat Solide (PES) du laboratoire de Physique Théorique (LPT), dirigé par le docteur A E MERAD.

Il m'est très difficile d'exprimer en ces quelques lignes toute ma gratitude et reconnaissance à Monsieur A. E. MERAD, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen, qui a dirigé ce travail, de m'avoir encadré et proposé un sujet aussi passionnant et intéressant. Sa disponibilité permanente et son aide m'ont été d'un soutien dont je lui suis particulièrement reconnaissant. Sa compétence et ses conseils m'ont été d'un grand secours.

Je tiens vivement à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur M. B. KANOUN, Maître de conférences et chercheur à l'université de Namur (Belgique) pour m'avoir guidé tout au long de ce travail.

Je remercie aussi Monsieur T. BENOUAZ, professeur à l'université de Tlemcen et Directeur du Laboratoire d'électronique et modélisation, de m'avoir accepté au sein de son laboratoire.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur L. MECHERNENE, Professeur à l'Université de Tlemcen pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur S. BEKHECHI, Maître de conférences à l'Université de Tlemcen, qui a accepté d'examiner ce travail, je le remercie vivement.

Monsieur B. LASRI, Maître de conférences à l'Université de Saïda a bien voulu examiner ce travail, qu'il trouve ici l'expression de mes vifs remerciements.

Je tiens vivement à exprimer mes remerciements à Madame BOUAYED née KANOUN Nawel, doctorante et membre de l'équipe PES pour l'aide précieuse qu'elle n'a cessé de m'apporter tout le long de ce travail à travers ses conseils et son soutien.

Je tiens à adresser tous mes remerciements à ma famille, mes collègues et amis ainsi qu'à tous les membres du Laboratoire d'électronique et modélisation.

## SOMMAIRE

<b>Introduction</b> .....	1
Objectif et plan du mémoire .....	2
Références.....	3
<b>Chapitre I : Les semi-métaux magnétiques</b>	
Introduction.....	5
I. 1- Magnéto-résistance.....	5
I. 2- Electronique de spin .....	7
I. 3- Semi-métallicité .....	8
I. 4- Semi-métaux dans le tableau périodique.....	9
I. 5- Matériaux semi- métalliques .....	10
I. 5- a) Composés semi-métalliques à base du chrome exemple : CrAs.....	10
I. 5- b) Situation expérimentale des composés semi-métalliques à base du chrome CrAs et CrSb .....	11
Références.....	13
<b>Chapitre II : La méthode ab-initio utilisée (FP-LAPW)</b>	
Introduction.....	15
II. 1- Approximation de Born-Oppenheimer .....	15
II. 2- Approximation des électrons libres (Hartree).....	16
II. 3- Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	18
II. 4- Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	24
II. 4- a) Méthode APW .....	25
II. 4- b) Principe de la méthode FP- LAPW .....	28
II. 4- c) Rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ) .....	30
II. 4- d) Développement en orbitales locales .....	30
II. 4- d. 1 Méthode LAPW+LO .....	31
II. 4- d. 2 Méthode APW+lo .....	31
II. 5- Concept de la méthode FP- LAPW .....	33
Références.....	34
<b>Chapitre III : Etude des semi-métaux magnétiques à base de chrome de type CrX (X=P, As, Sb et Bi)</b>	
III. 1- Détails de calcul et description de la structure des composés.....	37
III. 1- a) Méthode de calcul.....	37
III. 1- b) Description de la structure.....	38
III. 2- Propriétés structurales.....	39
III. 2- a) Structure Zinc-blende .....	39
III. 2- b) Structure NaCl.....	43
III. 2- c) Stabilité du système .....	47
III.3- Propriétés électroniques.....	50
III. 3- a) Densités d'états dans la phase Zinc-Blende .....	50
III. 3- b) Structures de bandes.....	55

III. 4- c) Densités d'états électroniques dans la phase NaCl .....	61
III. 4- d) Structure de bande dans la phase NaCl .....	66
III. 4- e) Moment magnétique totales et locale dans les phases : Zinc- Blende et NaCl .....	70
IV- Propriétés magnéto-optiques :73	
IV- 1 Définition des effets Kerr magnéto-optiques .....	73
IV- 2 Description phénoménologique des effets Kerr magnéto-optiques .....	75
Références .....	81
<b>Conclusion générale</b> .....	82

## Liste des figures

<b>Figure I. 1.</b> Magnéto-résistance géante dans une structure à base de multicouches d'alliage cobalt-fer avec du cuivre.....	6
<b>Figure I. 2.</b> Représentation schématique de la densité d'états pour un semi-métal avec l'égard de métaux normaux et semi-conducteurs.....	9
<b>Figure I. 3.</b> Tableau périodique des éléments.....	10
<b>Figure II. 1.</b> Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	24
<b>Figure II. 2</b> Potentiel «Muffin-Tin».....	25
<b>Figure III. 1.</b> Structures cristallines des composés CrP, CrAs, CrSb et CrBi dans la phase Zinc-Blende.....	38
<b>Figure III. 2.</b> Structures cristallines des composés CrP, CrAs, CrSb et CrBi dans la phase NaCl.....	39
<b>Figure III. 3.</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés CrP, CrAs, CrSb et CrBi dans la phase Zinc-Blende pour les deux cas: spin non polarisé et spin polarisé.....	41
<b>Figure III. 4.</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés CrP, CrAs, CrSb et CrBi dans la phase NaCl, dans les deux cas: spin polarisé et spin non polarisé.....	45
<b>Figure III. 5.</b> Paramètre de maille en fonction du nombre atomique Z de P, As, Sb et Bi constituant les composés magnétiques CrP, CrAs, CrSb et CrBi dans les phases Zinc-Blende et NaCl.....	47
<b>Figure III. 6.</b> Energie totale en fonction du volume de composé CrP pour les structures Zinc-Blende et NaC.....	48
<b>Figure III. 7.</b> Energie totale en fonction du volume de composé CrAs pour les structures Zinc-Blende et NaCl.....	48
<b>Figure III. 8.</b> Energie totale en fonction du volume de composé CrSb pour les structures Zinc-Blende et NaCl.....	49
<b>Figure III. 9.</b> Energie totale en fonction du volume de composé CrBi pour les structures Zinc-Blende et NaCl de CrBi.....	49
<b>Figure III. 10.</b> Densité d'états électroniques de CrP dans la phase Zinc-Blende	51

<b>Figure III. 11.</b> Densité d'état électronique de CrAs dans la phase Zin-Blende.....	52
<b>Figure III. 12.</b> Densité d'état électronique de CrSb dans la phase Zin-Blende.....	53
<b>Figure III. 13.</b> Densité d'état électronique de CrBi dans la phase Zinc-Blende.....	54
<b>Figure III. 14.</b> Structure de bandes de CrP dans la phase Zinc-Blende.....	56
<b>Figure III. 15.</b> Structure de bandes de CrAs dans la phase Zinc-Blende.....	57
<b>Figure III. 16.</b> Structure de bandes de CrSb dans la phase Zinc-Blende.....	58
Structure de bandes de CrBi dans la phase Zinc-Blende.....	59
<b>Figure III. 18.</b> Description schématique de l'hybridation de type <i>pd</i> d'un composé semi-métallique CrAs.....	60
<b>Figure III. 19.</b> Densité d'état électronique de CrP dans la phase NaCl.....	62
<b>Figure III. 20.</b> Densité d'état électronique de CrAs dans la phase NaCl.....	63
<b>Figure III. 21.</b> Densité d'état électronique de CrSb dans la phase NaCl.....	64
<b>Figure III. 22.</b> Densité d'état électronique de CrBi dans la phase NaCl.....	65
<b>Figure III. 23.</b> Structure de bandes de CrP dans la phase NaCl.....	66
<b>Figure III. 24.</b> Structure de bandes de CrAs dans la phase NaCl.....	67
<b>Figure III. 25.</b> Structure de bandes de CrSb dans la phase NaCl.....	68
<b>Figure III. 26.</b> Structure de bandes de CrBi dans la phase NaCl.....	69
<b>Figure III. 27.</b> Variation du moment magnétique total en fonction des composés magnétique dans les phases Zinc-Blende et NaCl.....	72
<b>Figure IV.28.</b> Les trois configurations de base des effets Kerr magnéto-optiques. .....	74
<b>Figure IV. 29.</b> Représentation de l'état de polarisation de l'onde réfléchie.....	75
<b>Figure IV. 30.</b> Conductivité optique $\sigma_{xx}$ et $\sigma_{zz}$ de CrP spin haut et spin bas dans la phase Zinc-Blende.....	79
<b>Figure IV. 31.</b> Conductivité optique $\sigma_{xx}$ et $\sigma_{zz}$ de CrAs spin bas et spin haut dans la phase Zinc-Blende.....	79
<b>Figure IV. 32.</b> Conductivité optique $\sigma_{xx}$ et $\sigma_{zz}$ de CrSb spin bas et spin haut dans la phase Zinc-Blende.....	80
<b>Figure IV. 33.</b> Conductivité optique $\sigma_{xx}$ et $\sigma_{zz}$ de CrBi spin bas et spin haut dans la phase Zinc-Blende.....	80

## Liste des tableaux

<b>Tableau III. 1</b> : Les paramètres de maille $a$ (en Å) des composés CrP, CrAs, CrSb et CrBi dans la phase Zinc-Blende.....	42
<b>Tableau III. 2</b> : Le module de compression B (GPa) et sa dérivée première B' des composés CrP, CrAs, CrSb, et CrBi obtenus dans le cas de spin polarisé dans la phase Zinc-Blende.....	43
<b>Tableau III. 3</b> : Le paramètre de maille $a$ (Å) des composés CrP, CrAs, CrSb et CrBi dans la phase NaCl dans le cas de (SNP) et (SP).....	46
<b>Tableau III. 4</b> : Le module de compression B (GPa), et sa dérivée première du module de compression B' des composés CrP, CrAs, CrSb, et CrBi obtenus dans le cas de spin polarisé dans la phase NaCl.....	46
<b>Tableau III. 5</b> : Valeurs des énergies des bandes interdites dans la phase Zinc-Blende calculées avec l'approximation GGA-PBE dans le cas de spin polarisé.....	55
<b>Tableau III. 6</b> : Les moments magnétiques totaux et locaux des composés CrX (X=P, X=As, X=Sb, X=Bi) pour la phase Zinc-Blende. Toutes les valeurs sont en magnéton de bohr ( $\mu_B$ ) .....	71
<b>Tableau III. 7</b> : Les moments magnétiques totaux et locaux des composés CrX (X=P, X=As, X=Sb, X=Bi) pour la phase NaCl.....	72
<b>Tableau VI. 8</b> : Valeurs des intensités du pic dans la phase Zinc-Blende des composés CrP, CrAs, CrSb et CrBi.....	78

## Introduction

Depuis l'apparition du premier transistor en 1954, la microélectronique s'est révélée comme un bouleversement technologique majeur de la fin du vingtième siècle. L'amélioration des performances des puces des ordinateurs a pu se réaliser grâce à une diminution accrue des tailles de composants qui sont à l'heure actuelle de l'ordre de quelques distances atomiques. A cette échelle, des obstacles physiques fondamentaux apparaissent et il est nécessaire de prendre en compte la nature quantique des électrons. Parmi les alternatives intéressantes se trouve la spintronique qui utilise non seulement la charge mais le spin des électrons pour coder l'information. La découverte de la magnétorésistance géante en 1988 par Albert Fert et P. Grunberg (Prix Nobel 2007) a suscité au sein de la communauté scientifique un très vif intérêt pour la spintronique. Elle promet en effet des performances encore non égalées en matière d'intégrabilité, de temps de commutation et de consommation. La manipulation simultanée du spin et de la charge des électrons requiert des matériaux innovants en vue de réaliser de nouveaux composants pouvant répondre aux contraintes de performance et de miniaturisation [1]. Parmi ces matériaux les semi-métaux ferromagnétiques qui ont attiré l'attention pour leurs applications potentielles en spintronique. Ils ont un gap énergétique dans une direction de spin au niveau de Fermi et un caractère métallique pour l'autre direction de spin. Ceci résulte de la polarisation de spin des électrons de conduction. Ils présentent de ce fait de bons candidats pour être utilisés comme des injecteurs de spin pour les MRAM (Magnetic Random Access Memories) et d'autres dispositifs spintroniques [2].

Dernièrement, il a été possible de faire la croissance du composé binaire CrAs dans la phase zinc blende sur le substrat GaAs. Ce composé a été retrouvé comme étant semi-métallique, expérimentalement et par des calculs puissants [3]. Il a également le grand avantage d'une haute température de Curie  $T_C$ , autour de 400 K [4].

## Objectifs et plan du mémoire

Ce mémoire aura pour objectif principal de comprendre et de se familiariser avec l'outil théorique et d'investir les systèmes proposés. En premier lieu, nous devons commencer par maîtriser et comprendre les méthodes théoriques basées sur les concepts de la mécanique quantique. Ayant maîtrisé les fondements de ces théories, nous étudierons et déterminerons les propriétés physiques des composés semi-métalliques magnétiques à base du chrome des différentes phases cristallines.

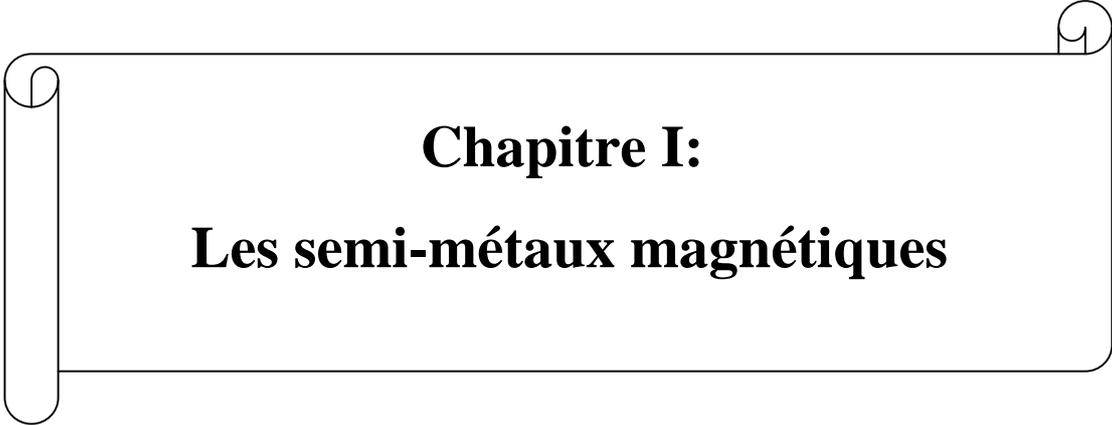
Dans ce mémoire nous allons étudier les propriétés structurales, électroniques, magnéto-optique et stabilité structurale des composés binaires semi-métalliques magnétiques à base du chrome de type CrX (X=P, As, Sb et Bi).

Ce mémoire est organisé comme suite :

- le premier chapitre donne des généralités sur la spintronique, la magnétorésistance, la semi-métallicité et quelques matériaux semi-métalliques à base du chrome avec leurs premiers résultats expérimentaux.
- Dans le second chapitre nous décrirons les méthodes de calcul utilisées dans notre travail, à savoir la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW).
- Dans le troisième chapitre nous citerons les étapes de notre travail et les résultats de nos calculs.
- En dernier lieu, une conclusion résume l'essentiel des points abordés et liste les résultats les plus intéressants, tout en proposant des voies d'explorations futures.

## Références

- [1] [http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/36/49/48/PDF/These\\_Chanier.Pdf](http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/36/49/48/PDF/These_Chanier.Pdf) “Propriétés magnétiques et structure électronique des semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI”. Aout 2008, Université de Provence.
- [2] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger: *Science* 294, 1488 (2001).
- [3] H. Akinaga, T. Manago, and M. Shirai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, L1118 (2000).
- [4] M. Mizuguchi, H. Akinaga, T. Manago, K. Ono, M. Oshima, and M. Shirai, *J. Magn. Magn. Mater.* 239, 269 (2002).



**Chapitre I:**  
**Les semi-métaux magnétiques**

## Introduction

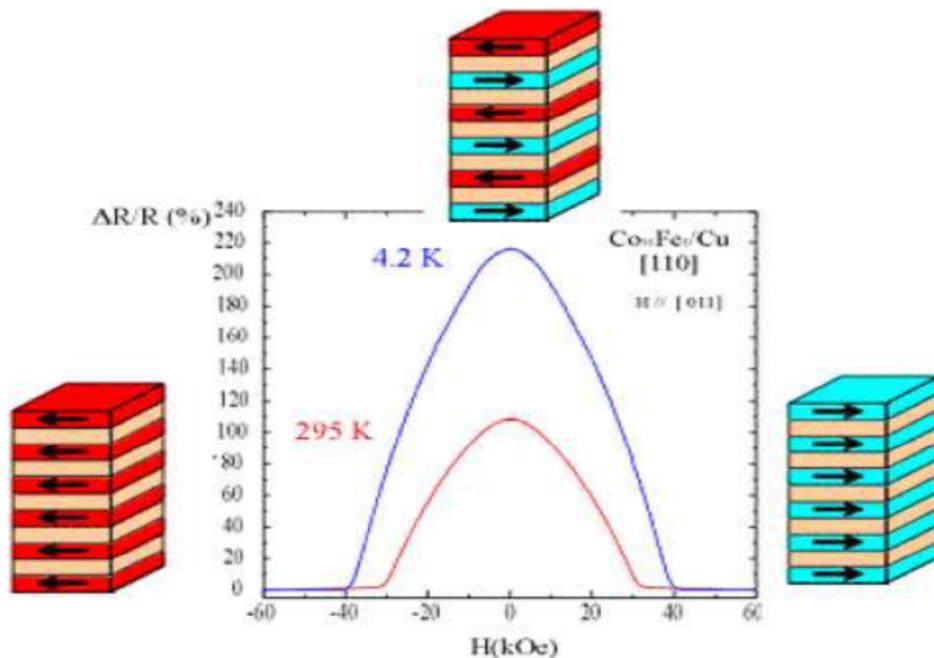
Avec la naissance de la mécanique quantique dans les années 1920, les physiciens ont pu montrer théoriquement et expérimentalement que l'électron se comporte comme un minuscule aimant : il possède ce que l'on appelle un « moment magnétique » ou « spin » que l'on représente traditionnellement à l'aide d'une flèche indiquant l'orientation de ce champ magnétique. Au cours des années 1970 Albert Fert avait étudié la manière dont les électrons se déplacent, diffusent, dans une couche aimantée en fonction de l'orientation de leur propre « aimantation » ou spin [1]. Il avait montré que la résistance que rencontre un électron qui traverse une couche aimantée dépend de l'orientation de son spin par rapport à celle de l'aimantation de la couche. On peut ranger en deux moitiés les électrons d'un courant électronique traversant une couche aimantée : ceux dont le spin est dans le même sens que l'aimantation de la couche ou « spin parallèle », et ceux dont l'aimantation est en sens opposé ou « spin antiparallèle ». On observe ainsi deux courants électriques indépendants qui traversent la couche magnétique. Dans la pratique, quelle que soit l'orientation de la couche, statistiquement, 50 % des spins électroniques sont « bien » orientés et ces électrons passent, 50 % sont « mal » orientés et sont bloqués. Ainsi, une fine couche magnétique placée sur le trajet d'un courant d'électrons « filtre » les spins : elle laisse passer principalement un seul type de porteur, par exemple ceux dont le spin est parallèle à son aimantation, et bloque majoritairement les autres. Autrement dit, on peut « polariser en spin » un courant en interposant sur son passage une fine couche magnétique

### I. 1- Magnétorésistance

Le premier effet caractéristique de la spintronique a été la magnétorésistance géante (GMR pour Giant Magneto-Resistance). Elle a été découverte en 1988 à Orsay par l'équipe d'Albert Fert [2]. Dans des structures alternant un métal magnétique et un métal non magnétique, un changement de résistance important est observé lorsque, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle. La figure. I montre la variation de la résistance dans une telle structure entre les deux

cas extrêmes d'alignement. Des structures plus complexes ont ensuite été développées pour augmenter la sensibilité de l'élément magnétorésistif. Il s'agit de ce qu'on appelle des vannes de spin.

La magnétorésistance géante est l'outil adéquat pour détecter des champs magnétiques de très faible amplitude. L'application principale a été développée dans les années 90. Elle concerne les têtes de lecture pour disques durs où un petit élément magnétorésistif détecte la variation de champ magnétique généré par les transitions entre bits de données dans un support d'information et transcrit l'information sous la forme de pulses électriques images du changement de résistance. Aujourd'hui, la totalité de la production mondiale des têtes de lecture/ écriture pour disques durs est constituée de têtes magnétorésistives de type vannes de spin.



**Figure I. 1.** Magnétorésistance géante dans une structure à base de multicouches d'alliage cobalt-fer avec du cuivre.

Un autre effet de magnétorésistance similaire à la GMR a été observé dans des jonctions tunnel métal / isolant/ métal, dans lesquelles les deux électrodes métalliques sont magnétiques, d'où le nom de magnétorésistance tunnel (TMR pour Tunnel Magneto-Resistance) [3]. Une variation importante de la résistance de la jonction est

observée lorsque les directions relatives des aimantations des couches ferromagnétiques varient.

La forte variation de magnétorésistance à température ambiante, trois fois supérieure à la magnétorésistance géante, permet d'utiliser ces structures comme cellules de stockage dans des mémoires non volatiles à accès aléatoire. Dans ces mémoires, appelées MRAM (Magnetic Random Access Memories), l'information n'est plus stockée sous la forme d'une charge dans une capacité, comme c'est le cas des mémoires semi-conductrices de type DRAM ou Flash, mais sous la forme d'une direction d'aimantation dans la jonction tunnel magnétique.

Paradoxalement, en parallèle avec l'expansion vertigineuse des composants (spin)- électroniques, les mécanismes physiques en jeu sont encore mal compris. Bien que le comportement « macroscopique » des la GMR et de la TMR soit identique, le mécanisme physique à l'origine de chacun est différent. Il apparaît que la magnétorésistance tunnel dépend principalement de l'asymétrie de spin, mais également de la structure électronique de l'isolant et du caractère des liaisons électroniques à l'interface métal / isolant. Un autre enjeu important émerge alors qui concerne la recherche de matériaux ferromagnétiques semi-métalliques, dans lesquels un seul type de spin est présent, et donc une asymétrie de spin de 100%.

## **I.2- Electronique de spin**

La GMR a permis la réalisation de ce que l'on pourrait appeler une « vanne de spin » commandée par champ magnétique. En effet, il suffit d'employer deux couches magnétiques astucieusement choisies : l'une, appelée « couche dure », insensible, « n'obéissant pas » à un champ magnétique externe ; l'autre, appelée « couche douce », « obéissant », au contraire et voyant son aimantation tourner en fonction de l'intensité du champ magnétique extérieur. Ainsi, en fonction de son orientation, un champ magnétique externe va imposer au système une configuration parallèle ou antiparallèle : l'alignement relatif des deux filtres à spin et donc la valeur de la résistance électrique

sont alors directement sensibles à l'intensité du champ externe. Un tel dispositif devient ainsi un véritable capteur de champ magnétique très sensible.

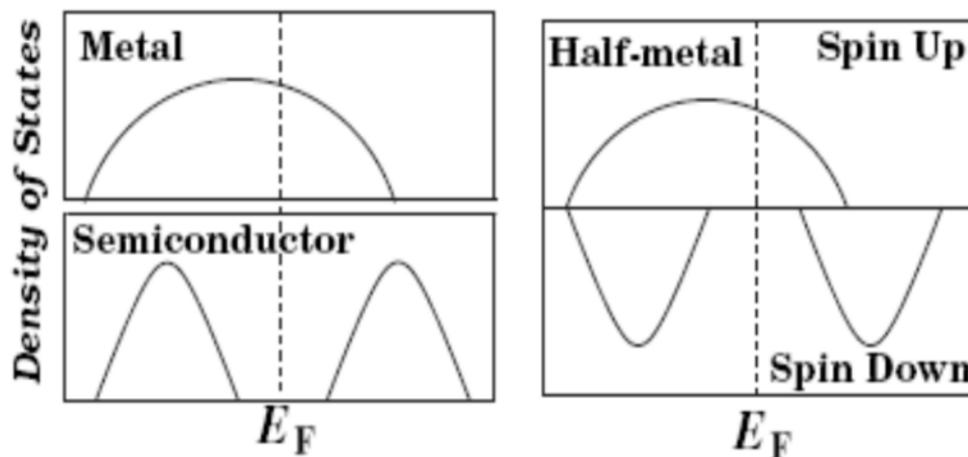
Ce genre de capteur est employé dans les têtes de lecture des ordinateurs pour lire les bits magnétiques enregistrés sur les disques durs. Chaque année plus de 600 millions de têtes de lecture GMR sont fabriquées par l'industrie informatique. Dans la mesure où ses capteurs sont très petits, la densité des bits magnétiques peut être très élevée. Cela a justement conduit depuis une dizaine d'années à une augmentation très importante de la capacité des disques durs. Il s'agit d'une des applications de cette nouvelle branche de l'électronique que l'on appelle pour des raisons évidentes l'électronique de spin ou spintronique [1].

### **I. 3- Semi-métallicité**

Le terme "métal" possède deux sens plutôt distincts. Tout d'abord il désigne les métaux purs et leurs alliages, ils ont une apparence lustrée et comportement mécanique assez rigide mais surtout très malléable et ductile. Les métaux sont de très bons conducteurs d'électricité et de chaleur et ne sont pas transparents à la lumière. Les éléments métalliques du tableau périodique ont un petit nombre d'électrons de valence (moins de 4 en général) qui sont faiblement liés à leur atome. La plus grande partie des propriétés des métaux est attribuée à leurs électrons.

D'un autre côté, ce terme désigne un état de la matière, en l'occurrence l'état métallique, dans lequel elle conduit le courant électrique et la chaleur et possède des propriétés mécaniques particulières. De la matière qui contient des éléments métalliques n'est pas toujours dans un état métallique ; des exemples étant les oxydes, les carbures ou les nitrures. Ainsi, attester qu'un matériau est "métallique" revient à examiner sa structure de bandes énergétiques qui indiquerait l'absence d'un gap énergétique et la possibilité qu'auront les électrons d'être promus dans la bande de conduction lors de l'application d'un champ électrique.

De même, l'état semi-métallique est défini par rapport à une structure particulière des bandes énergétiques. Plus exactement, il s'agit d'un état de la matière où la conduction s'opère uniquement pour une partie des électrons de valence, les électrons de spin majoritaire ou spin up. Autrement dit, la structure de bandes énergétiques d'un matériau semi-métallique présente une asymétrie entre les états de spin up et de spin down avec un gap ou un pseudo gap énergétique au niveau de Fermi. Ceci donne lieu à des polarisations des électrons de conduction au niveau de Fermi qui peuvent atteindre les 100% [4].



**Figure I. 2.** Représentation schématique de la densité d'états pour un semi-métal avec l'égard de métaux normaux et semi-conducteurs [5].

La polarisation  $P$  de spin à  $E_F$  est exprimée en termes de densité d'états de spin haut et de spin bas,  $n_{\uparrow}(E_F)$  et  $n_{\downarrow}(E_F)$  par la relation [6]:

$$P = \frac{n_{\uparrow}(E_F) - n_{\downarrow}(E_F)}{n_{\uparrow}(E_F) + n_{\downarrow}(E_F)} \quad (\text{I. 1})$$

#### I. 4- Semi-métaux (les métalloïdes) dans le tableau périodique

Dans la portion de droite du tableau périodique, se trouvent, de chaque côté d'une ligne en escalier, les métalloïdes. Parmi les métalloïdes, on retrouve le bore (B), le carbone (C), le silicium (Si), le germanium (Ge), l'arsenic (As) le sélénium (Se),

l'antimoine (Sb), le tellure (Te), le bismuth (Bi) et le polonium (Po). Tous ces éléments, appelés parfois semi-conducteurs, ont une conductibilité électrique intermédiaire située entre celle des métaux (ou conducteurs) et celle des non-métaux (ou isolants). Les semi métaux sont : Des conducteurs modérés de la chaleur et de l'électricité, Leur résistance électrique est inversement proportionnelle à l'augmentation de la température, Cassants et Leurs halogénures et hydrures sont volatils et leurs points de fusion sont bas [7].

I												III						VIII	
1	2											3	4	5	6	7	8	9	10
H	He											B	C	N	O	F	Ne		
3	4											13	14	15	16	17	18		
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
11	12	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36		
Na	Mg	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
19	20	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54		
K	Ca	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
37	38	* 72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86			
Rb	Sr	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
55	56	** 104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118			
Cs	Ba	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Uuu	Uub	Uuq	Uuh	Uue	Uufl	Uuql	Uuo			
87	88																		
Fr	Ra																		
		* 6	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71		
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		** 7	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103		
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

**Légende:**  
 métaux  
 métalloïdes  
 non-métaux

Figure. I. 3. Tableau périodique des éléments.

## I. 5- Matériaux semi-métalliques

### I. 5- a) Composés semi-métalliques à base du chrome exemple : CrAs

Pour un semi-métal ferromagnétique idéal,  $P = 1$  ; cependant, un certain nombre de facteurs peuvent réduire  $P$  à des valeurs plus basses: les défauts et le désordre, le couplage spin-orbite, la température, l'état d'interface et de surface dans le gap, etc...Indépendamment d'une valeur de polarisation aussi proche à l'unité, les semi-métaux doivent avoir également d'autres propriétés afin d'être fonctionnels: un point de curie  $T_C$  et une compatibilité élevés avec des semi-conducteurs sont parmi les points clés pour des applications de spintronique.

En 2000, Akinaga et collaborateurs [8] ont rapporté la croissance de quelques couches du composé CrAs dans la phase zinc-blende (zb) métastable pour la première fois ; ceci a été réalisé par l'épitaxie par jets moléculaires sur un substrat de GaAs (la structure d'état fondamental de composé CrAs est la structure de MnP [9]). Dans la phase de Zinc-Blende, on a rapporté que le composé CrAs est ferromagnétique, avec un point de curie supérieure à 400 K. Dans la même publication, les calculs de premier-principes de composé CrAs dans la phase Zinc-Blende ont montré que le matériau était un semi-métallique ferromagnétique; le moment par unité de formule est  $3 \mu_B$ , en accord avec le résultat expérimental.

Ces résultats lancent une forte activité, parce que plusieurs mérites ont été combinés : La propriété semi-métallique, la croissance cohérente sur un semi-conducteur, et la température de curie plus haute que la température ambiante. L'activité était prolongée au delà du composé CrAs dans la phase Zinc-Blende, entourant une variété de composés tétraédriques liés à un métal de transition (TM) avec des atomes *sp* des groupes IV, V et VI du tableau périodique.

### **I. 5- b) Situation expérimentale des composés semi-métalliques à base du chrome : CrAs et CrSb**

Expérimentalement, le composé CrAs dans la structure zinc-blende était premièrement élaboré par Akinaga et al [8], en utilisant l'épitaxie par jets moléculaires (MBE) sur un substrat de GaAs. La phase de zinc-blende pourrait être stabilisée seulement pour des couches minces de composé CrAs; pour des échantillons au-dessus d'une épaisseur critique de 3 nm, le modèle de grande énergie de la diffraction d'électron de réflexion (RHEED) a indiqué une phase différente inconnue; de telles petites épaisseurs sont typiques dans toutes les expériences impliquant les pnictides de la phase Zinc-Blende (composés comprenant des atomes de groupe-V) ou les chalcogenides (composés comprenant des atomes de groupe-VI). La magnétisation mesurée de saturation à la basse température a correspond à  $3\mu_B$  par unité de formule, en bon accord aux calculs d'ab-initio qui prédit aussi une structure de bande semi-

métallique. La température de curie précise n'a pas été rapportée, mais il s'est avéré qu'elle est supérieure à 400 K, suggérant l'applicabilité à la température ambiante.

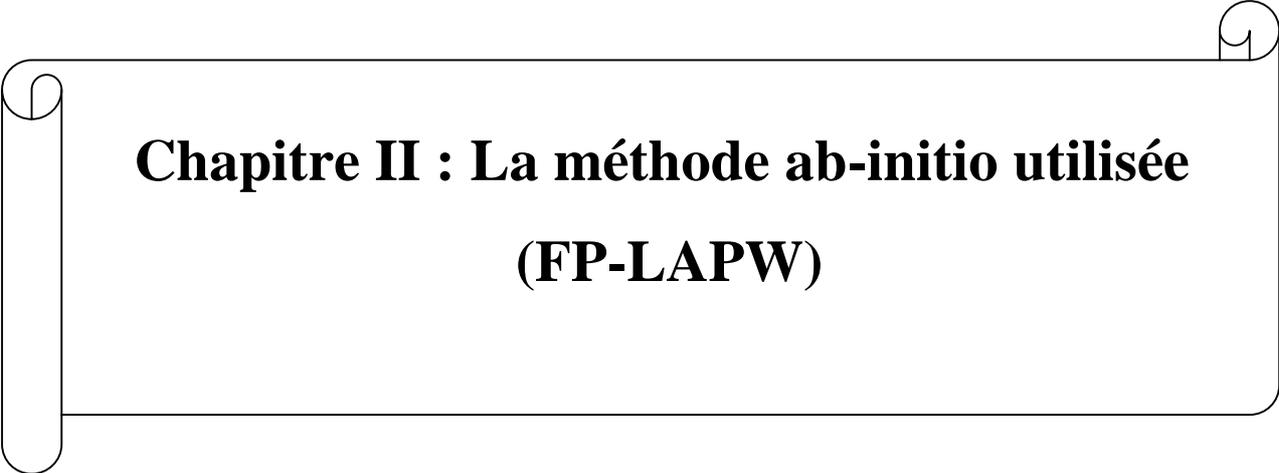
Watanabe et al [9] ont été étudiées La morphologie de surface et les caractéristiques magnétiques des films de CrAs dans la phase zinc-blende sous différentes conditions de croissance.

Le composé CrSb a été également élaboré par la technique MBE en films ultra-minces de quelques monocouches dans la structure de zinc-blende [10, 11]. Dans le travail d'Oshima et al. [10], les substrats GaAs, GaSb, et (Al,Ga)Sb ont été utilisés. La structure a été examinée par HRTEM et RHEED. Les échantillons étaient ferromagnétiques avec un moment magnétique par unité de formule rapportée pour être entre le 3 et 5  $\mu_B$  (la prédiction théorique est 3  $\mu_B$  [12, 13, 14]) et la température de curie excédant certainement de 400 K.

Deng et al [11] on montré comment le substrat peut être utilisé pour la croissance des films du composé CrSb légèrement plus épais. Tandis que l'épaisseur maximale sur le GaAs s'avérait 1 nm (3 ML), (le substrat de (In,Ga)As fournit un plus grand paramètre de maille qui peut être accordé en changeant la composition de l'In à la faveur de la croissance du composé CrSb dans la phase Zinc-Blende zb-CrSb.

**Références**

- [1] C: \ Documents and Settings \ pc \ Bureau \ mémoire chapitre1 \ Le prix Nobel de physique 2007 la magnétorésistance géante - Dossiers - Science\_ gouv\_ fr. mht.
- [2] Le magazine d'information de l'université Paris-Sud, janvier - février numéro 69 (2008).
- [3] M. Jullière, Phys. Lett. A 54, 225 (1975).
- [4] Chimie générale. M CQURRIE. ROCK. Edition revue traduction de la 3ème édition américaine par Paul Depaver, révision scientifique de Céline. G. Jung.
- [5] I. Galanakis and P. H. Dederichs: Half-Metallicity and Slater-Pauling Behavior in the Ferromagnetic Heusler Alloys, Lect. Notes Phys. 676, 1–39 (2005).
- [6] <http://www2.fsg.ulaval.ca/opus/scphys4/resumes/15a.shtml>.
- [7] Groot. R. A, Miller F M, van Engen P. G and Buschow. K. H. J, Phys. Rev. Lett. 50 2024 (1983).
- [8] Akinaga. H, Manago T, and Shirai. M. J. Appl. Phys. 39 L1118 Japan (2000).
- [9] Watanabe H, Kazama N, Yamaguchi Y, Ohashi M 1969 J. Appl. Phys. 40 1128; Boller H and Kallel A 1971 Solid State Commun. 9 1699.
- [10] Oshima M, Ono K, Mizuguchi M, Yamada M, Okabayashi J, Fujimori A, Akinaga .H, and Shirai M Int. J. Mod. Phys. B 16 1681 (2002).
- [11] Deng. J. J, Zhao. J. H, Bi. J. F, Niu Z C, Yang F. H, Wu X G, and Zheng .H. Z. J. Appl. Phys.99 093902 (2006).
- [12] Shirai M, Ogawa T, Kitagawa I, and Suzuki N. J. Magn. Magn. Mater. 177-181 1383 (1998).
- [13] Liu. B. G. Phys. Rev. B 67,172411 (2003).
- [14] Galanakis .I and Mavropoulos P. Phys. Rev. B 67 104417 (2003).



**Chapitre II : La méthode ab-initio utilisée  
(FP-LAPW)**

## Introduction

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H \Psi = E \Psi \quad (\text{II. 1})$$

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{total} = T_n + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} + T_e \quad (\text{II. 2})$$

$T_n$  est l'énergie cinétique des noyaux

$V_{n-n}$  l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux

$V_{n-e}$  l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons

$V_{e-e}$  l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et  $T_e$  l'énergie cinétique des électrons.

La solution de l'équation (II. 1) avec  $H_{total}$  conduit à la résolution d'un problème à N corps.

### II. 1- Approximation de Born-Oppenheimer

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [1], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en

compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_n$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_{total} = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II. 3})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement  $T_n$  et  $V_{n-n}$  pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

## II. 2- Approximation des électrons libres (Hartree)

L'approximation de Hartree [2] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\psi_{approchée} = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad (\text{II. 4})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale  $V_{e-e}$  du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree- Fock » [3] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{II. 5})$$

Le calcul variationnelle montre que chaque fonction d'onde  $\psi_i(r)$  doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne  $\langle H \rangle$ , être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule.

$$\left[ -\nabla^2 + w(r) + U_i(r) \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (\text{II. 6})$$

Le premier terme potentiel  $W(r)$  de cette équation est issu directement du hamiltonien  $H$ . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme potentiel de l'équation (II. 6),  $U_i(r)$ , appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron  $i$  par tous les autres électrons  $j \neq i$ , chacun étant dans son état  $\Psi_j$

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(r')}{|r - r'|} d^3 r' \quad (\text{II. 7})$$

avec, pour densité électronique au point  $r'$

$$\rho_i(r') = \sum_{j \neq i} |\psi_j(r')|^2 \quad (\text{II. 8})$$

Il existe  $N$  équations de la forme (II. 6) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels  $U(r)$ . Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

On distingue essentiellement trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [4-6], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [6,7] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [8] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [9-11] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [12] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin-tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

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

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [13]. L'hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe  $V_{ext}$  est donné par :

$$H = T + U + V = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_J \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{ext}(r_i) \quad (\text{II. 9})$$

où T est l'énergie cinétique, U la répulsion coulombienne électron-électron et V l'interaction avec le potentiel extérieur.

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que le potentiel extérieur est rigoureusement représenté par une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité électronique  $\rho(r)$ , donc la fonctionnelle de l'énergie s'exprime en fonction de  $\rho(r)$ .

$$\begin{aligned}\langle \Phi | H | \Phi \rangle &= F[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \\ F[\rho] &= \langle \Phi | T + U | \Phi \rangle\end{aligned}\quad (\text{II. 10})$$

Soit, en tenant compte de l'approximation de Hartree

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{2\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + G[\rho] \quad (\text{II. 11})$$

$G[\rho]$  est une fonctionnelle qu'on définira par la suite. Elle représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique  $F[\rho]$  et  $G[\rho]$  sont valables quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn montrent que la densité vraie de l'état fondamental est la densité qui minimise  $F[\rho]$ . Par conséquent, si la fonctionnelle universelle  $F[\rho] = \langle \Phi | T + U | \Phi \rangle$  est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser ce principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de  $F[\rho]$ .

Il est utile de noter que ce théorème s'applique également en l'absence d'interaction entre les électrons.

$$H_s = T + V = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \sum_i^N V_s(r_i) \quad (\text{II. 12})$$

Donc, l'équation de Schrödinger est :

$$\left[ -\nabla^2 + V_s(r) \right] \psi_j(K, r) = E_j \psi_j(K, r) \quad (\text{II. 13})$$

Où la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{jK}^{occ} |\psi_j(K, r)|^2 \quad (\text{II. 14})$$

Kohn et Sham [14] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé la propriété variationnelle pour obtenir une description de la détermination de l'énergie de l'état fondamental et de la densité donnant la fonctionnelle  $E_{XC}[\rho]$ . Par suite,  $G[\rho]$  est de la forme :

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (\text{II. 15})$$

où  $T_s$  est l'énergie cinétique d'une particule libre et  $E_{XC}[\rho]$  une fonctionnelle de l'échange et de la corrélation.

$$\langle \phi_s | T | \phi_s \rangle = \sum_{jK}^{occ} \int \psi_j^*(K, r) (-\nabla^2) \psi_j(K, r) dr \quad (\text{II. 16})$$

Nous avons ainsi isolé deux termes : Le terme de Hartree dans l'équation (II.11) et celui de l'énergie cinétique dans l'équation (II. 15), qui, tous les deux jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont vraisemblablement les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des particules libres ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans la fonctionnelle de l'énergie  $E_{XC}[\rho]$ .

L'approximation de la densité locale (LDA) consiste à écrire

$$E_{XC}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}(\rho(r)) dr \quad (\text{II. 17})$$

ce qui est exact si les densités varient lentement. Le terme d'échange et de corrélation  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  est approché par une fonction locale de la densité qui reproduit habituellement l'énergie connue du gaz électronique dont la distribution est supposée uniforme.

L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de Zunger et Freeman [15], ainsi que ceux de Moruzzi et al. [16]. Il existe à présent d'excellents ouvrages sur le sujet (Lundqvist et March [17], Callaway et March [18], Dreizler et Provincia [19], Parr et Yang [20]).

La fonctionnelle de l'énergie s'écrit désormais sous la forme :

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = \langle \phi_s | T | \phi_s \rangle + \int \left\{ \frac{1}{2} \int \frac{2\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext}(r) + \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \right\} \rho(r) dr \quad (\text{II. 18})$$

La recherche de la valeur minimale de la densité conduit aux équations de Kohn-Sham (KS).

$$\left\{ -\nabla^2 + \int \frac{2\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext}(r) + V_{xc}(\rho(r)) \right\} \Psi_j(K, r) = E_j(K) \Psi_j(K, r) \quad (\text{II. 19})$$

Où  $V_{xc}(\rho(r))$  est le potentiel pour l'échange et la corrélation

$$V_{xc}(\rho(r)) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} = \mu_{xc}(\rho(r)) \quad (\text{II. 20})$$

L'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho]$  est écrite avec l'approximation de la densité locale (LDA) sous la forme :

$$E_{xc}[\rho] = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (\text{II. 21})$$

et où  $\mu_{XC}$  est la partie d'échange et de corrélation du potentiel chimique dans un gaz d'électrons libres de densité  $\rho(r)$ . Les estimations les plus utilisées de  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  et  $\mu_{XC}$  ont été données par Hedin et Lundqvist [21].

L'interaction répulsive entre les électrons du métal crée autour de chacun d'eux un trou de corrélation dans la distribution de charge électronique. L'électron et son trou forment une quasi-particule indépendante qui peut être traitée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il existe plusieurs approximations de cette théorie, qui traitent l'effet de corrélation et d'échange entre les électrons par un potentiel local  $V_{ex}(\rho(r))$  dépendant de la densité de charge électronique totale au point considéré. Les potentiels utilisés par Slater [22], Gaspar [23] et Kohn et Sham [14] ont donné naissance à ce qu'on appelle l'approximation  $X_\alpha$

$$V_{ex}(\rho(r)) = \frac{3}{2} \alpha \left[ -2 \left( \frac{3}{\pi} \rho(r)^{1/3} \right) \right] \quad (\text{II. 22})$$

où  $\alpha$  est une constante ajustable, qui vaut 1 pour le potentiel de Slater et  $2/3$  pour le potentiel de Kohn-Sham. Pour la plupart des métaux, les valeurs de  $\alpha$  donnant des résultats compatibles avec les mesures expérimentales sont comprises dans l'intervalle  $[2/3, 1]$ . Plus récemment, à partir de l'étude du gaz d'électrons en interaction, Hedin et Lundqvist [21] ont obtenu un potentiel d'échange et de corrélation où  $3\alpha/2$  est remplacé par une fonction  $\beta$  de la densité  $\rho(r)$  sans paramètre ajustable :

$$V_{ex}(\rho(r)) = \beta(r_s) \left[ -2 \left( \frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \right] \quad (\text{II. 23})$$

$$\text{avec } \frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho(r)}$$

$$\text{et } \beta(r_s) = 1 + BX \text{Log} \left( 1 + \frac{1}{X} \right)$$

où

$$X = \frac{r_s}{A}, A = 21, C = 0.045, B = \frac{\Pi AC}{2} \sqrt[3]{\frac{4}{9\Pi}} = 0.7734$$

Ce potentiel a été par la suite étendu au cas des métaux magnétiques par von Barth et Hedin [24] puis par Moruzzi [16].

Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [28]. Dans cette approximation, une expression similaire à l'équation (II. 21) est utilisée, mais avec  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  remplacé par une fonction locale de la densité et de la grandeur de son gradient,  $\varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|)$ .

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d^3r f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) \quad (\text{II. 24})$$

Les orbitales de KS sont décrites par :

$$\Psi_j(k, r) = \sum C_{ji} \phi_i(K, r) \quad (\text{II. 25})$$

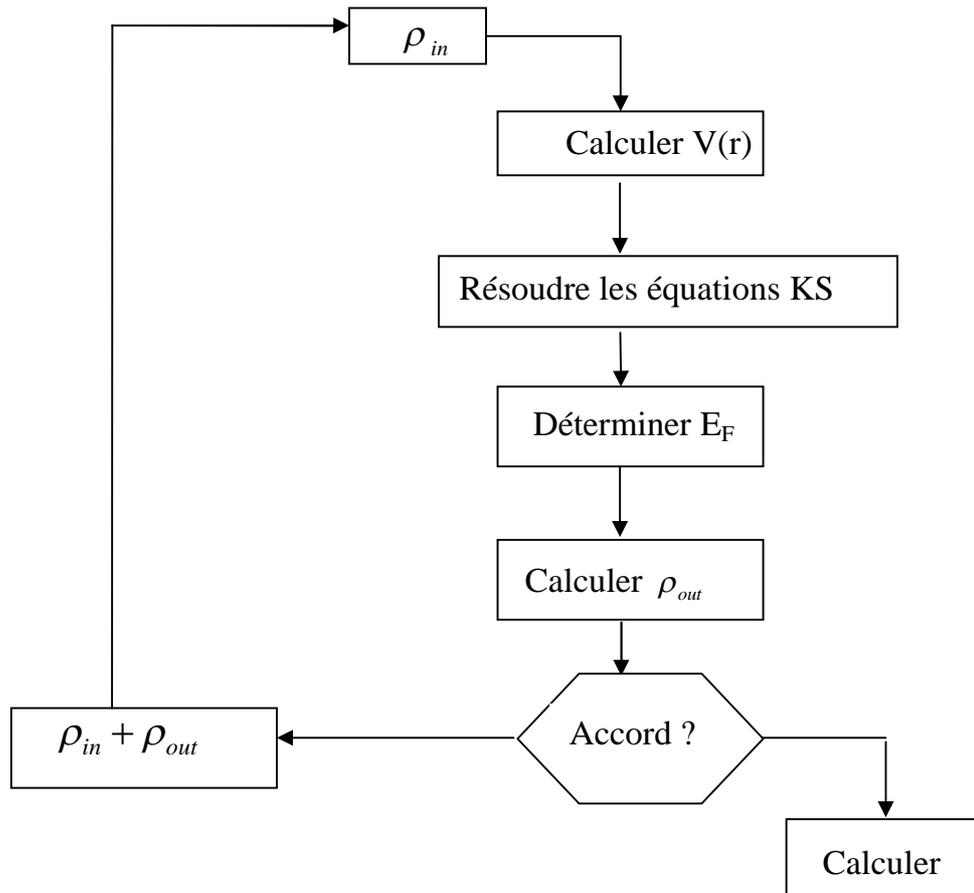
où  $\phi_i(K, r)$  sont les fonctions de base et les  $C_{ji}$  les coefficients du développement.

La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (II. 1). On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :  $(H - \varepsilon_i S) = 0$  ( $H$  représente la matrice hamiltonienne et  $S$  la matrice de recouvrement). Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II. 14).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II. 26})$$

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



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

## II. 4- Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [12], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [8] [29] (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [30]).

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « *muffin-tin* » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

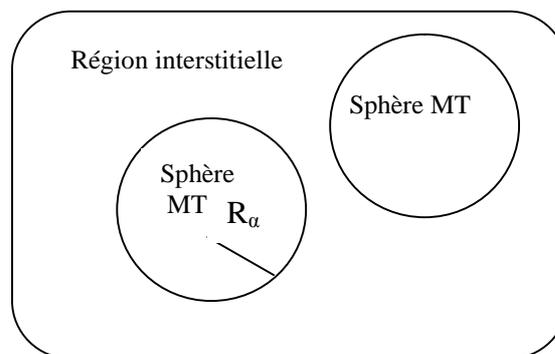
$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II. 27})$$

ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « full-potential LAPW ».

Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

#### II. 4- a) Méthode APW

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [8]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_\alpha$ . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II. 2).



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

Alors la fonction d'onde  $\phi(r)$  est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 27})$$

où  $R_\alpha$  représente le rayon de la sphère MT,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ .

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II. 28})$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II. 28) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [12] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II. 29})$$

où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II. 29) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux

fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est une valeur propre.

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

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

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|k+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(k+G) \quad (\text{II. 30})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ . En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.30). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_\alpha(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [31] et par Andersen [12]. La

modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

#### II. 4- b) Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)$   $Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW (II.28) et la fonction  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II. 31})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[ A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 32})$$

où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que

les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II. 33})$$

Ou  $O((E - E_l)^2)$  représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW.

Takeda et Kubler [32] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs (N-1) dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour N=2 et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , tandis que pour N>2 les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [33] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

#### II. 4- c) Rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ )

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

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

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

#### II. 4- d) Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [12]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales  $4f$  [34,35] et les métaux de transition [36,37]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

### II. 4- d. 1 Méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. *Singh* [33] a donné ces orbitales, notées « *LO* » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \left[ A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm} U_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 34})$$

où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un  $l$  et un  $m$  donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

### II. 4- d. 2) Méthode APW+lo

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

*Sjösted, Nordström et Singh* [38] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant  $U_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

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

- Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \succ R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \prec R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 35})$$

- Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r \succ R_\alpha \\ \left[ A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r \prec R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 36})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre  $l$ . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les

états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [39].

## II. 5- Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves* : FP-LAPW) [40] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

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

$$V ( r ) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r \succ R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm} ( r ) Y_{lm} ( r ) & r \prec R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 37})$$

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

$$\rho ( r ) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r \succ R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm} ( r ) Y_{lm} ( r ) & r \prec R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 38})$$

**Références**

- [1] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [2] D. R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
- [3] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [4] F. Bloch, *Z. Phys.* 52, 555 (1928).
- [5] N. F. Mott, H. Jones, « *The Theory of Metals and Alloys* », (Oxford University press, London 1936).
- [6] J. C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [7] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940).
- [8] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [9] J. Koringa, *Physical* 13, 392 (1947).
- [10] W. Kohn, N. Rostoker, *Phys. Rev.* 94, 1111 (1954).
- [11] F. S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* 124, 1786 (1961).
- [12] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [13] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [14] W. Kohn L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, B1133 (1965).
- [15] A. Zunger and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 15, 5049 (1977).
- [16] V.L. Moruzzi, J. F. Janak and A. R. Williams, « *Calculated electronic properties of metals* », pergamon, New York (1978).
- [17] S. Lundqvist, and N. H. March, « *Theory of the inhomogenous electron gas* », Plenum, New York, (1983).
- [18] J. Callaway and N. H. March, *Solid State Physics*, 38, 135 (1984).
- [19] R. M. Dreizler and J. Provincia, « *Density functional methods in physics* », Plenum, New York, (1985).
- [20] R. G. Parr and W. Yang, « *Density functional theory of atoms and molecules* », Oxford University Press, New York, (1989).
- [21] L. Hedin and B. I. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, 2064 (1971).
- [22] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951); J. C. Slater, *Phys. Rev.* 165, 655 (1968).
- [23] R. Gaspar, *Acta Phys. Hung.* 3, 263 (1954).
- [24] U. Von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* 5, 1629 (1972).
- [25] C. Langreth and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 21, 5469 (1980).

- [26] C. Langreth and M. J. Mehl, Phys. Rev. B 28, 1809 (1983).
- [27] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).
- [28] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [29] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [30] T. L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [31] D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [32] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [33] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [34] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [35] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [36] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [37] D. J. Singh, and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [38] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [39] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134 (2001).
- [40] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).

**Chapitre III : Etude des semi-métaux  
magnétiques à bas de chrome de type  
CrX (X=P, As, Sb et Bi)**

## I. 1- Détails de calcul et description de la structure des composés

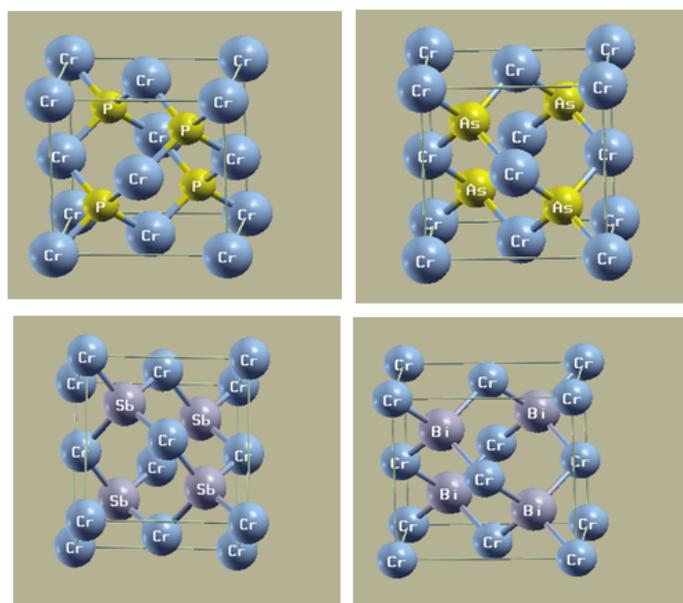
### III. 1- a) Méthode de calcul

Dans notre travail, nous avons étudié des composés magnétiques CrX (X=P, As, Sb et Bi) en utilisant la méthode hybride basées sur les ondes planes augmentées linéarisées en ajoutant des orbitales locales (FP-(L) APW+lo) avec le potentiel total. Cette méthode de premiers principe basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1] est implémentée dans le code Wien2k [2]. Nous avons utilisé l'approximation GGA-PBE tel que développé par (Perdew, Burk et Ernzerhof) [3] pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation. Pour toutes les autres ondes partielles, l'arrangement de LAPW est employé. La résolution des équations de Kohn et Sham est effectuée en deux étapes : l'initialisation et le cycle auto-cohérent. L'initialisation se présente sous une série de programmes qui génèrent des fichiers d'entrée dans le but de définir une densité de départ, qui est utilisée par la suite dans le cycle auto-cohérent pour la détermination du potentiel et ainsi la résolution de l'équation de Schrödinger qui donne les valeurs propres et les fonctions propres. En suite, une nouvelle densité est générée à partir des fonctions propres calculées. Ce cycle est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. En outre, les calculs spin polarisés sont réalisés avec deux différentes densités de spin haut et de spin bas, ce qui implique la résolution de deux séries d'équations de Kohn-Sham d'une particule simple de façon auto-cohérente.

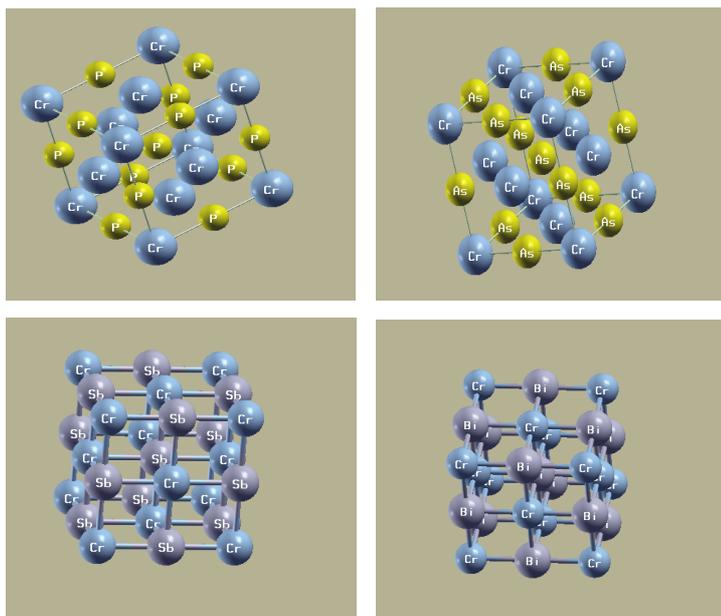
Dans nos calculs, nous avons traité les états Cr : [Ar] 3d<sup>4</sup>4s<sup>2</sup>, P : [Ne] 3s<sup>2</sup>p<sup>3</sup>, As : [Ar] 3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>p<sup>3</sup>, Sb : [Kr] 4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>p<sup>3</sup>, et Bi : [Xe] 4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup>p<sup>3</sup>. Les valeurs des rayons muffin-tin utilisées dans le calcul sont de 1.8, 1.75, 1.9, 2.2 et 2.1 pour les atomes Cr, P, As, Sb, et Bi respectivement. En plus, nous avons considéré le produit  $R_{\min} * K_{\max}$  égale à 7 d'où  $R_{\min}$  représente le plus petit rayon muffin tin et  $K_{\max}$  le cutt-off des ondes planes. Ce produit détermine les fonctions de base ou la taille de la matrice, et le nombre des points « k » utilisés dans l'intégration de la première zone de Brillouin. En fin le nombre de points spéciaux dans la zone de Brillouin opté dans le calcul est de 100 k-points.

### III. 1- b) Description de la structure

Les composés CrP, CrAs, CrSb et CrBi se cristallisent dans la structure cubique Zinc-Blende (ZB) connu par la structure du sulfure de Zinc (ZnS). Cette structure est définie par un système cubique à faces centrées (cfc). Cette structure est composée de trois constantes de réseau de la cellule conventionnelle d'unité a, b, et c avec une symétrie cubique ( $a = b = c$ ). La structure ZB est définie par les positions atomiques de type Zn (0, 0, 0) et S (0.25, 0.25, 0.25), avec un groupe d'espace correspond à 216 - F-43m. La figure III.1 représente les structures cristallines des composés CrP, CrAs, CrSb et CrBi dans la phase Zinc Blende. Ces composés magnétiques peuvent être aussi cristallisés dans la structure NaCl. Cette phase est décrite par un système cubique à faces centrées (F). La structure NaCl est définie par les positions atomiques de Na (0, 0, 0) et Cl (1/2, 1/2, 1/2), ce qui correspond au groupe d'espace Fm-3m. La figure III.2, représente les structures cristallines des composés CrP, CrAs, CrSb et CrBi dans la phase NaCl.



**Figure. III. 1.** Structures cristallines des composés CrP, CrAs, CrSb et CrBi dans la phase Zinc-Blende.



**Figure. III. 2.** Structures cristallines des composés CrP, CrAs, CrSb et CrBi dans la phase NaCl.

## III. 2- Propriétés structurales

### III. 2- a) Structure Zinc-blende

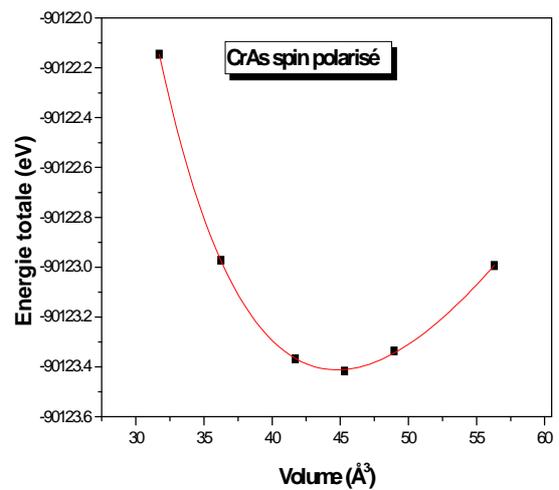
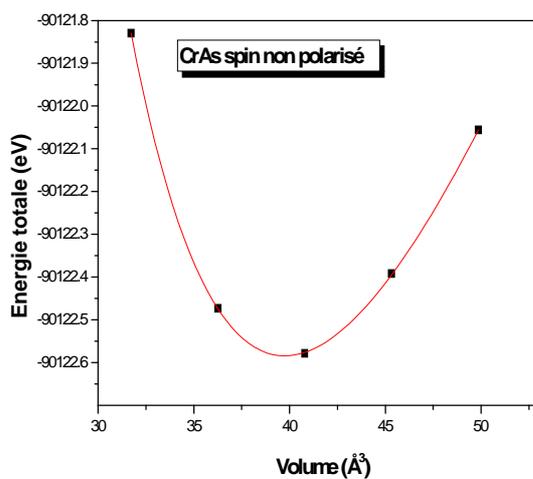
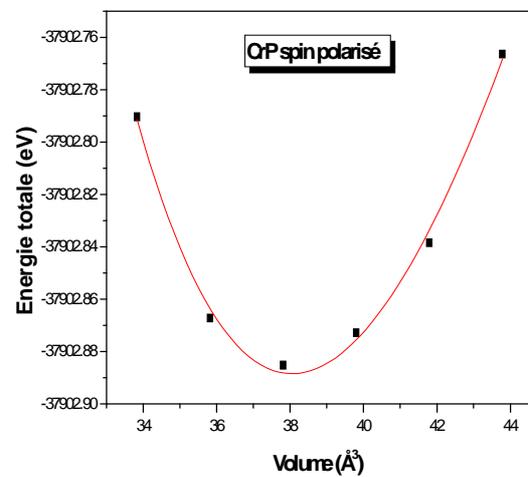
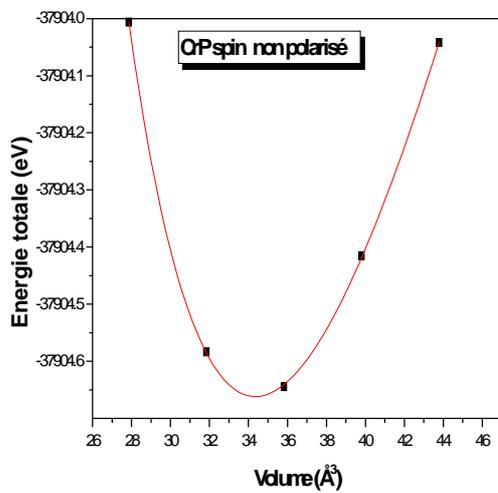
Pour déterminer les propriétés de l'état fondamental, il est impératif de procéder à l'optimisation de la structure du système étudié. La procédure consiste à chercher l'équilibre du système. Une fois l'équilibre atteint, nous pouvons calculer les propriétés structurales.

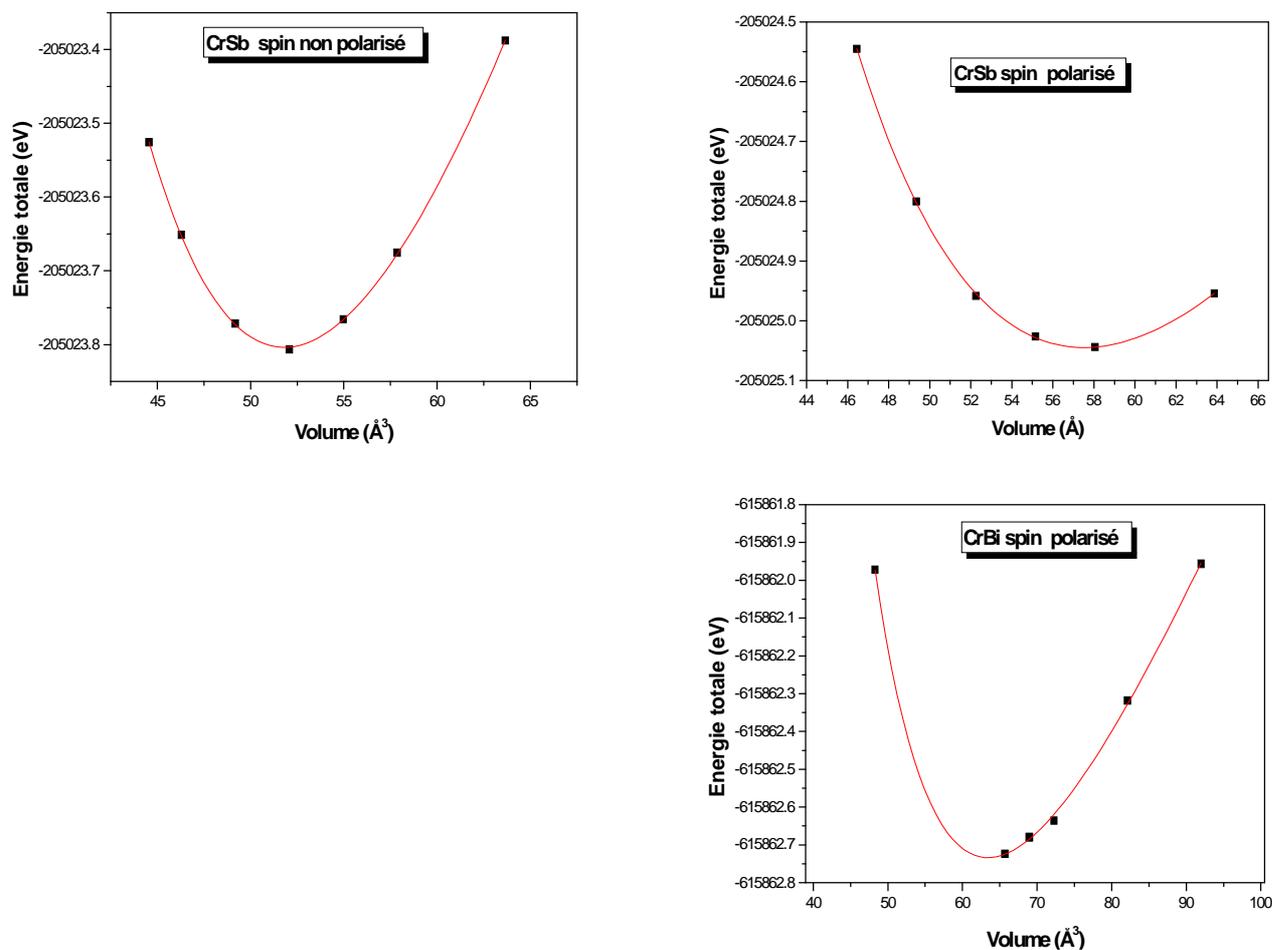
La figure III.3 représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans la phase (ZB) des composés CrP, CrAs, CrSb et CrBi dans les deux états : spin non polarisé et spin polarisé. Par la suite nous avons obtenus le paramètre de maille et le module de compression ainsi que la première dérivée du module de compression en ajustant les points d'énergie totale en fonction du volume à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [4] donnée par :

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

Avec :

$E$  : l'énergie totale,  $E_0$  : l'énergie de l'état fondamental,  $B$  : le module de compression,  $B'$  : la dérivée première du module de compression,  $V$  : le volume de la maille et  $V_0$  : le volume initial de la maille.





**Figure III. 3.** Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés CrP, CrAs, CrSb et CrBi dans la phase Zinc-Blende pour les deux cas: spin non polarisé et spin polarisé.

Les valeurs du paramètre de maille calculé en considérant le système magnétique (spin polarisé (SP)) et non magnétique (spin non polarisé (SNP)) sont regroupées dans le tableau. III. 1, en comparaison avec d'autres calculs théoriques pour les différents systèmes étudiés. D'après le tableau, nous avons constaté que le paramètre de maille calculé avec l'approximation GGA-PBE spin polarisé (SP) est très proche à d'autres calculs théoriques obtenus par la méthode pseudopotentielle (PWPP), la méthode des ondes plane augmentée (LAPW) par rapport à l'approximation GGA-PBE dans le cas de spin non polarisé (SNP).

Pour le composé CrBi qui est hypothétique, nous avons donné une valeur de départ du paramètre du maille (ad hoc) et après l'optimisation nous avons obtenu notre propre paramètre de maille pour le cas de spin polarisé (SP).

Pour le cas de spin non polarisé (SNP) du composé CrBi, cependant, nous avons effectué plusieurs essais d'optimisation sans pouvoir obtenir le paramètre de maille. En effet, toutes les variations de l'énergie totale en fonction de volume ne correspondaient pas à l'équation d'état de Murnaghan. A cet effet, nous pouvons constater que c'est possible que le composé CrBi n'existe pas dans l'état non magnétique (SNP) dans la phase Zinc-Blende. Ceci reste à vérifier expérimentalement puisque le composé n'est pas encore synthétisé selon nos connaissances.

**Tableau III. 1** : Le paramètre de maille  $a$  (en Å) des composés CrP, CrAs, CrSb, CrBi dans la phase Zinc-Blende.

Les composés	$a$ (Å)			
	Notre calcul		Autres calculs	
	(SNP)	(SP)	Méthode LAPW	Méthode PWPP
<b>CrP</b>	5.16	5.34	5.35 <sup>a</sup>	5.42 <sup>a</sup>
<b>CrAs</b>	5.42	5.64	5.67 <sup>a</sup>	5.66 <sup>a</sup>
<b>CrSb</b>	5.92	6.13	6.15 <sup>a</sup>	6.14 <sup>a</sup>
<b>CrBi</b>	-	6.34	-	-

<sup>a</sup> : Référence [5]

Les valeurs du module de compression  $B$  (GPa), et de la dérivée première du module de compression  $B'$  des différents composés étudiés avec le spin polarisé (SP) sont regroupées dans le tableau III. 2.

Jusqu'à maintenant nous n'arrivons pas à trouver des valeurs expérimentales ou des calculs théoriques de modules de compression et sa dérivée première dans la phase Zinc-Blende pour comparer nos calculs.

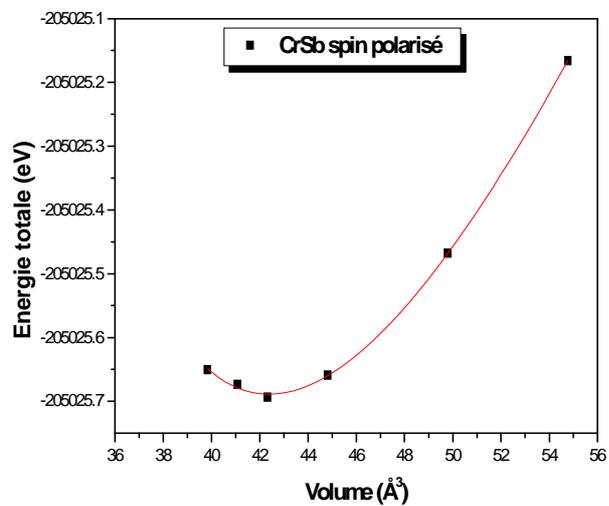
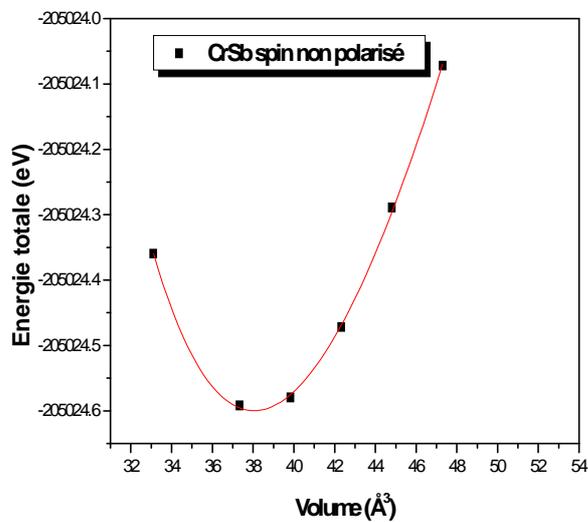
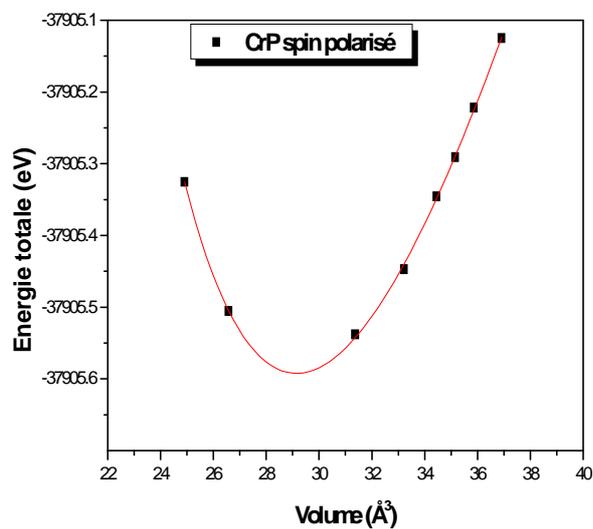
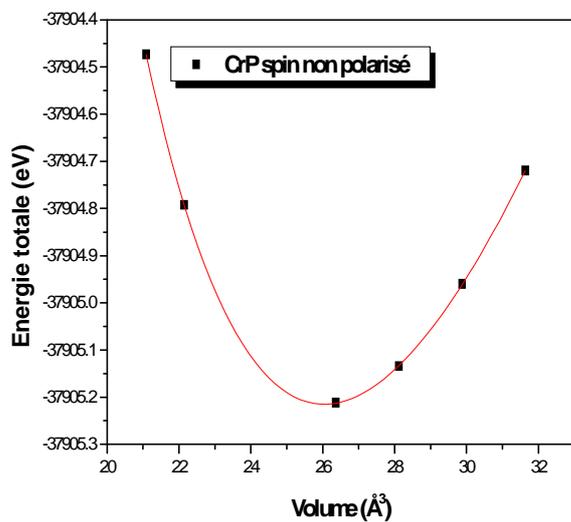
**Tableau III. 2** : Le module de compression  $B$  (GPa) et sa dérivée première  $B'$  des composés CrP, CrAs, CrSb, et CrBi obtenus dans le cas de spin polarisé dans la phase Zinc-Blende.

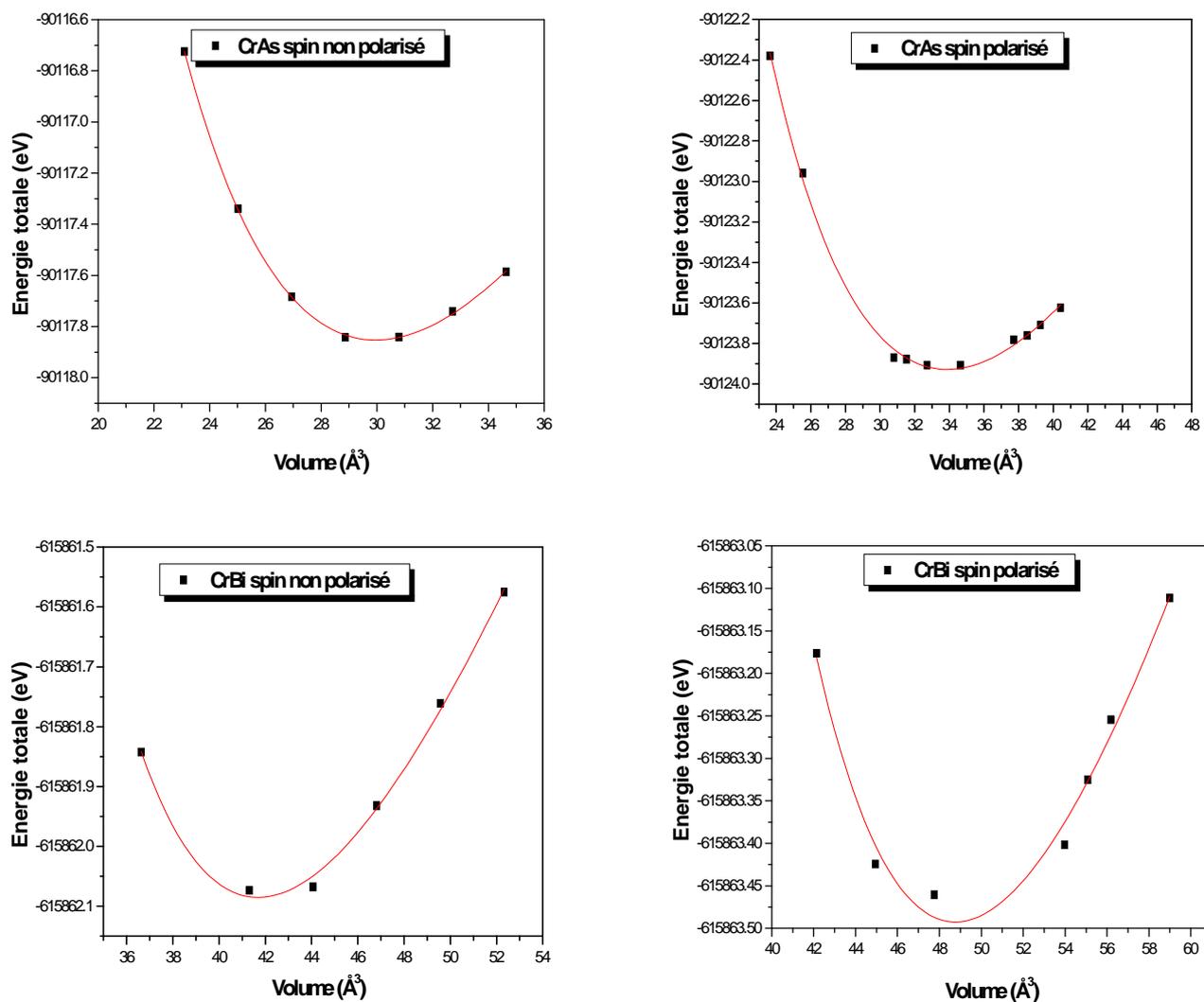
Les composés	$B$ (GPa) (SP)	$B'$ (SP)
<b>CrP</b>	55.1942	3.6518
<b>CrAs</b>	62.9169	3.4284
<b>CrSb</b>	50.1332	4.4798
<b>CrBi</b>	38.0663	4.9216

### III. 2- b) Structure NaCl

Pour cette phase, nous ne disposons ni de données théoriques ni de données expérimentales. Nous allons traiter ces matériaux dans une phase hypothétique (ici nous allons faire de la prédiction). Nous essayons de donner une valeur de départ du paramètre de maille (ad hoc) et après l'optimisation nous allons obtenir nos propres paramètres structuraux.

La figure III. 4. Illustre la variation de l'énergie totale en fonction du volume. Nous avons calculé le paramètre de maille, le module de compression ainsi que sa première dérivée en ajustant les points de l'énergie totale en fonction du volume selon l'équation d'état de Murnaghan donnée par l'équation (III. 1).





**Figure III. 4.** Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés CrP, CrAs, CrSb et CrBi dans la phase NaCl, dans les deux cas: spin polarisé et spin non polarisé.

Les valeurs de paramètre de maille des composés étudiés sont regroupées dans le tableau III.3 dans le cas de spin non polarisé (SNP) et de spin polarisé (SP).

**Tableau III. 3 :** Le paramètre de maille  $a$  (Å) des composés CrP, CrAs, CrSb et CrBi dans la phase NaCl dans le cas de (SNP) et (SP).

Les composées	$a$ (Å) (SNP)	$a$ (Å) (SP)
<b>CrP</b>	4.69	4.89
<b>CrAs</b>	4.93	5.14
<b>CrSb</b>	5.34	5.54
<b>CrBi</b>	5.51	5.80

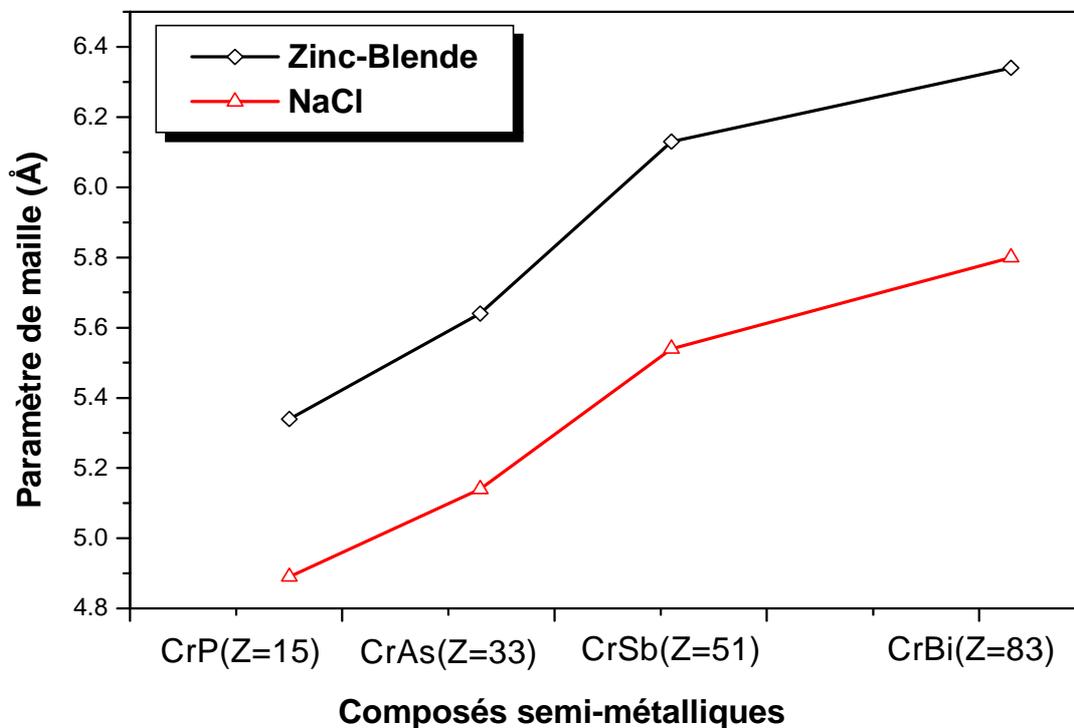
Les valeurs calculées du module de compression sont présentées dans le tableau III. 4.

**Tableau III. 4 :** Le module de compression  $B$  (GPa), et sa dérivée première  $B'$  des composés CrP, CrAs, CrSb, et CrBi obtenus dans le cas de spin polarisé dans la phase NaCl.

Les composés	$B$ (GPa)	$B'$
<b>CrP</b>	106.174	4.016
<b>CrAs</b>	101.008	2.853
<b>CrSb</b>	73.665	4.758
<b>CrBi</b>	82.031	4.986

La figure II. 5 représente la variation du paramètre de maille des composés CrP, CrAs, CrSb et CrBi dans la phase Zinc-Blende et dans la phase NaCl. Nous pouvons voir que sa variation est quasi-linéaire allant de la valeur de 5.34 Å pour le composé CrP vers 6.34 Å pour le composé CrBi (dans la phase Zinc-Blende) et de la valeur de 4.89 Å pour le composé CrP vers 5.80 Å pour le composé CrBi (dans la phase NaCl).

Nous pouvons également remarquer que le paramètre de maille de la phase Zinc-Blende est plus grand que celui de la phase NaCl.

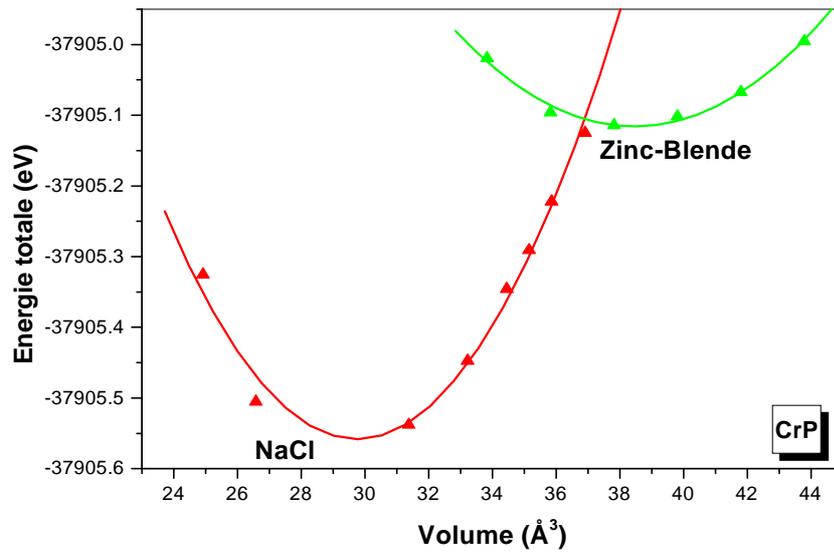


**Figure III. 5.** Paramètre de maille en fonction du nombre atomique Z de P, As, Sb et Bi constituant les composés magnétiques CrP, CrAs, CrSb et CrBi dans les phases Zinc-Blende et NaCl.

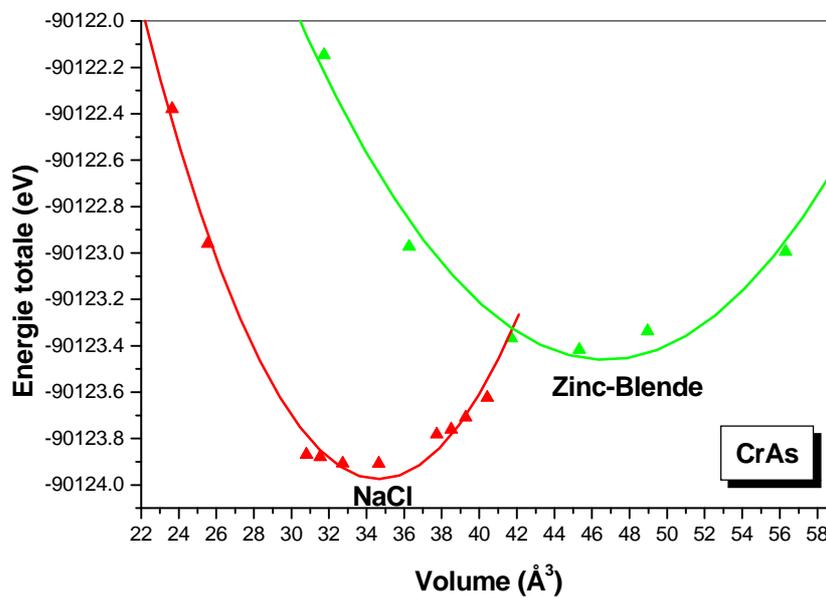
### III. 2- c) Stabilité du système

Les Figures III : (6-9) représentent les variations de l'énergie totale du système en fonction du volume V, et ceci pour les composés CrP, CrAs, CrSb et CrBi dans la phase Zinc-Blende et dans la phase NaCl.

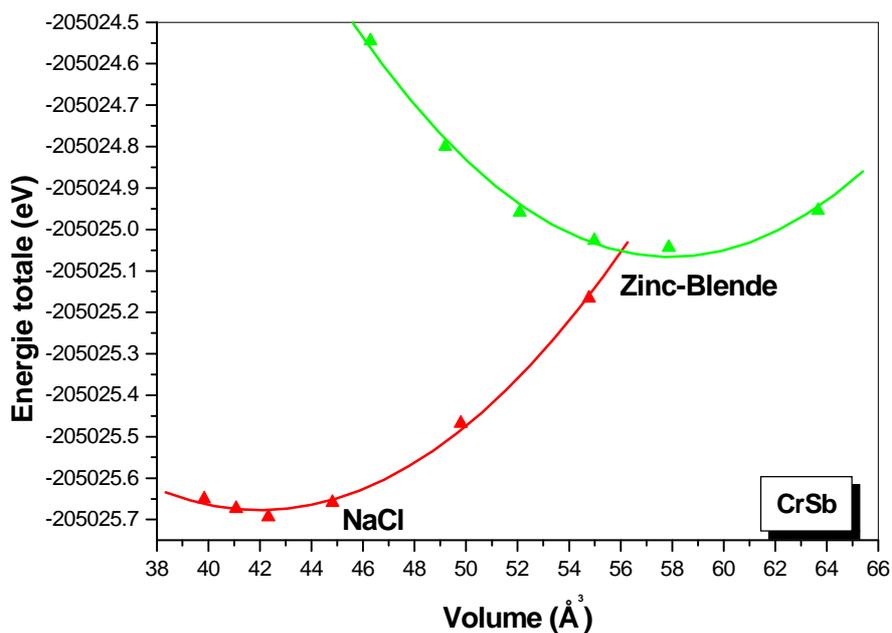
D'après les figures III : (6-9), nous constatons que la structure la plus stable est la structure NaCl vu que l'énergie correspondante est la plus basse.



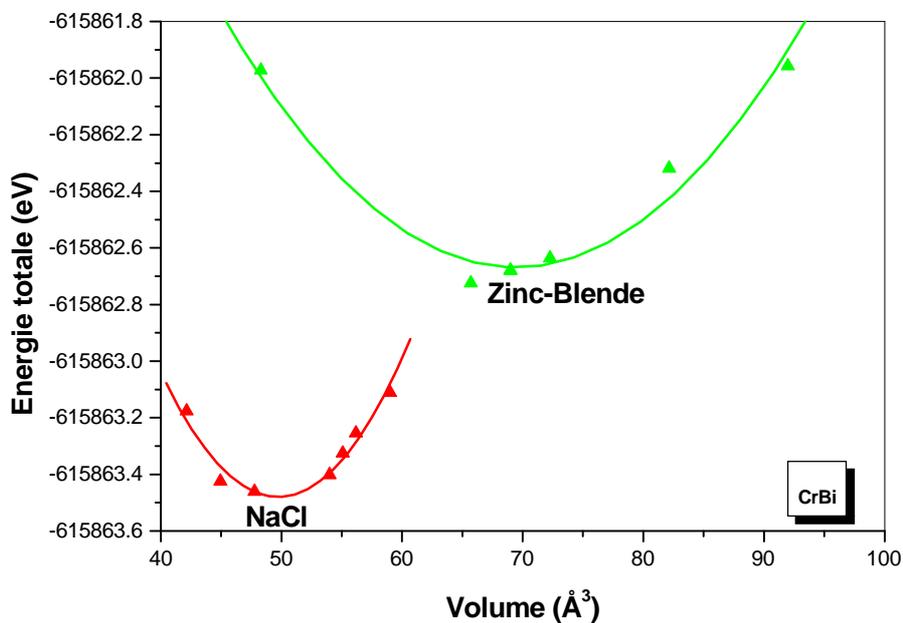
**Figure III. 6.** Energie totale en fonction du volume de composé CrP pour les structures Zinc-Blende et NaCl.



**Figure III. 7.** Energie totale en fonction du volume de composé CrAs pour les structures Zinc-Blende et NaCl.



**Figure III. 8.** Energie totale en fonction du volume de composé CrSb pour les structures Zinc-Blende et NaCl.



**Figure III. 9.** Energie totale en fonction du volume de composé CrBi pour les structures Zinc-Blende et NaCl.

### III. 3- Propriétés électroniques

Pour les systèmes magnétiques, les calculs dans le cas de spin polarisé sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin haut et à spin bas séparément.

#### III. 3- a) Densités d'états dans la phase Zinc-Blende

Après la détermination des paramètres optimisés de l'état fondamental, nous allons étudier le comportement électronique des composés CrP, CrAs, CrSb et CrBi. La densité d'état électronique est l'une des propriétés électroniques les plus importantes qui nous renseignent sur le comportement et le caractère électronique du système.

Nous avons calculé les densités d'états des composés étudiés dans le cas de spin polarisé, en considérant le nombre des points spéciaux k de 2000, et ceci afin d'avoir une meilleure discrétisation de la grille dans la zone de Brillouin.

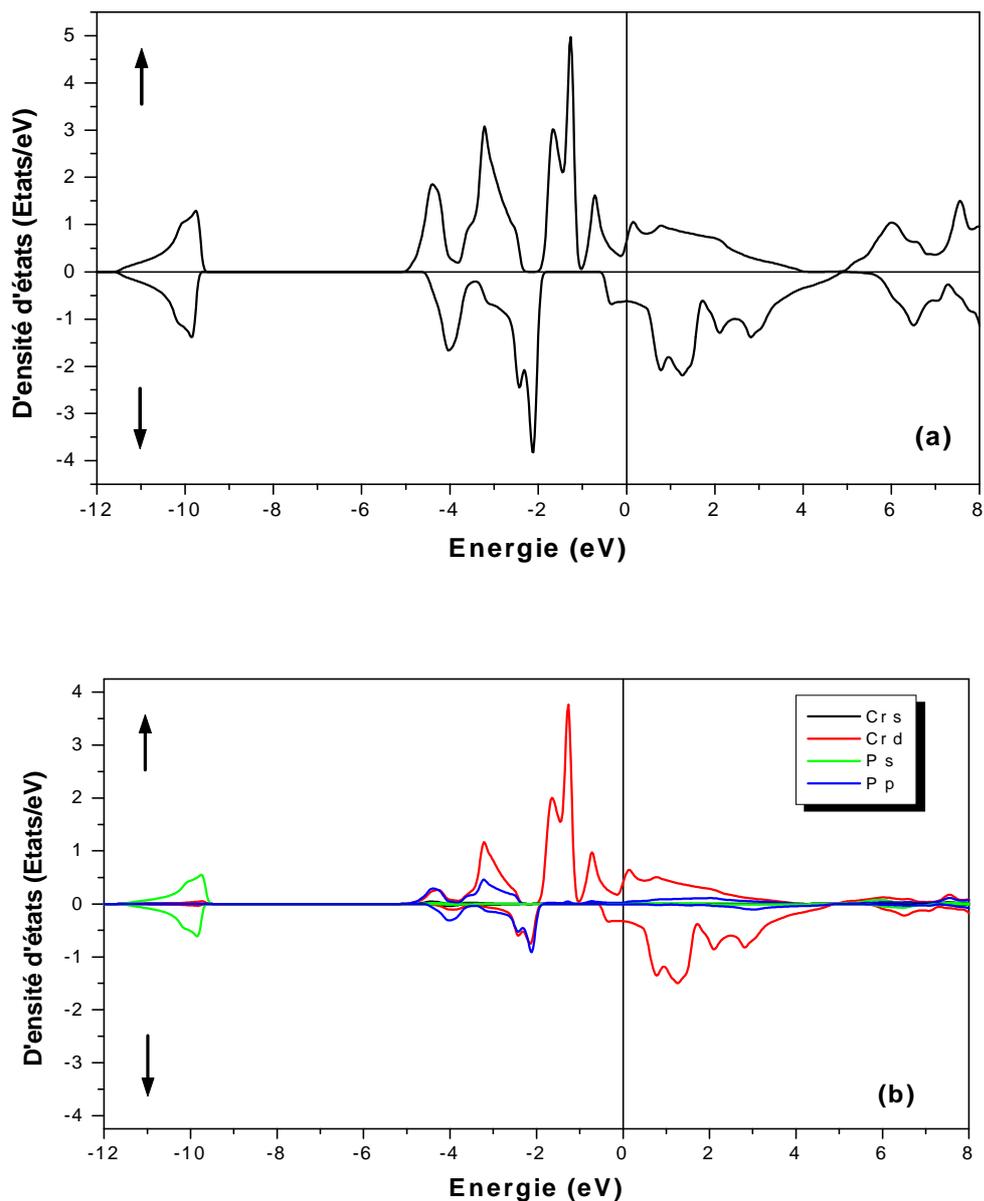
Les figures : III (10-13) représentent les densités d'états électroniques totales et partielles des composés CrP, CrAs, CrSb et CrBi en spin haut et en spin bas. Le niveau de Fermi est pris comme étant origine des énergies. Il est clair à partir de ces figures que les quatre composés ont un caractère magnétique très prononcé ; ceci est visible grâce à l'antisymétrie des états de spins majoritaires et minoritaires.

Les quatre composés présentent également un pseudo gap énergétique situé exactement au niveau de Fermi dans les états de spins bas. Un pic est présent dans les états de spin haut au niveau de Fermi exactement au dessus du pseudo gap des états de spin bas. Ceci confère au matériau une polarisation très importante au niveau de Fermi.

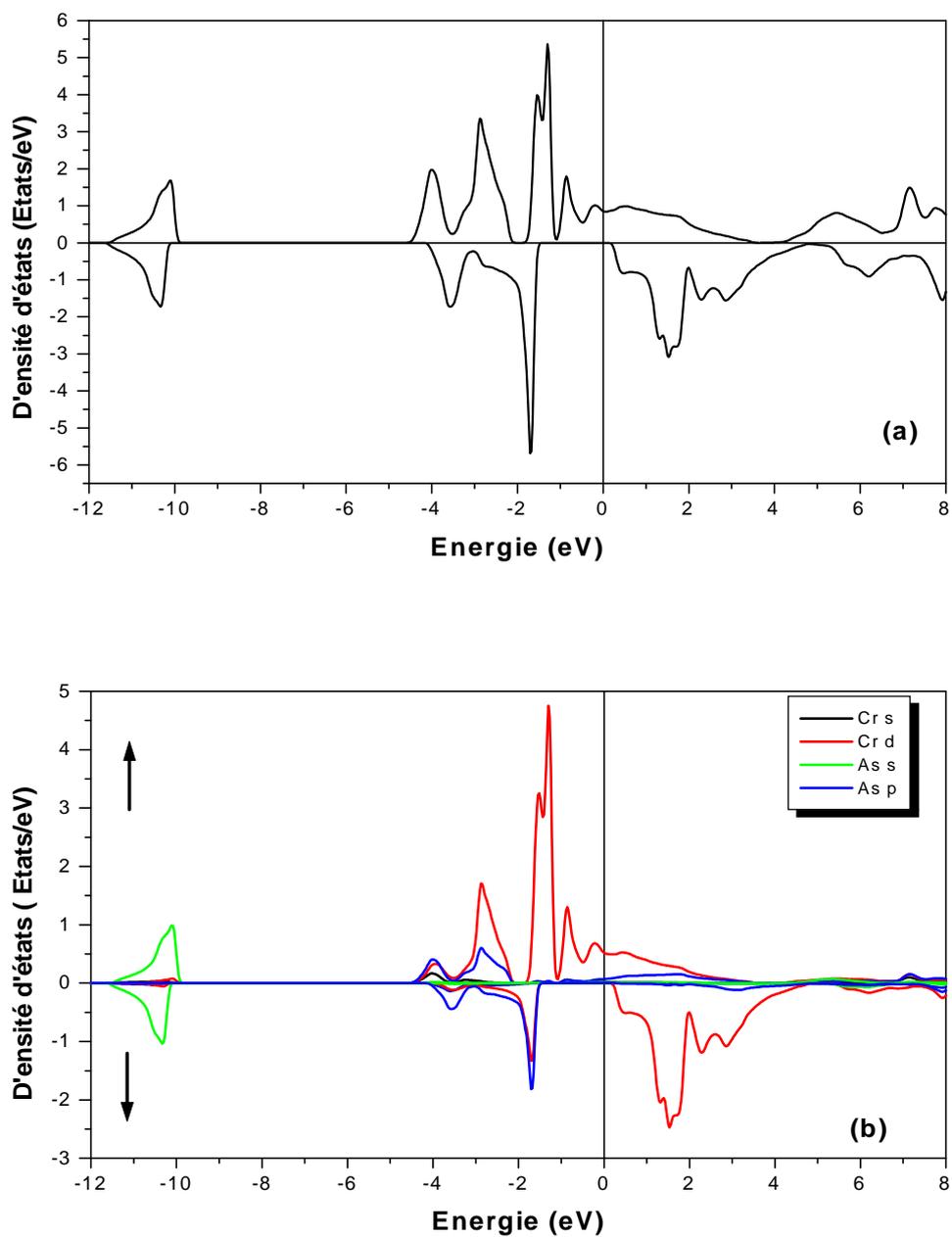
Pour les quatre composés nous pouvons voir qu'il existe une hybridation au niveau des états de spin bas de type p-d [5] entre :

- L'état 3p de P à (-1.96eV) dans la bande de valence et l'état 3d de Cr à (-0.55eV) dans la bande de conduction pour le composé CrP.

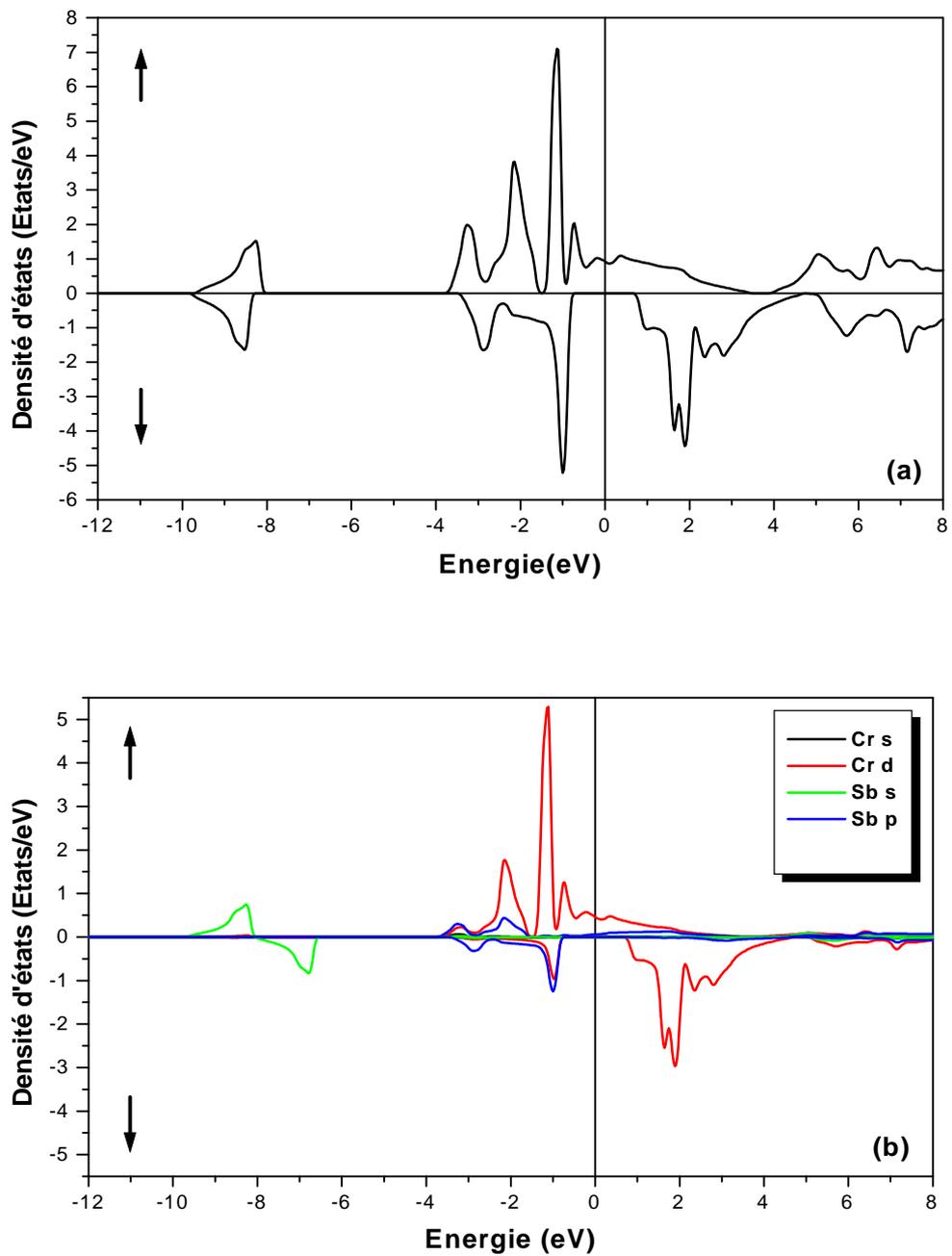
- L'état 4p de As à (-1.53eV) dans la bande de valence et l'état 3d de Cr à (0.25eV) dans la bande de conduction pour le composé CrAs.
- L'état 5p de Sb à (-0.75eV) dans la bande de valence et l'état 3d de Cr à (0.77eV) dans la bande de conduction pour le composé CrSb.
- L'état 6p de Bi à (-0.47eV) dans la bande de valence et l'état 3d de Cr à (0.92eV) dans la bande de conduction pour le composé CrBi.



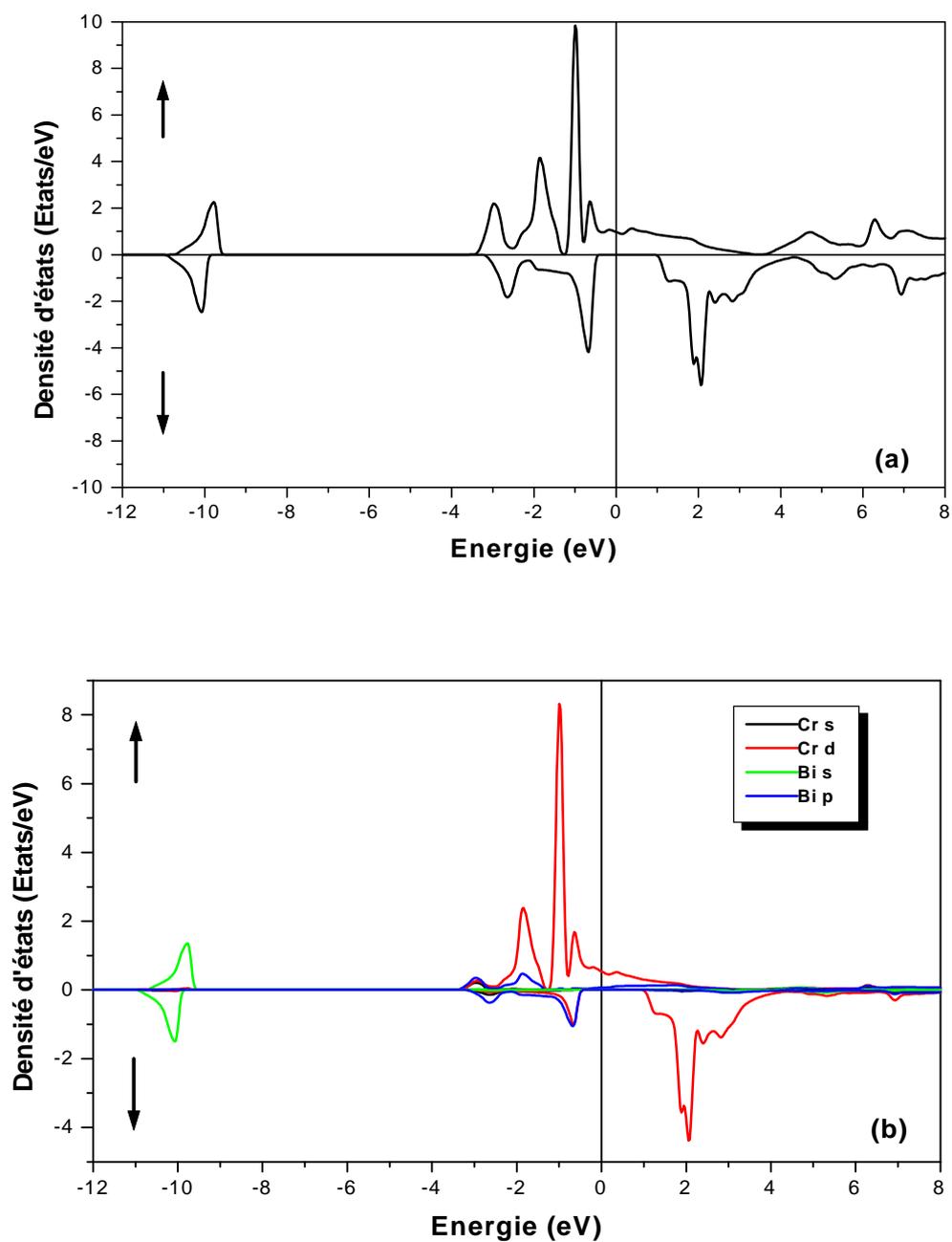
**Figure III. 10.** Densité d'états électroniques de CrP dans la phase Zinc-Blende, (a) totale, (b) partielle.



**Figure III. 11.** Densité d'état électronique de CrAs dans la phase Zin-Blende, (a) totale, (b) partielle.



**Figure III. 12.** Densité d'état électronique de CrSb dans la phase Zin-Blende, (a) totale, (b) partielle.



**Figure III. 13.** Densité d'état électronique de CrBi dans la phase Zinc-Blende, (a) totale, (b) partielle.

### III. 3- b) Structures de bandes dans la phase Zinc-Blende

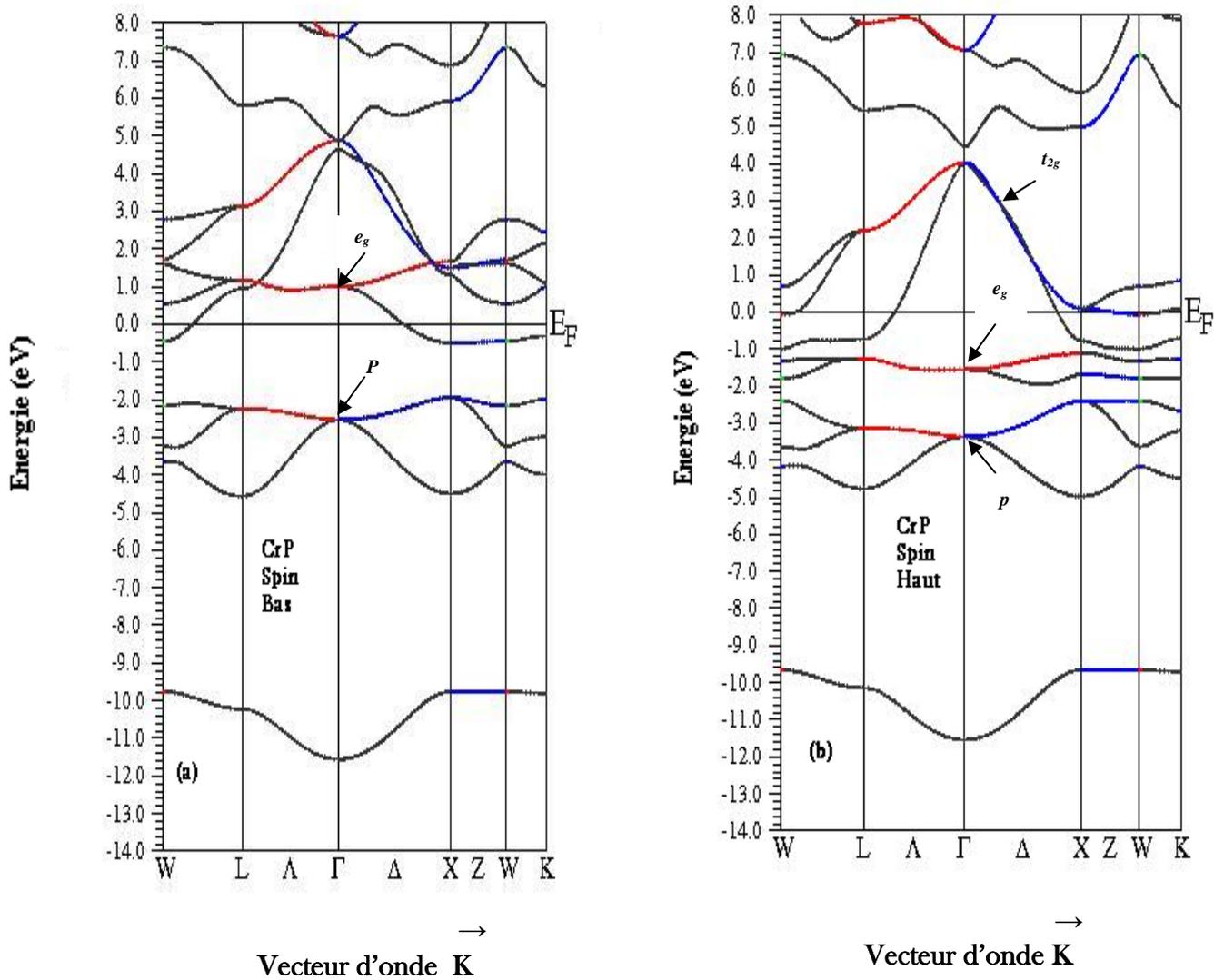
les figures III :(15-18) représentent les structures de bandes des composés CrP , CrAs, CrSb et CrBi dans le cas de spin haut (spin majoritaire) et de spin bas (spin minoritaire), suivant les directions de hautes symétries de la zone de Brillouin.

Les valeurs des énergies des bandes interdites (Energie de gap :  $E_g$ ) des composés CrP, CrAs, CrSb et CrBi dans la phase Zinc-Blende comparées avec d'autres calculs théoriques sont listées dans le tableau III.5. D'après le tableau nous pouvons remarquer que les valeurs d'énergie de bande interdite est en accord avec les deux autres calculs théorique (LAPW et PP).

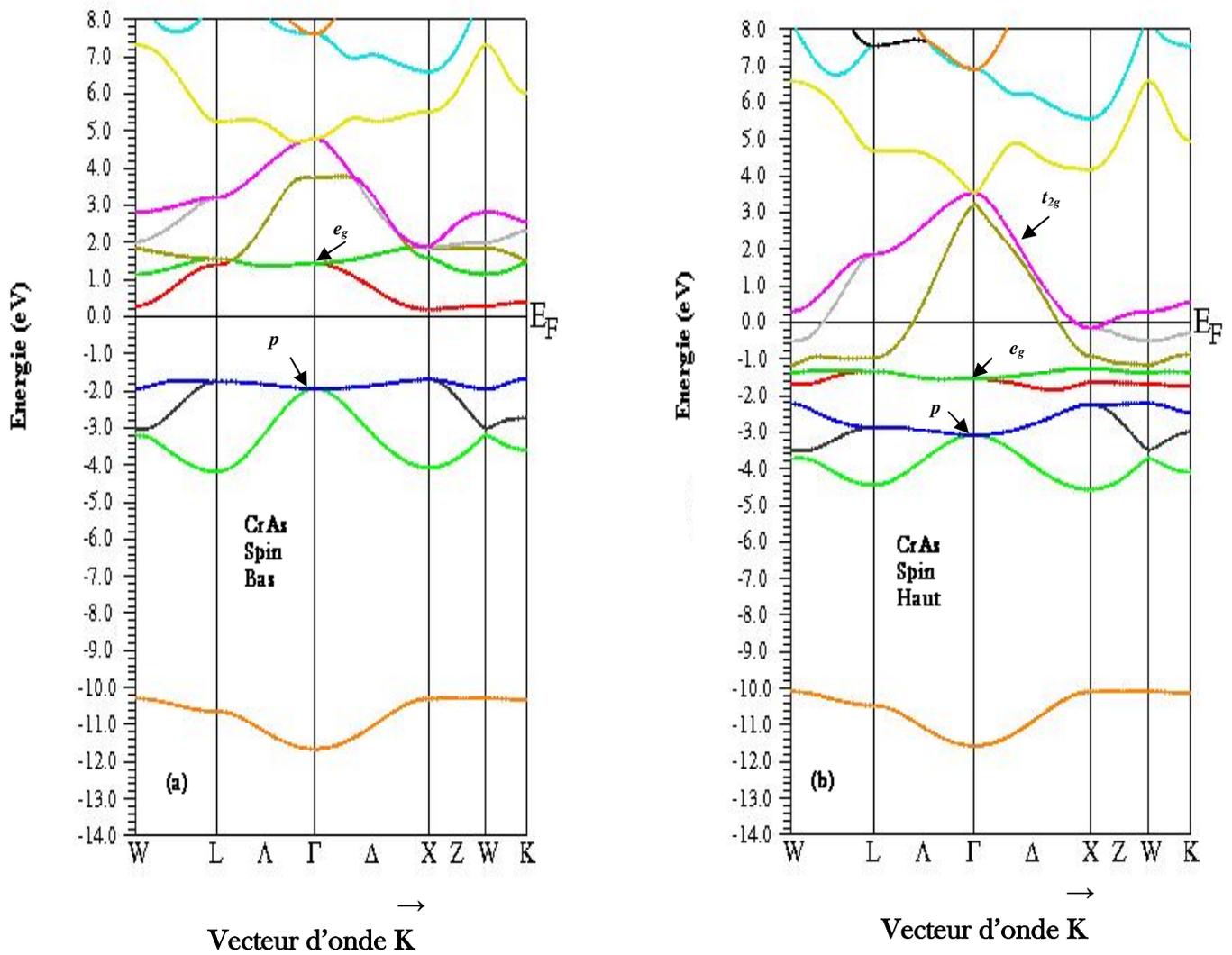
**Tableau III. 5 :** Valeurs des énergies des bandes interdites dans la phase Zinc-Blende calculées avec l'approximation GGA-PBE dans le cas de spin polarisé.

<b>Energie de Gap <math>E_g</math> (eV)</b>			
<b>Les composés</b>	<b>Notre calcul</b>	<b>Autres calculs</b>	
		<b>LAPW</b>	<b>PWPP</b>
<b>CrP</b>	1.41	1.88 <sup>a</sup>	1.86 <sup>a</sup>
<b>CrAs</b>	1.78	1.88 <sup>a</sup>	1.85 <sup>a</sup>
<b>CrSb</b>	1.52	1.58 <sup>a</sup>	1.54 <sup>a</sup>
<b>CrBi</b>	1.46	-	-

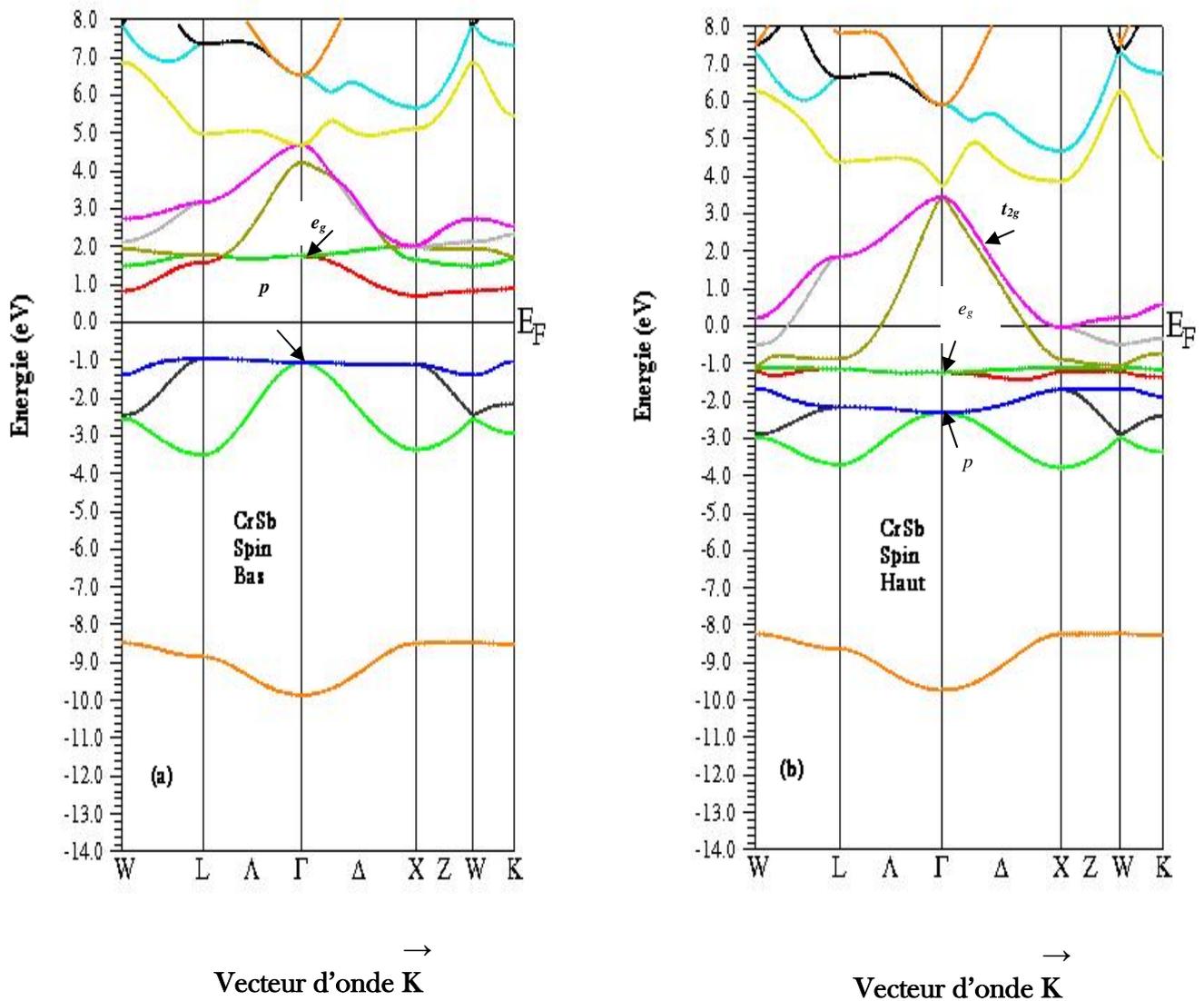
<sup>a</sup> : Référence [5]



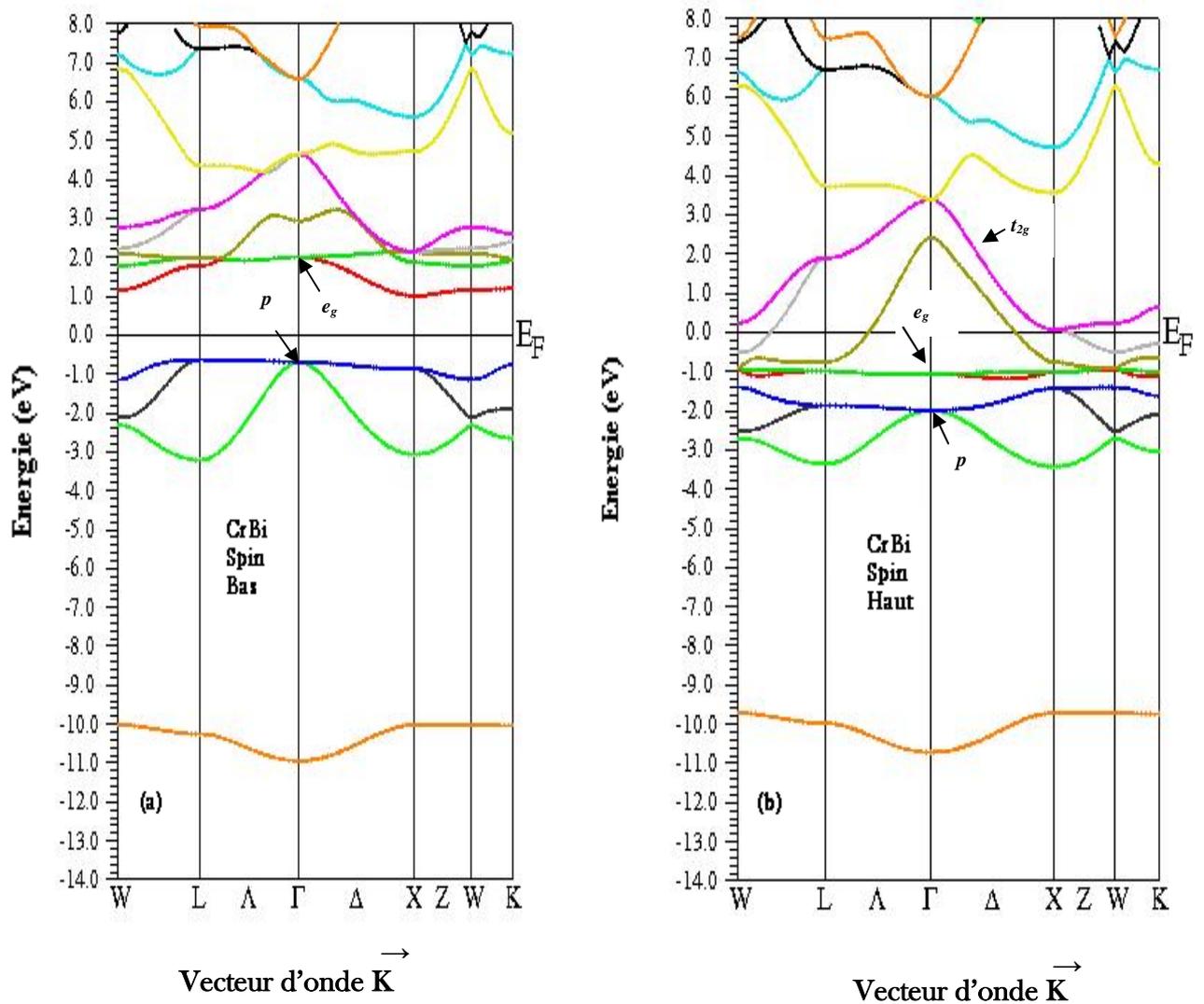
**Figure III. 14.** Structure de bandes de CrP dans la phase Zinc-Blende,  
(a) spin bas, (b) spin haut.



**Figure III. 15.** Structure de bandes de CrAs dans la phase Zinc-Blende, (a) spin bas, (b) spin haut.



**Figure III. 16.** Structure de bandes de CrSb dans la phase Zinc-Blende, (a) spin bas, (b) spin haut.

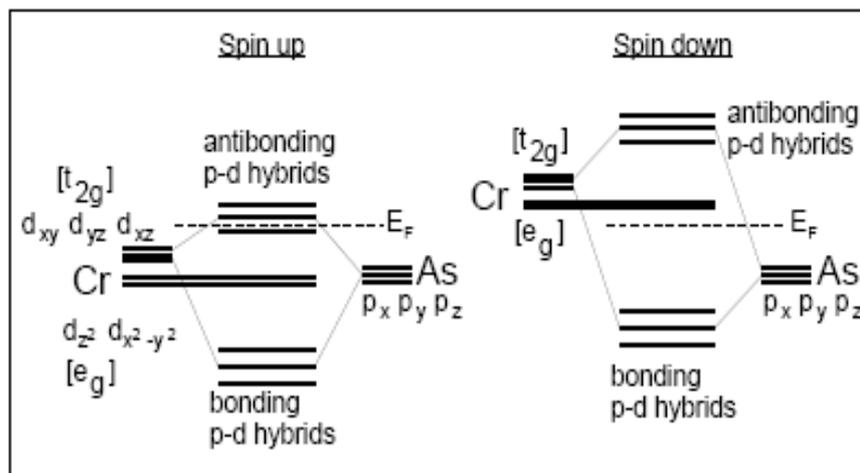


**Figure III. 17.** Structure de bandes de CrBi dans la phase Zinc-Blende, (a) spin bas, (b) spin haut.

Le mécanisme principal menant à l'apparition du gap semi-métallique dans les composés de Zinc-Blende des métaux de transition (TM) avec les états de  $sp$  est l'hybridation des fonctions d'ondes de l'état  $d$  du métal de transition (TM) avec les fonctions d'ondes de l'état  $p$  de l'atome  $sp$ . Cette hybridation  $p-d$  est dictée par l'environnement tétraédrique, où chaque atome est entouré par quatre atomes de l'autre espèce.

En particulier, en présence de la symétrie tétraédrique les états  $d$  se divisent en deux sous-espaces irréductibles : le sous-espace  $t_{2g}$  triplement dégénéré, composé des états  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$ , et le sous-espace  $e_g$  doublement dégénéré, qui inclut les états  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_z^2$  comme illustré dans la figure III.18.

Seulement les états de sous-espace peuvent hybridier avec les états  $p$  des proches voisins de l'atome  $sp$ , formant ainsi les hybrides liantes et anti-liantes; les états  $e_g$ , au contraire demeurent plutôt non liants. La situation est montrée schématiquement dans la figure III. 14 pour les deux spins. Les états  $d$  majoritaire (spin-haut) sont plus bas énergétiquement que les états (spin-bas). Ceci est dû à l'échange de division (exchange splitting) [6].



**Figure III. 18.** Description schématique de l'hybridation de type  $pd$  d'un composé semi-métallique CrAs.

Dans la figure (III. 15) qui représente la structure de bande d'un composé semi métallique CrAs dans la phase Zinc-Blende. Les états  $s$  de As sont plus bas énergétiquement et sont négligés dans la figure.

Autour de -3 eV, les bandes  $p$  peuvent être vues. Les bandes suivantes sont celles constituées par les orbitales  $e_g$  de Cr, Autour de -1.5 eV pour des bandes majoritaires et +1 eV pour des bandes minoritaires, Elles sont tout à fait plates, reflétant le fait que leur hybridation avec les états des proches voisins de l'atome As est faible. (Ou même zéro, à  $K=0$ , dû à la symétrie), Ces bandes peuvent avoir deux électrons par spin, Au-dessus d'elles, les hybrides  $p-t_{2g}$  anti-liantes sensiblement plus larges apparaissent à partir de -1 eV pour des bandes majoritaires et de +1.5 eV pour des bandes minoritaires. Leur grande largeur de bande peut être attribuée à la forte hybridation à leur position énergétiquement élevée. La division de la liaison en une liaison liante et une liaison anti-liante contribue également au fait qu'ils soient soulevés au delà des états  $e_g$  plats.

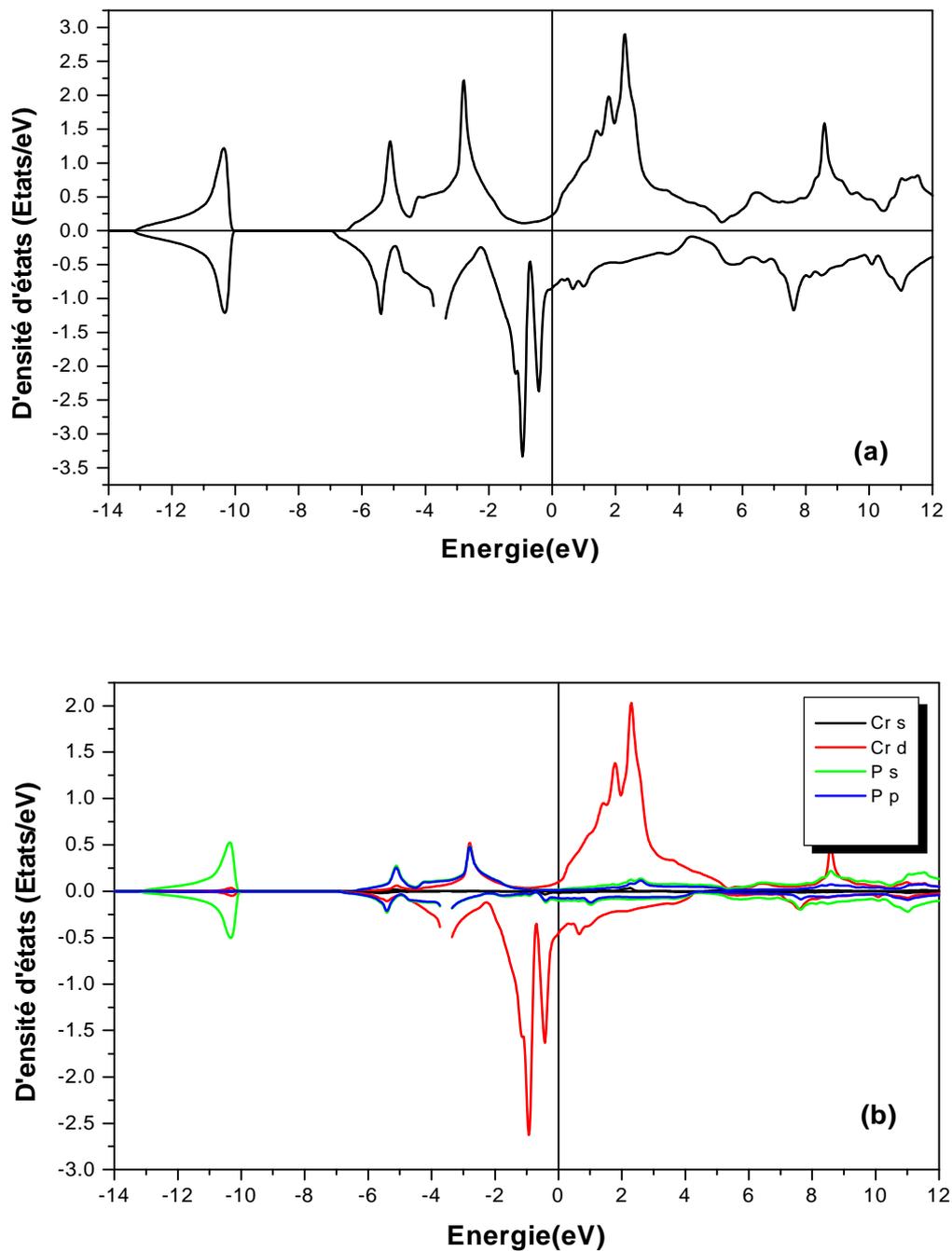
En conséquence, les trois familles des bandes ne chevauchent pas, mais sont plutôt énergétiquement séparées. Dans la direction de spin majoritaire la séparation de la liaison liante-anti-liante est plus petite, parce que les états  $3d$  de l'élément de transition sont à l'origine plus bas énergétiquement, plus près des états  $p$  de l'atome  $sp$ . Dans la direction de spin minoritaire, les états sont plus haut dus à l'énergie d'échange de division et la bande interdite est autour de  $E_F$  [5]

### III. 4- c) Densités d'états électroniques dans la phase NaCl

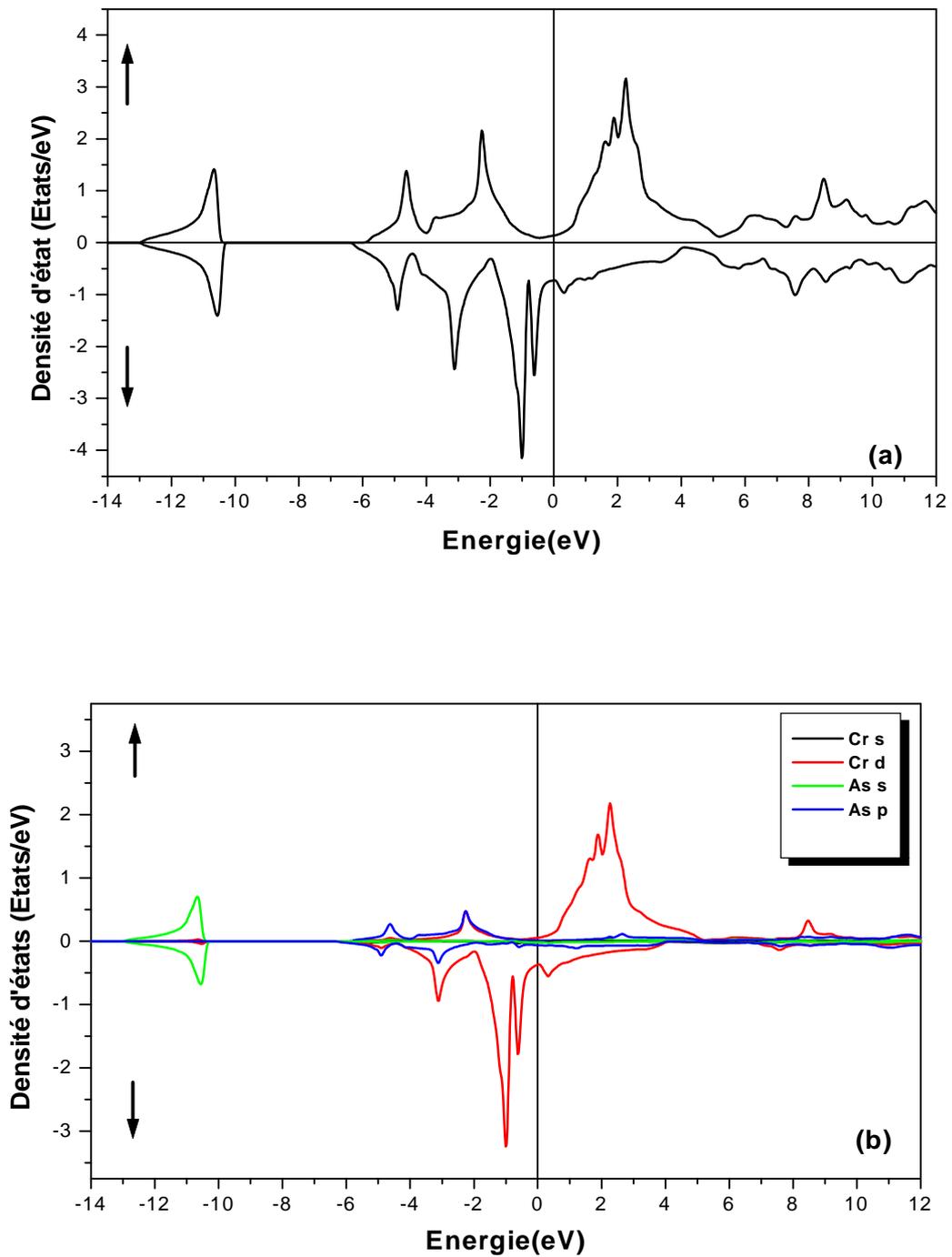
Nous avons calculé les densités d'états des systèmes étudiés en prend le nombre des points spéciaux  $k$  de 2000 pour les composés semi-métalliques CrP, CrAs, CrSb et CrBi dans la phase NaCl .

Les figures : III : (19-22) représentent les densités d'états électroniques totales et partielles de CrP, CrAs, CrSb et CrBi au spin haut et spin bas, les densités d'états électroniques totaux et partiels entre -14eV et 12eV avec un pas de 2eV.

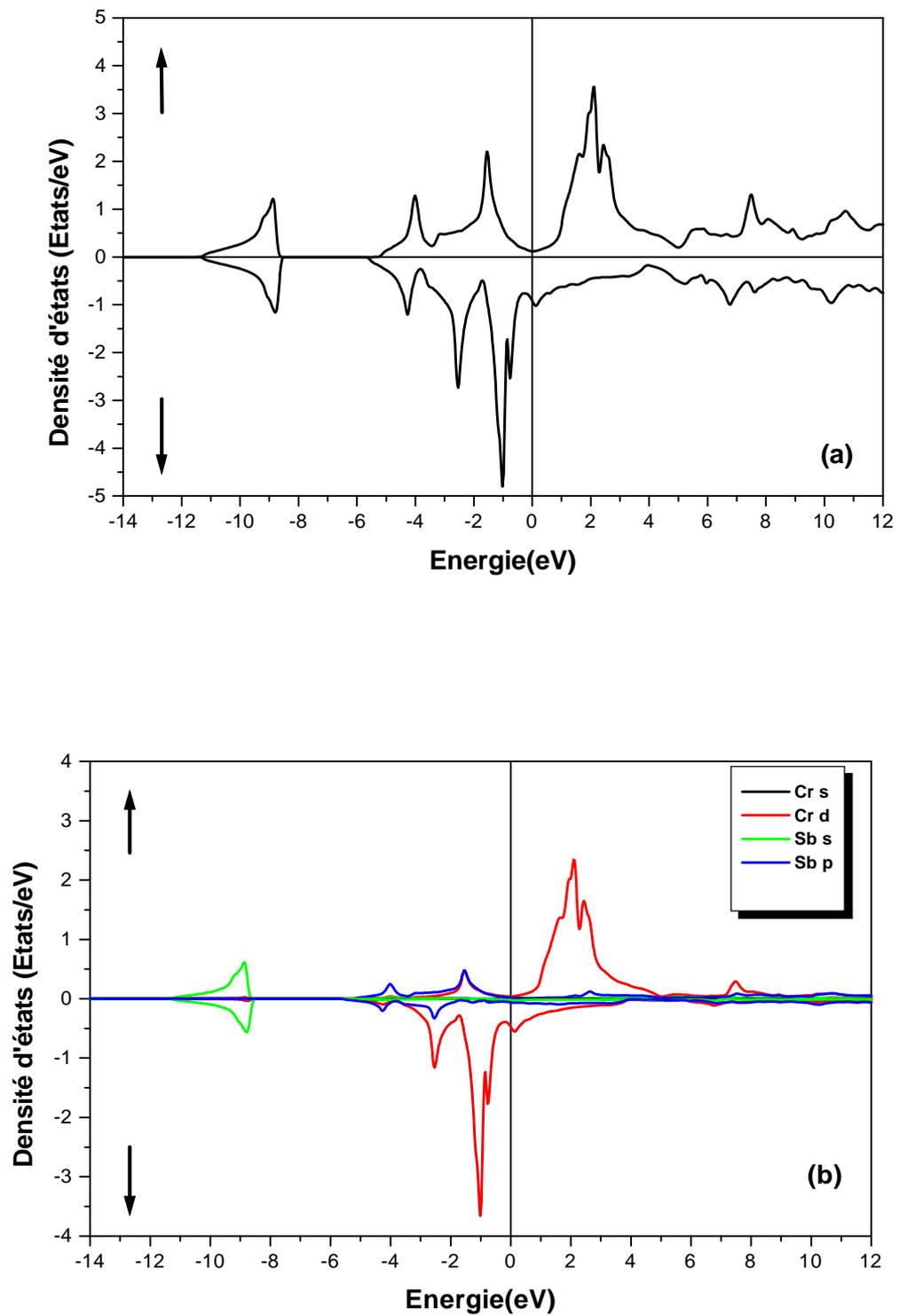
D'après les figures ci dessus nous pouvons remarquer la présence des états électroniques au niveau de Fermi dans le cas des électrons de spin-bas, ce qui signifie que le système présente un caractère métallique.



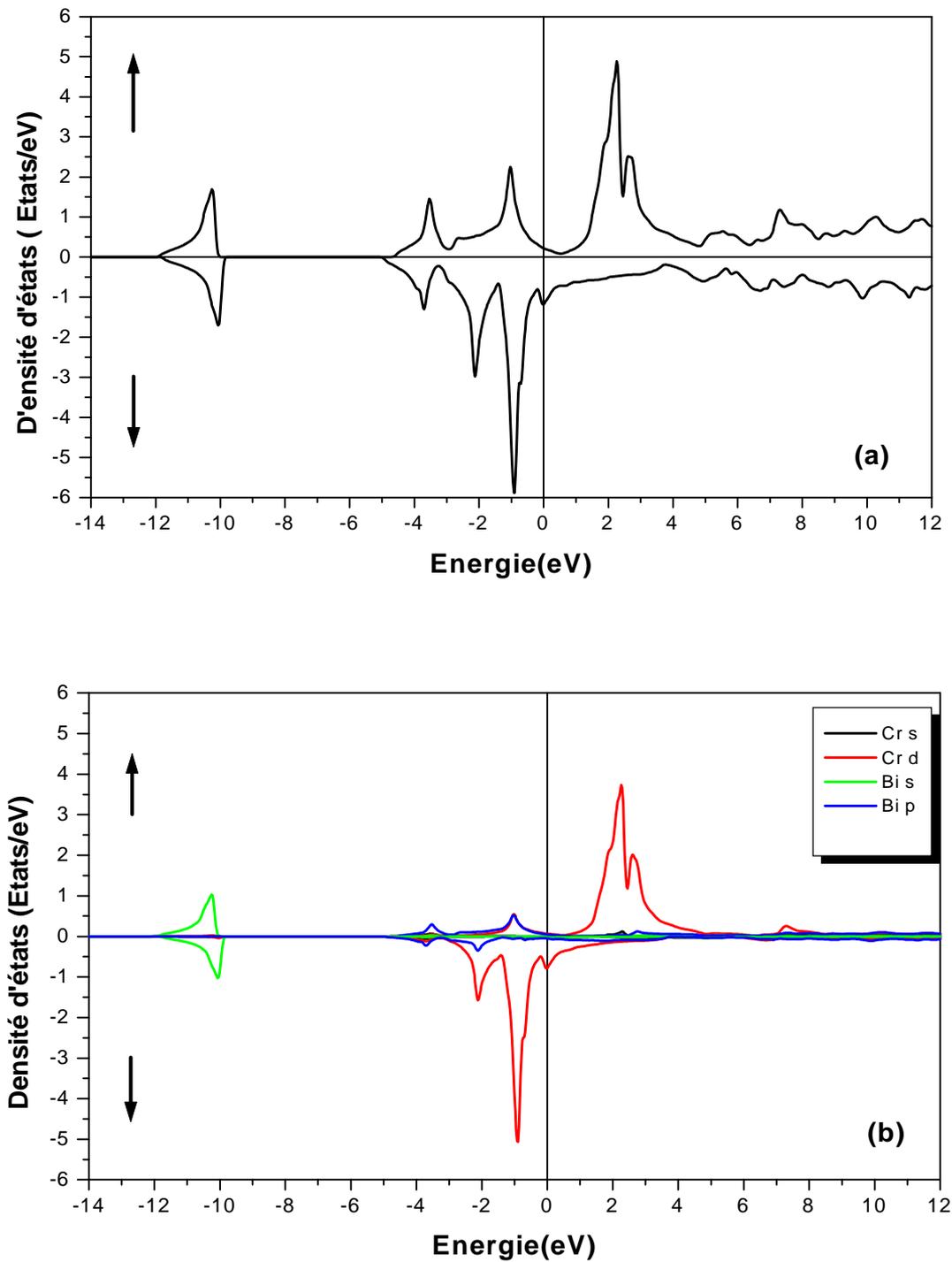
**Figure III. 19.** Densité d'état électronique de CrP dans la phase NaCl, (a) totale, (b) partielle.



**Figure III. 20.** Densité d'état électronique de CrAs dans la phase NaCl, (a) totale, (b) partielle.



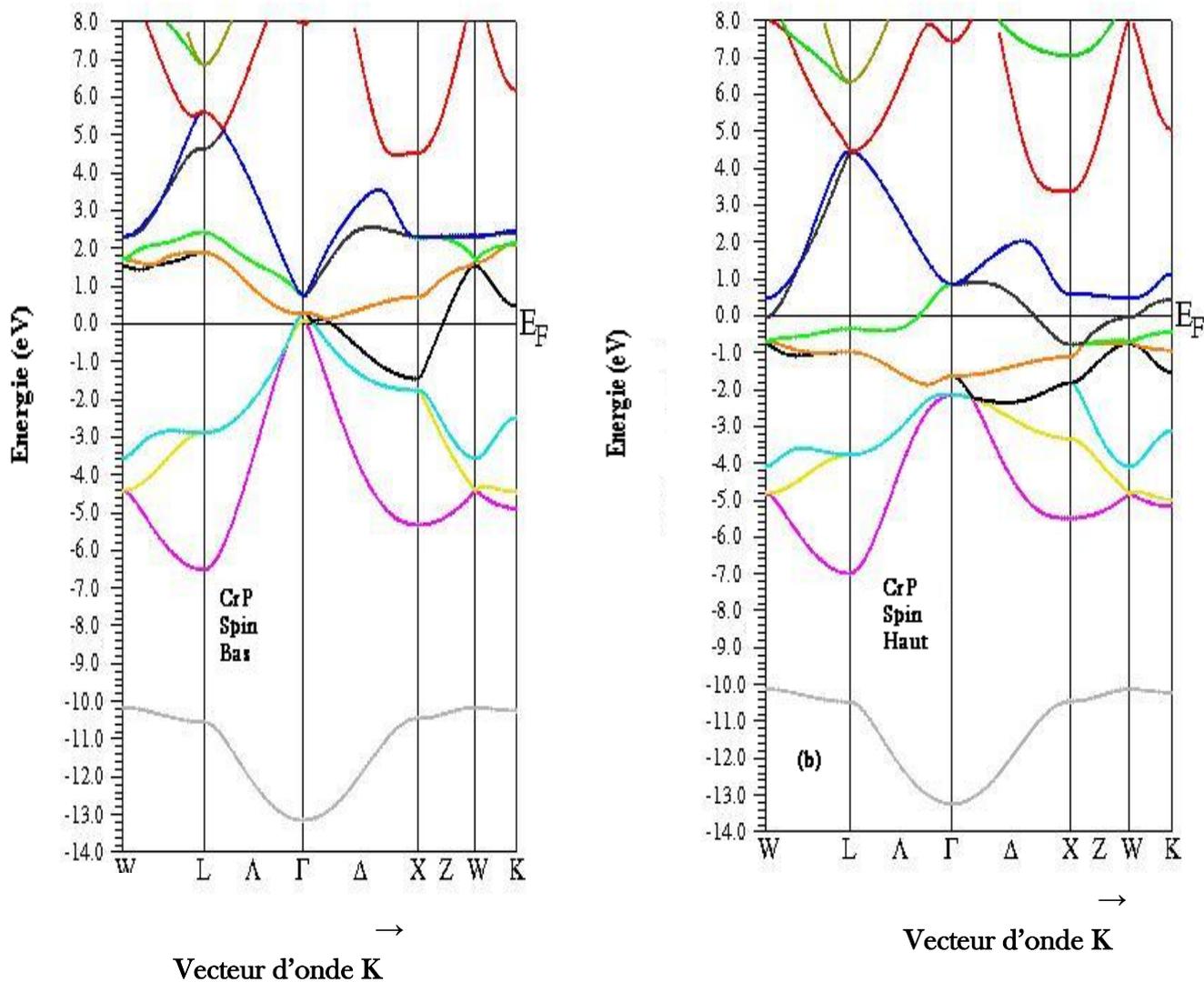
**Figure III. 21.** Densité d'état électronique de CrSb dans la phase NaCl, (a) totale, (b) partielle.



**Figure III. 22.** Densité d'état électronique de CrBi dans la phase NaCl,  
(a) totale, (b) partielle.

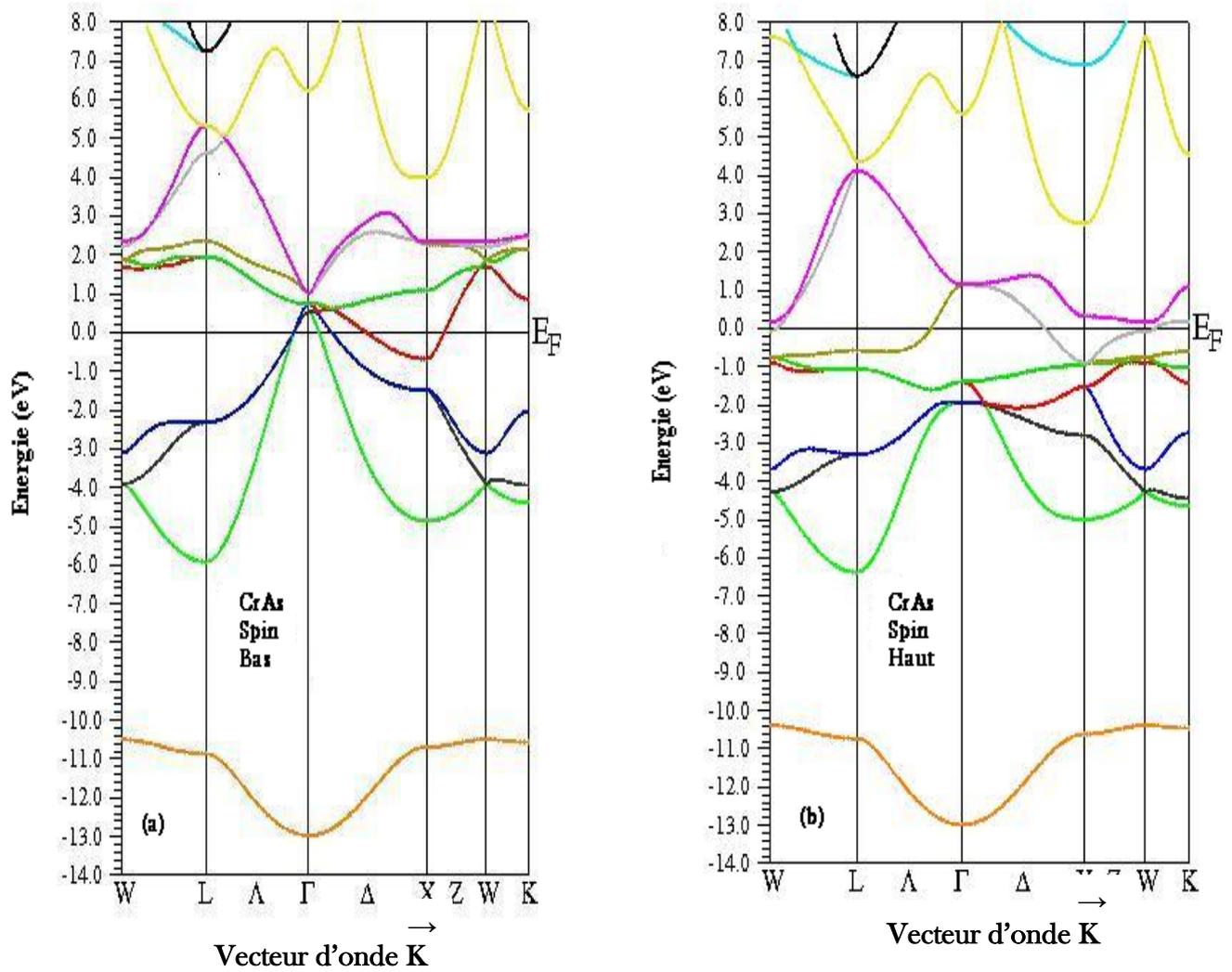
### III. 4- d) Structure de bande dans la phase NaCl

Les figures : III :(23- 26) représentent les structures de bandes de CrP, CrAs, CrSb, CrBi dans la phase NaCl.

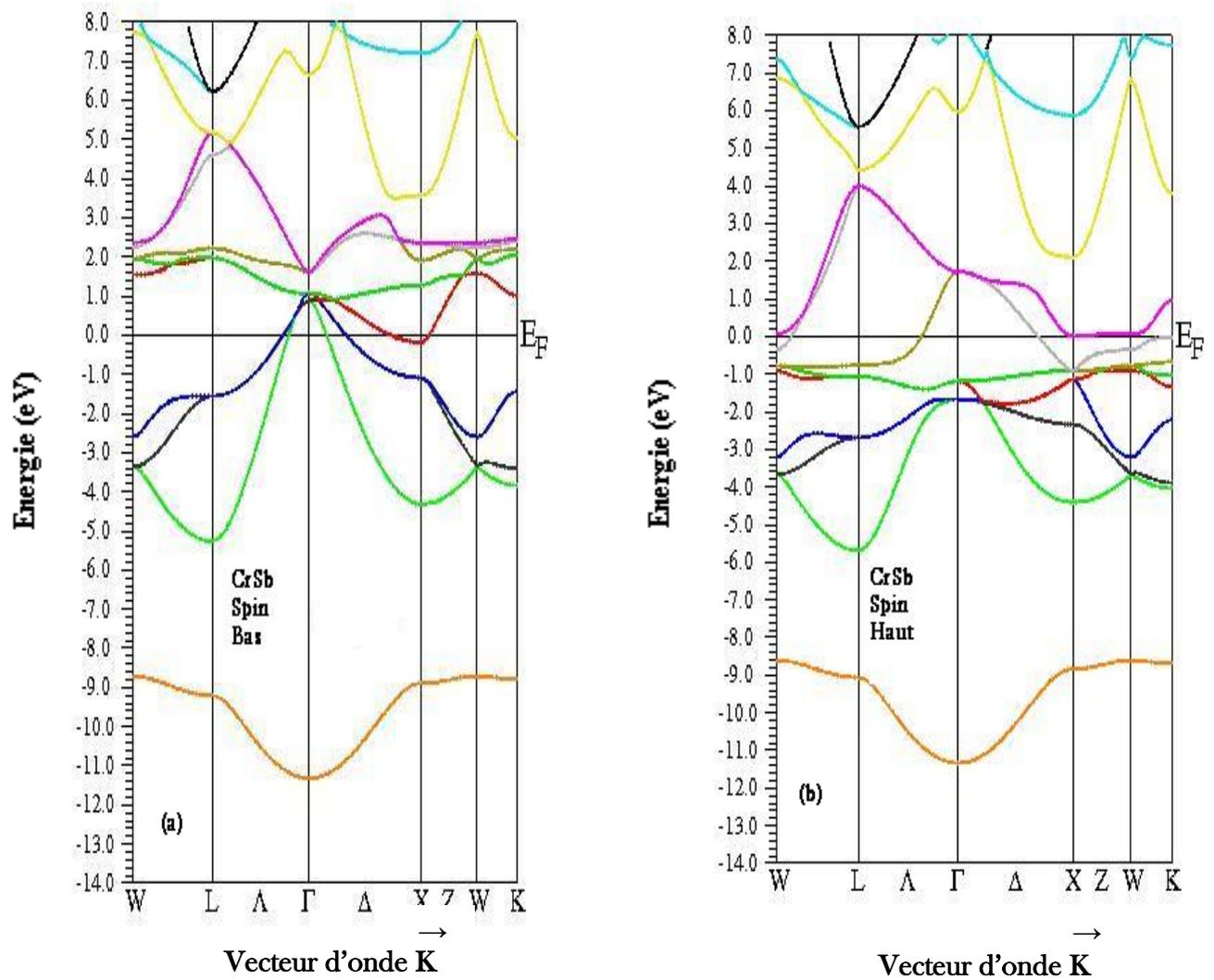


**Figure III. 23.** Structure de bandes de CrP dans la phase NaCl,

(a) spin bas, (b) spin haut.

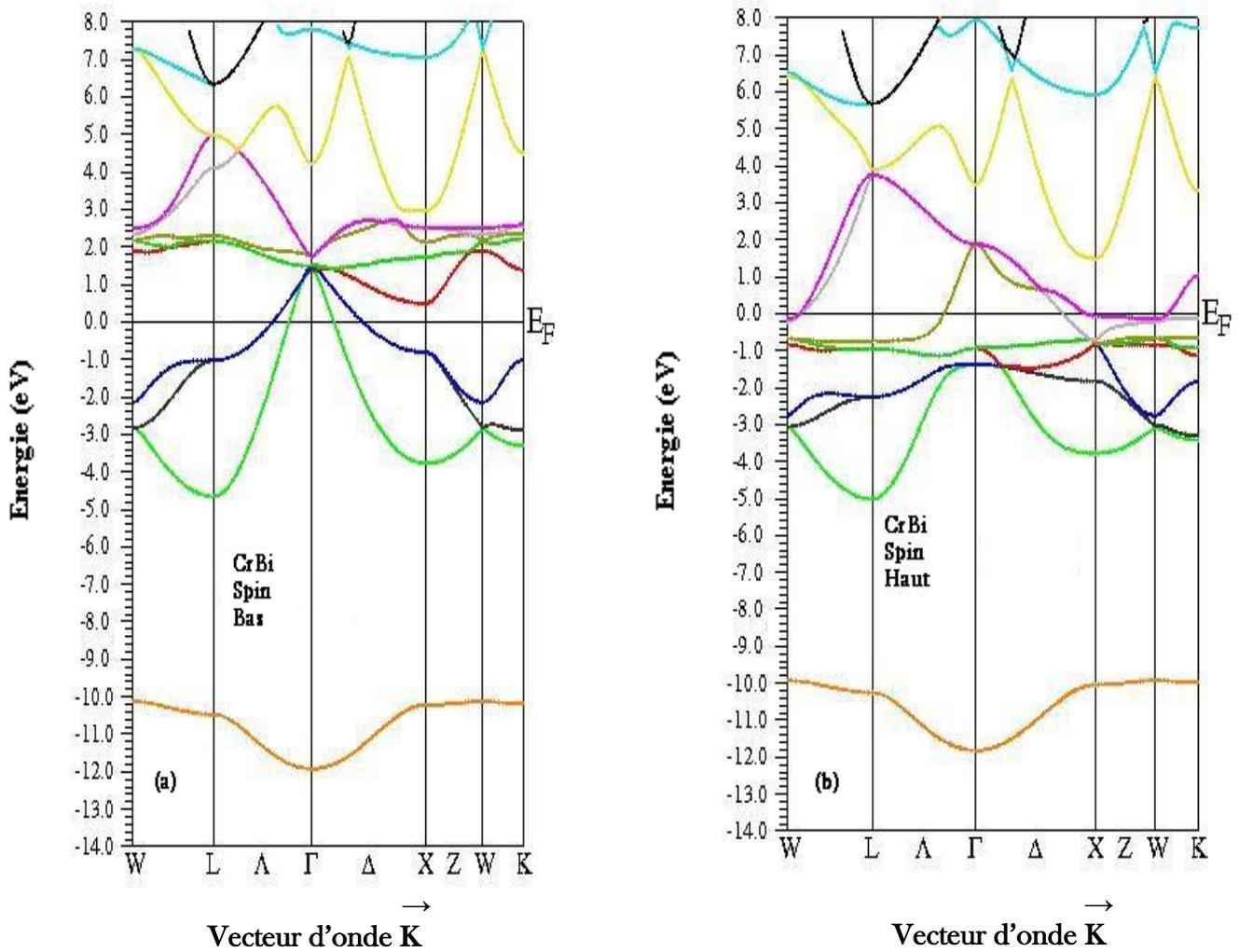


**Figure III. 24.** Structure de bandes de CrAs dans la phase NaCl,  
 (a) spin bas, (b) spin haut.



**Figure III. 25.** Structure de bandes de CrSb dans la phase NaCl,

(a) spin bas, (b) spin haut.



**Figure III. 26.** Structure de bandes de CrBi dans la phase NaCl,

(a) spin bas, (b) spin haut.

### III. 4- e) Moment magnétique totale et locale dans les phases Zinc-Blende et NaCl

Dans les composés semi-métalliques massifs, le moment de spin par unité de formule est un nombre entier(en  $\mu_B$ ). Puisque l'énergie de Fermi  $E_F$  est dans la bande interdite (gap), le nombre total des électrons de valence de spin bas par unité de formule  $N_{tot}^\downarrow$ , est un nombre entier.

Le nombre total d'électrons de valence par unité de formule,  $Z_{tot}$ , doit être également un nombre entier, ainsi il suit que le nombre total d'électrons de valence de spin haut,  $N_{tot}^\uparrow = Z_{tot} - N_{tot}^\downarrow$ , est un nombre entier. Ainsi le moment magnétique  $M = (N_{tot}^\uparrow - N_{tot}^\downarrow)\mu_B = (Z_{tot} - 2N_{tot}^\downarrow)\mu_B$ , est un nombre entier. Ceci est une condition nécessaire mais non suffisante pour la semi-métallicité. (Pour le cas des surfaces ou des interfaces ceci peut changer).

En raison de la similitude dans la densité d'états électronique de tous les composés pnictides et chalcogenides en phase Zinc-Blende, le nombre d'états de valence de spin bas jusqu'à le niveau du gap est toujours quatre : il y a la bande bas de l'état  $s$  de l'atome  $sp$ , et les trois bands liantes de  $p-d$  ( $t_{2g}$ ) se réunit. Par conséquent, considérant un comportement semi-métallique, le moment total par unité de formule suit la règle de Slater-Pauling (ici c'est la règle de 8):

$$M_{tot} = (Z_{tot} - 8)\mu_B \quad (\text{III.2})$$

Des relations analogues existent pour les alliages Heusler semi-métalliques, où il y a une règle de Slater-Pauling de 18 (pour les alliages semi-Heusler) et une règle de 24 (pour les alliages full Heusler) [7].

Dans le tableau III.6 et III.7 nous présentons les valeurs du moment magnétique total et locale calculé par l'approximation GGA-PBE des composés CrP, CrAs, CrSb et CrBi pour les deux phases cristallines (Zinc-Blende et NaCl). Les résultats obtenus pour

les deux phases cristallines : Zinc-Blende et NaCl montrent que les composés CrP, CrAs, CrSb et CrBi possèdent un moment magnétique total  $\sim 3 \mu_B$  avec  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr. Cette valeur est répartie au niveau des différents atomes et les régions interstitielles. Les résultats du tableau (III. 6) montrent que les trois composés CrAs, CrSb et CrBi ont la même valeur de moment magnétique total de  $3 \mu_B$ , le composé CrP possède un moment magnétique totale de  $2.73\mu_B$ . Alors que les atomes de *sp* ont les valeurs suivantes :  $-0.14 \mu_B$  pour l'atome de P de composé CrP,  $-0.17 \mu_B$  pour l'atome de As de composé CrAs,  $-0.21 \mu_B$  pour l'atome de Sb de composé CrSb et  $-0.23 \mu_B$  pour l'atome de Bi de composé CrBi. Les moments magnétiques des régions interstitielles sont :  $0.50 \mu_B$ ,  $0.55 \mu_B$ ,  $0.49 \mu_B$  et  $0.01 \mu_B$  pour les composés CrP, CrAs, CrSb, et CrBi respectivement.

**Tableau III. 6:** Les moments magnétiques totaux et locaux des composés CrX (X=P, X=As, X=Sb, X=Bi) pour la phase Zinc-Blende. Toutes les valeurs sont en magnéton de bohr ( $\mu_B$ ).

	<b>X=P</b>	<b>X=As</b>	<b>X=Sb</b>	<b>X=Bi</b>
<b>M<sup>interstitiel</sup></b>	0.50	0.55	0.49	0.01
<b>M<sup>Cr (d)</sup></b>	2.36	2.61	2.72	3.22
<b>M<sup>X (sp)</sup></b>	-0.14	-0.17	-0.21	-0.23
<b>M<sup>tot</sup></b>	2.73	3	3	3
	2.93 <sup>a</sup>	2.93 <sup>a</sup>	2.94 <sup>a</sup>	-

<sup>a</sup>: Référence [4].

Les résultats du tableau (III. 7) montrent que les trois composés CrP, CrAs, CrSb possèdent un moment magnétique  $\sim 3 \mu_B$ , le composé CrBi a un moment magnétique total de  $3.19 \mu_B$ , les atomes de *sp* ont les valeurs suivantes :  $-0.09 \mu_B$  pour l'atome de p de composé CrP,  $-0.11 \mu_B$  pour l'atome de As de composé CrAs,  $-0.14 \mu_B$  pour l'atome de Sb de composé CrSb et  $-0.16$  pour l'atome de Bi de composé CrBi. Les moments

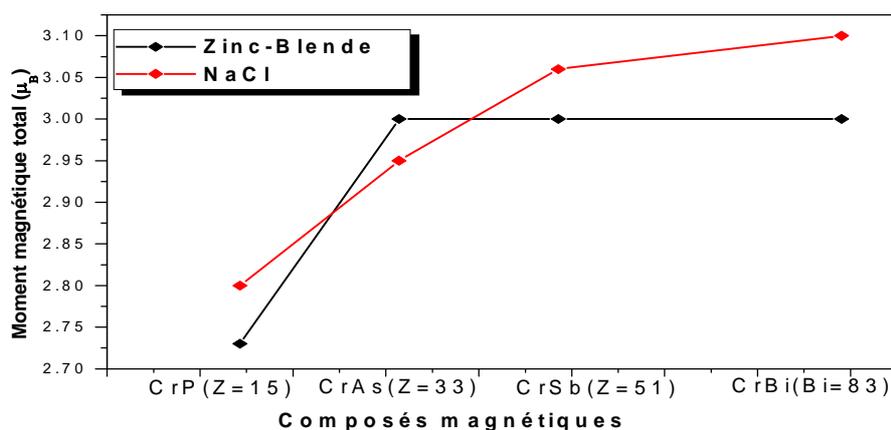
magnétiques des régions interstitielles sont :  $0.47 \mu_B$ ,  $0.51 \mu_B$ ,  $0.55 \mu_B$  et  $0.13 \mu_B$  pour les composés CrP, CrAs, CrSb, et CrBi respectivement.

**Tableau III. 7:** Les moments magnétiques totaux et locaux des composés CrX (X=P, X=As, X=Sb, X=Bi) pour la phase NaCl.

	X=P	X=As	X=Sb	X=Bi
$M^{\text{interstitiel}}$	0.47	0.51	0.55	0.13
$M^{\text{Cr}}(d)$	2.39	2.55	2.64	3.22
$M^{\text{X}}(sp)$	-0.09	-0.11	-0.14	-0.16
$M^{\text{tot}}$	2.78	2.94	3.06	3.19

Le moment magnétique total en fonction des composés semi-métalliques dans la phase Zinc-Blende et dans la phase NaCl est présenté dans la figure. III. 27.

L'allure montre que le moment magnétique total augmente avec le nombre Z de P, As, Sb et Bi constituant les composés magnétiques CrP, CrAs, CrSb et CrBi dans la phase NaCl.



**Figure III. 27.** Variation du moment magnétique total en fonction des composés magnétique dans les phases Zinc-Blende et NaCl.

## IV- Propriétés magnéto-optiques

### IV. 1- Définition des effets Kerr magnéto-optiques

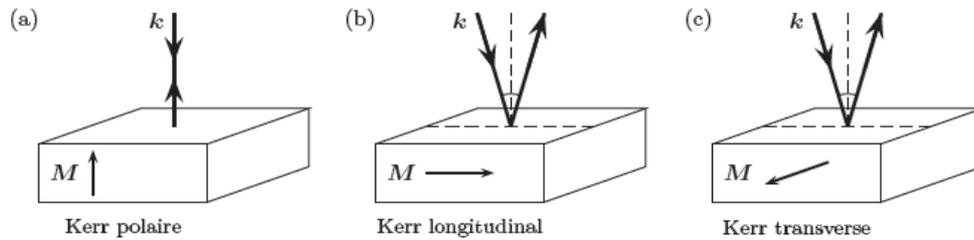
Les effets magnéto-optiques résultent de l'interaction de la lumière polarisée linéairement avec un milieu magnétique ou placé dans un champ magnétique.

L'effet Kerr magnéto-optique est un effet magnéto-optique du premier ordre c'est-à-dire proportionnel à l'aimantation ou au champ appliqué. Ce phénomène optique se manifeste par une modification de l'état de polarisation de la lumière réfléchi par le matériau. Ainsi, une mesure ellipsométrique de l'onde réfléchi permet d'avoir des renseignements sur l'état d'aimantation du matériau. L'état de polarisation de l'onde transmise est également modifié par rapport à celui de l'onde incidente : il s'agit de l'effet Faraday magnéto-optique. Pour un milieu métallique semi infini (d'épaisseur beaucoup plus grande que l'épaisseur de peau), il n'y a pas d'onde transmise. L'effet Faraday magnéto-optique n'est donc pas observable. L'effet Kerr magnéto-optique correspond qualitativement à un effet Faraday sur un aller-retour sur une épaisseur de l'ordre de l'épaisseur de peau du matériau.

Selon l'orientation relative du vecteur d'onde de la lumière incidente et de l'aimantation  $M$  dans l'échantillon, on distingue trois configurations de base, voir figure IV.27

- configuration polaire : l'onde incidente arrive normalement à la surface. L'effet Kerr est dit « polaire », il dépend uniquement de la composante perpendiculaire de l'aimantation du matériau et pas de la direction de polarisation de l'onde incidente.
- configuration longitudinale : le faisceau arrive en incidence oblique, l'aimantation n'a pas de composante perpendiculaire et se trouve dans le plan d'incidence de la lumière. La modification de l'état de polarisation de l'onde réfléchi dépend de la direction de polarisation de l'onde incidente.
- configuration transverse : incidence oblique, aimantation perpendiculaire au plan d'incidence. L'effet Kerr transverse se traduit par une variation de l'intensité réfléchi pour une polarisation incidente  $p$  lorsqu'on inverse

l'aimantation du matériau. Il n'y a pas d'effet pour une polarisation incidente.



**Figure IV. 28.** Les trois configurations de base des effets Kerr magnéto-optiques : (a) polaire, (b) longitudinal ( $M$  est dans le plan d'incidence et n'a pas de composante perpendiculaire), (c) transverse ( $M$  est perpendiculaire au plan d'incidence).

A aimantation égale, la configuration polaire est celle de plus grande sensibilité. Dans toute la suite, nous nous sommes placés dans cette configuration, l'onde incidente est polarisée rectilignement. Nous nous servons de la représentation de Jones pour décrire les états de polarisation [8]. Le champ électrique  $E_{inc}$  de l'onde incidente s'écrit :

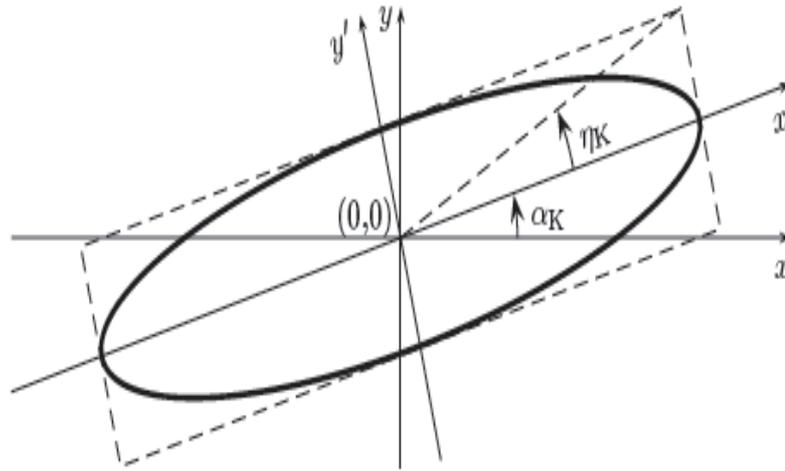
$$E_{inc} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{III. 3})$$

Avec l'axe  $x$  de ce repère confondu avec la direction de la polarisation incidente. L'onde réfléchie a pour état de polarisation :

$$E_r = \begin{bmatrix} \cos(\alpha_K) \cos(\eta_K) - i \sin(\alpha_K) \sin(\eta_K) \\ \sin(\alpha_K) \cos(\eta_K) + i \cos(\alpha_K) \sin(\eta_K) \end{bmatrix} \quad (\text{III. 4})$$

où  $\alpha_K$  désigne l'angle de rotation de l'axe principal de l'ellipse par rapport à la direction initiale de polarisation et  $\eta_K$  l'ellipticité de l'onde réfléchie. On regroupe souvent ces

deux paramètres en un seul :  $\theta_K = \alpha_K + i\eta_K$ ,  $\theta_K$  est appelé « rotation Kerr polaire complexe ». La figure IV. 29 permet de mieux se représenter les angles  $\alpha_K$  et  $\eta_K$ .



**Figure IV. 29.** Représentation de l'état de polarisation de l'onde réfléchie.

#### IV. 2- Description phénoménologique des effets Kerr magnéto-optiques

Soit un matériau initialement isotrope. L'apparition d'une aimantation pour ce matériau brise certaines symétries. Supposons qu'une aimantation  $M$  apparaisse selon l'axe  $z$ . En considérant des effets au premier ordre en  $M$  et les relations d'Onsager<sup>3</sup>, le tenseur diélectrique  $[\varepsilon]$  de ce matériau s'écrit :

$$[\varepsilon] = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & 0 \\ -\varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{xx} \end{bmatrix} \quad (\text{III. 5})$$

Les éléments de ce tenseur diélectrique sont complexes, le terme diagonal  $\varepsilon_{xx}$  ne dépend pas de l'aimantation au premier ordre et le terme non diagonal  $\varepsilon_{xy}$  est proportionnel à l'aimantation via un facteur  $F$  complexe :

$$\varepsilon_{xy} = F M \quad (\text{III. 6})$$

$F$  dépend, entre autres, de la composition du matériau et de la pulsation de l'onde lumineuse incidente.

L'étude de la propagation de la lumière selon l'axe  $z$  montre que les modes propres de propagation sont ceux des ondes électromagnétiques de polarisations circulaires  $\sigma_+$  et  $\sigma_-$ , dont les champs électriques  $E_{\sigma_+}$  et  $E_{\sigma_-}$  s'écrivent :

$$E_{\sigma_{\pm}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ \pm i \end{bmatrix} \quad (\text{III. 7})$$

Ils sont associés aux indices propres complexes  $\tilde{n}_{\pm}$ , solutions de l'équation de propagation :

$$[\boldsymbol{\varepsilon}] E_{\sigma_{\pm}} = \tilde{n}_{\pm}^2 E_{\sigma_{\pm}} \quad (\text{III. 8})$$

Où  $\tilde{n}_{\pm}^2 = \varepsilon_{xx} \pm i \varepsilon_{xy}$ . L'indice propre complexe se note sous la forme d'un développement au premier ordre en  $\varepsilon_{xy} / \varepsilon_{xx}$  :

$$\tilde{n}_{\pm} = \tilde{n}_0 \pm d \tilde{n} \quad (\text{III. 9})$$

Avec  $\tilde{n}_{\pm} = \sqrt{\varepsilon_{xx}}$  l'indice du matériau sans aimantation (qui est alors isotrope) et  $d \tilde{n}$  l'indice magnéto-optique complexe du matériau magnétique.

$$d \tilde{n} = dn + i dk = \frac{1}{2} \tilde{n}_0 \tilde{Q} \quad (\text{III. 10})$$

Où  $\tilde{Q}$ , dit « paramètre magnéto-optique », vérifie la relation :

$$\varepsilon_{xy} = -i\varepsilon_{xx}\tilde{Q} \quad (\text{III. 11})$$

Le milieu aimanté possède donc une biréfringence circulaire  $\Delta\tilde{n}$  définie par :

$$\Delta\tilde{n} = \tilde{n}_+ - \tilde{n}_- = 2d\tilde{n} = \tilde{n}_0\tilde{Q} = i\frac{\varepsilon_{xy}}{\sqrt{\varepsilon_{xx}}} \quad (\text{III. 12})$$

Considérons une onde incidente polarisée rectilignement selon l'axe  $x$ . Le champ électrique associé  $E_{inc}$  s'écrit dans la base  $\{E_{\sigma_+}, E_{\sigma_-}\}$  :

$$E_{inc} = \frac{1}{2}(E_{\sigma_+} + E_{\sigma_-}) \quad (\text{III. 13})$$

Le coefficient de réflexion  $r_{\pm}$  en amplitude pour le mode circulaire  $\sigma_{\pm}$  vaut :

$$r_{\pm} = \frac{1 - \tilde{n}_{\pm}}{1 + \tilde{n}_{\pm}} \quad (\text{III. 14})$$

L'onde réfléchie  $E_r$  est donc elliptique. La rotation complexe par rapport à l'onde incidente vaut :

$$\theta_K = \alpha K + i\eta K = \frac{\varepsilon_{xy}}{\sqrt{\varepsilon_{xx}}(\varepsilon_{xx} - 1)} \quad (\text{III. 15})$$

On note que cet angle dépend à la fois des termes diagonaux et non diagonaux du tenseur diélectrique. Lorsque l'aimantation  $M$  a des composantes sur les axes  $x$  et  $y$ , le tenseur diélectrique du matériau s'écrit différemment, les éléments  $\varepsilon_{xz}$  et  $\varepsilon_{yz}$  apparaissent [9–11]. Comme les effets Kerr longitudinaux et transverses s'annulent pour

une onde incidente perpendiculaire, la rotation Kerr polaire complexe garde la même expression (III. 15) [12–14].

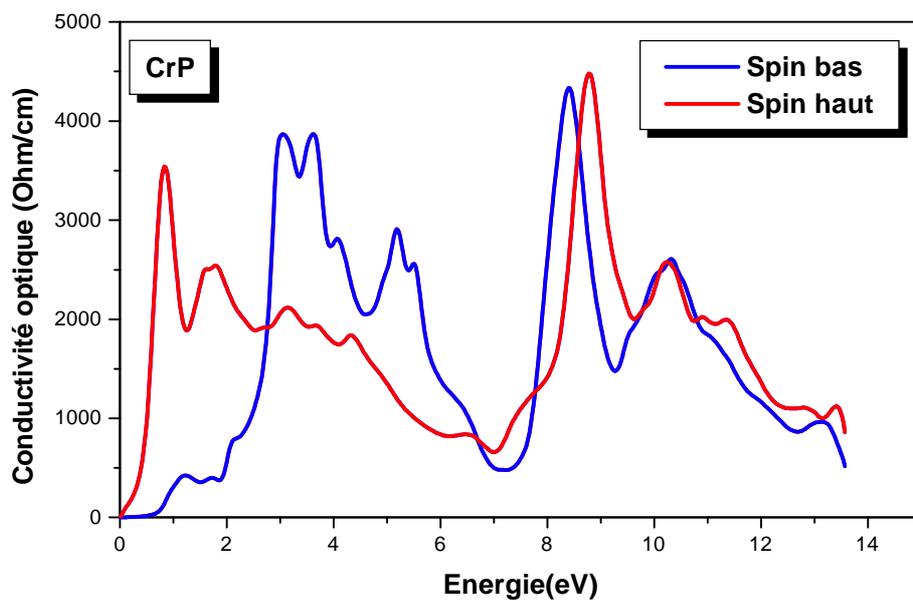
Dans ce travail nous nous intéressons à déterminer les conductivités optiques  $\sigma_{xx}$  et  $\sigma_{zz}$  dans un milieu isotrope des composés CrP, CrAs, CrSb et CrBi dans la phase Zinc-Blende.

Les figures : IV : 30-33 rassemblent l'évolution de la conductivité optique  $\sigma_{xx}$  et  $\sigma_{zz}$  entre 0 et 14 eV, obtenus par GGA-PBE des composés CrP, CrAs, CrSb et CrBi dans la phase Zinc-Blende dans le cas de spin bas et de spin haut.

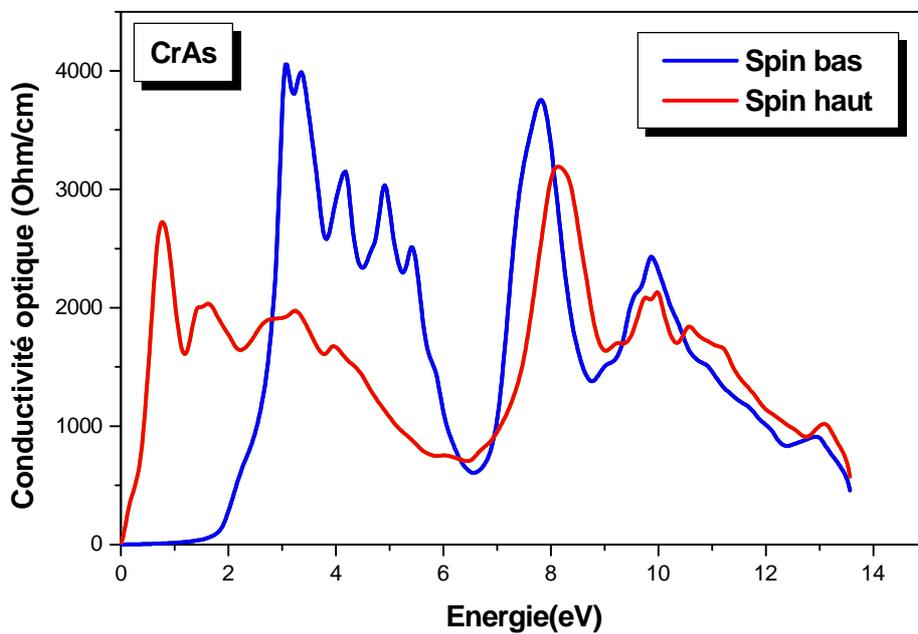
Les valeurs d'intensité du pic des composés CrP, CrAs, CrSb et CrBi dans la phase Zinc-Blende sont listées dans le tableau (IV.7).

**Tableau VI. 8 :** Valeurs des intensités du pic dans la phase Zinc-Blende des composés CrP, CrAs, CrSb et CrBi.

Les composés	CrP	CrAs	CrSb	CrBi
Intensité du pic (eV) au spin haut	8.43	8.15	7.14	0.67
Intensité du pic (eV) au spin bas	8.78	3.04	6.65	6



**Figure IV. 30.** Conductivité optique  $\sigma_{xx}$  et  $\sigma_{zz}$  de CrP spin haut et spin bas dans la phase Zinc-Blende.



**Figure IV. 31.** Conductivité optique  $\sigma_{xx}$  et  $\sigma_{zz}$  de CrAs spin bas et spin haut dans la phase Zinc-Blende.

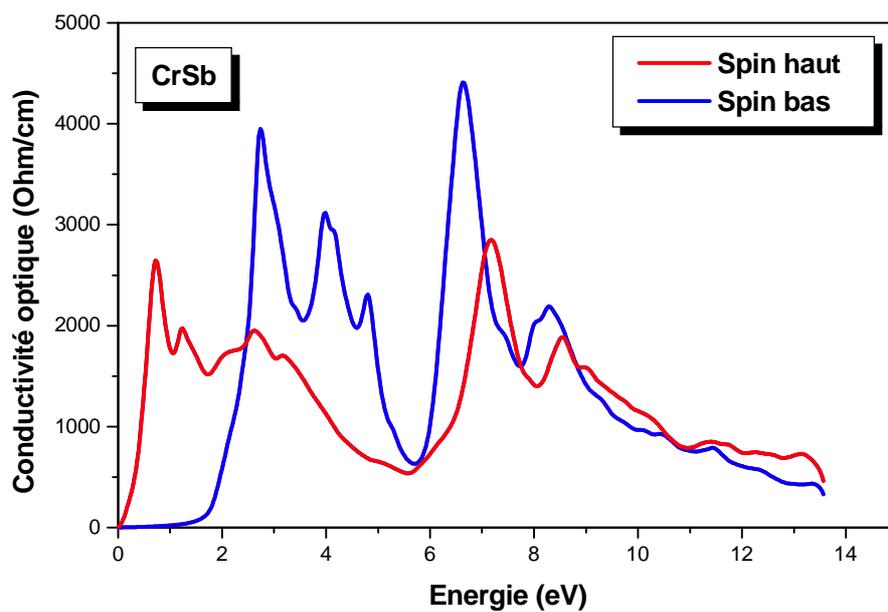


Figure IV. 32. Conductivité optique  $\sigma_{xx}$  et  $\sigma_{zz}$  de CrSb spin bas et spin haut dans la phase Zinc-Blende.

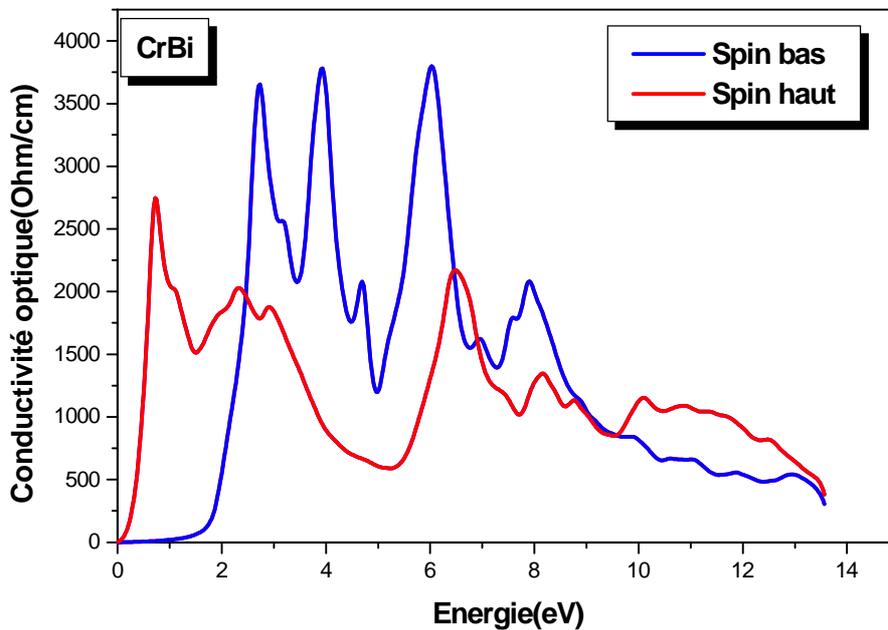


Figure IV. 33. Conductivité optique  $\sigma_{xx}$  et  $\sigma_{zz}$  de CrBi spin bas et spin haut dans la phase Zinc-Blende.

**Références**

- [1] S. Cottenier, DFT and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction, K.U. Leuven ([http://www.wien2k.at/reg\\_user/textbooks](http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks)), 2002.
- [2] P Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, an Augmented Plane Wave Plus Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria (2001).
- [3] J. P Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof *phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [4] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30, 5390 (1944).
- [5] Iosif Galanakis and Phivos Mavropoulos *Physical. Review B* 67, 104417 (2003).
- [6] Wei S-H and Zunger A 1987 *Phys. Rev. B* 37 8958; Wei S-H and Zunger A 1987 *Phys. Rev. B* 35 2340.
- [7] Galanakis I, Dederichs P H, and Papanikolaou N 2002 *Phys. Rev. B* 66 134428; Galanakis I, Dederichs P H, and Papanikolaou N 2002 *Phys. Rev. B* 66 174429.
- [8] C. Y. You et S. C. Shin. Generalized analytic formulae for magneto-optical Kerr effects, *J. Appl. Phys.*, 84, 541 (1998).
- [9] J. Zak, E. R. Moog, C. Liu, et S. D. Bader. Magneto- optics of multilayers with arbitrary magnetization directions, *Phys. Rev. B*, 43, 6423 (1991).
- [10] Š. Višnovský, R. Lopusník, M. Bauer, J. Bok, J. Fassbender, et B. Hillebrands. Magneto-optic ellipsometry in multilayers at arbitrary magnetization, *Optics Express*, 9, 121 (2001).
- [11] Š. Višnovský, R. Lopusník, M. Nývlt, V. Prosser, J. Ferré, C. Train, P. Beauvillain, D. Renard, R. Krishnan, et J. A. C. Bland. Analytical expressions for polar magneto-optics in magnetic multilayers, *Czech. J. Phys.*, 50, 857 (2000).
- [12] Š. Višnovský. Magneto-optic effects in ultrathin structures at longitudinal and polar magnetizations, *Czech. J. Phys.*, 48, 1083 (1998).
- [13] Š. Višnovský, J. Grondilová, J. Hamrle, R. Lopusník, et N. Keller. Polar and longitudinal magneto- optical Kerr effects in magnetic film / spacer / magnetic substrate system, *Czech. J. Phys.* 51, 1215 (2001).

## Conclusion générale

Les semi-métaux à base du chrome constituent un intérêt important dans la technologie des matériaux magnétiques et cela est dû à la découverte du comportement magnéto-résistant géant par A. Fert (prix Nobel 2007).

Ils sont de très bons candidats pour l'application en spintronique à leurs rapidité, car ils combinent une semi-métallicité, une température de Curie élevée, et la croissance cohérente en matière de semi-conducteurs (SC) substrats.

Dans notre travail nous avons déterminé les propriétés structurales des composés semi-métalliques à base du chrome de type CrX (X=P, As, Sb et Bi) dans les deux phases cristallines : la phase Zinc Blende et la phase NaCl en utilisant la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-PBE. Les résultats montrent que la phase cristalline NaCl est stable et la phase Zinc-Blende est métastable.

- ✓ Nous avons déterminé nos paramètres dans la phase NaCl, et nous avons également étudié les propriétés électroniques de nos composés en déterminant les structures de bandes et les densités d'états électroniques.
- ✓ Nous avons déterminé aussi les moments magnétiques totaux et locaux pour les deux phases cristallines.
- ✓ Les résultats montrent que les composés ont un caractère semi-métallique dans la phase Zinc Blende et ont un caractère métallique dans la phase NaCl.
- ✓ Nous avons pu accéder à l'effet Kerr magnéto-optique à travers la conductivité optique qui est une propriété magnéto-optique par définition

Les résultats de notre travail sont très satisfaisants et nous ne pouvons que témoigner de la fiabilité du code Wien2k et la puissance de la méthode FL/APW+lo.

Les résultats obtenus nous encouragent à étudier ces composés semi-métalliques avec d'autres phases cristallines et avec d'autres propriétés.

## Résumé

Le présent travail entre dans le cadre des semi-métaux magnétique.

Nous avons étudié les semi-métaux magnétiques à base du chrome de type  $CrX(X=P, As, Sb \text{ et } Bi)$  en utilisant des méthodes de premiers principes basées sur la Théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) à travers la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (*FP-(L) APW*) implémentée dans le code de calcul *Wien2k*. En utilisant l'Approximation *GGA-PBE* tel que développé par (Perdew, Burk et Ernzerhof) pour l'échange et corrélation, nous avons déterminé les propriétés structurales, électroniques dans les deux phases cristallines : la phase (*ZB*) et la phase *NaCl*. Les résultats montrent que la phase cristalline *NaCl* est stable et la phase *NaCl* est métastable. Les résultats dans la phase (*ZB*) est en accord avec d'autres calculs théoriques. Nous avons déterminée aussi les moments magnétiques totaux et locaux et nous avons pu accéder à que l'effet l'effet Kerr magnéto-optique à travers la conductivité optique qui est une propriété magnéto-optique par définition.

Mots-clefs : DFT, Spintronique, Kerr.

## Abstract:

In the present work we studied magnetic semi-metals at base of the chromium of the  $CrX(X=P, As, Sb \text{ and } Bi)$  using the first principles calculations based on the density functional theory (*DFT*) via the Full-Potential Linear Augmented Plan Waves (*FP-LAPW*) method implemented in the *Wien2k* code. Both the Generalised Gradient Approximation developed by (Perdew, Burk and Ernzerhof) *GGA-PBE* is used for the exchange- correlation function. we determined the structural, electronic properties in the two crystalline phases:the phase (*ZB*) and the phase *NaCl*. The results show that the crystalline phase *NaCl* is stable and the phase *NaCl* is metastable. The results in the phase (*ZB*) is in agreement with others calculate theoretical. We also determined the magnetic moments total and local and we could reach the effect with magneto-optical the Kerr effect through the optical conductivity which is a magneto-optical property by definition.

Key-words: DFT, Spintronique, Kerr.

## الخلاصة:

يدخل العمل المقدم في هذا البحث في إطار جديد للفيزياء و هو أشباه المعادن المغناطيسية. في عملنا هذا قمنا بدراسة أشباه المعادن المغناطيسية من نوع الكروم  $CrX$  باستعمال طرق المبادئ الأولى المبنية على نظرية *DFT* بواسطة طريقة *FP-LAPW* المتوفرة في برنامج المحاكاة *Wien2k* تم إستعمال النظري التقريبية *GGA - PBE* في حساب الخواص البنيوية و الخواص الكهربائية للمركب في المرحلتين *ZB* و *NaCl*. تظهر النتائج أن المرحلة *ZB* متبديل الاستقرار و المرحلة *NaCl* مستقرة. قمنا بدراسة العزم المغناطيسي المحلي و الكلي و توصلنا إلي أن الفعل Kerr مغناطيسي بصري هو خاصية مغناطيسية بصرية.

المفاتيح كلمة : DFT, Spintronique, Kerr .