



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

Université Laarbi Tébessi -Tébessa-
*Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et
de la Vie*

Département: Sciences de la Matière



N d'ordre:.....

Série:.....

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
Doctorat 3eme Cycle
Option: Physique de la Matière Condensée

Thème

Etude des propriétés structurales et magnétiques des semi-conducteur Cu_2O dopées avec les métaux de transition

Présentée par:

Djabri Imene

Devant le jury

MOHAMMED LOTFI BENKHEDIR
FAIÇAL CHEMAM
MAHTALI MOHAMED
BAADJI NADJIB
ABDELMALEK BOUMALI

Prof. Président
Prof. Rapporteur
Prof. Examineur
MCA Examineur
Prof. Examineur

Université Laarbi-Tébessi, Tébessa
Université Laarbi-Tébessi, Tébessa
Université de Constantine 1
Université Mohammed Boudiaf, Msila
Université Laarbi-Tébessi, Tébessa

الإهداء

ابتدئ بشكر المولى عز و جل الذي رزقني العقل و حسن التوكل عليه سبحانه و تعالى و على نعمه الكثيرة التي رزقني إياها... الحمد و الشكر لله

إلى من كلله الله بالهيبة و الوقار إلى من أحمل أسمه بكل افتخار ستبقى كلماتك نجوما أهتدي بها اليوم وفي الغد وإلى الأبد...أبي العزيز

إلى ملاكي في الحياة...إلى معنى الحب و التفاني...إلى بسمه الحياة و سر الوجود...إلى من كان دعاؤها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي ... أمي الحبيبة

إلى رفيق دربي في هذه الحياة إلى... من أرى التفاؤل بعينه و السعادة في ضحكته...إلى من تطلعت لنجاحي بنظرات الأمل إلى زوجي العزيز طلال...

إلى نور عيوني و سر سعادتي أولادي الحبيبة إسراء و العزيز عبد الحفيظ

إلى النجوم و الكواكب إلى الورود البهية... إلى من تميزوا بالوفاء و العطاء...إلى من شاركوني حنان وادي... أخواتي **فاطمة** ذات القلب الكبير وثنائها الخطير عبد المعز و عبد المجيب...إلى **فتيحة** الحنون و فراشاتها الثلاث هبية الرحمان ريناد و لينا... **علمية** الحبيبة الدلوعة... و اخوي العزيزين على قلبي **وائل حسين** و **معتز عبد العظيم**

إلى بنابيع الصدق الصافي...إلى من معهم سعدت و برفقتهم في دروب الحياة الحلوة و الحزينة سرت...إلى من كانوا معي على طريق النجاح و الخير... إلى من عرفت كيف أجدهم و علموني أن لا أضيعهم صديقاتي و حبيباتي **حياة**. **عفاف**. **توتة**. **نجاه**. **أمينة**

TABLE DE MATIÈRE

Liste des tableaux.....	<i>i</i>
Liste des figures.....	<i>ii</i>
Liste de symbole.....	<i>iii</i>
Introduction générale.....	1

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS

I.1. Introduction sur la spintronique.....	01
I. 2/ Les applications de la spintronique :... ..	02
I .3/ L'injection de spin	03
I .3. 1. Spin FET et Spin LED	03
I .4/ Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)	04
I.4.1/Les familles des semi conducteurs magnétiques dilués	04
I.4.2/ Les oxydes Magnétiques dilués (DMO).....	05
I.5/ Les interactions magnétiques :.....	05
I.5.1/ Super-échange	05
I.5.2/ Double échange	06
I.5.3/Le couplage Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY)	07
I.6/ Les semi conducteurs magnétiques diluée à base de Cu ₂ O.....	07
I .6.1/L'Oxyde de cuivre pur.....	07
I.6.2/Structure cristalline	08
I.6.3/Propriétés physiques de Cu ₂ O	10
I.6.4/ Préparation de Cu ₂ O	10
1.6.5/La théorie fonctionnelle de la densité	11
I.6.6 /Propriétés électriques et de transport	12
I .6.7. Propriétés optiques	13
Références	16

CHAPITRE II : APERÇU SUR LE CADRE THÉORIQUE

II.1/Introduction.....	20
II.2/niveau 1 : les approximations.....	20
II.2.1/ Approximation de Born-Oppenheimer.....	20
II.2.2/Approximation de Hartree-Fock	25
II.3 niveau 2 : Théorie de la fonctionnel de densité	31
II.3.1/II.3.1.Théorèmes de Hohenberg et Kohen	31
Théorème 1	31
Théorème 2	32
II.4/ l'équation de Kohn-sham	32
II.5/Les fonctionnelles de la DFT	37
II.5.1/L'approche locale de la densité	37
II.5.2.Introduction du spin dans l'approche locale de la densité	37
II.5.3.Améliorations sur l'approximation locale.....	38
II.5.3.1 /L'introduction du gradient : approximation généralisée de gradient.....	38
II.5.3.2 /Échange Exact et les fonctionnels hybrides pour les électrons corrélés.....	39
II.6 /la méthode APW.....	40
II.6.1 /La méthode de LAPW.....	42
II.6.1.1 /La méthode standard.....	43
II.7. Le code WIEN2k.....	44
II.7.1 /L'initialisation.....	44
II.7.2 /Calcul SCF.....	45
II.7.3 /Utilisation des tâches pour le calcul des propriétés.....	45
Références.....	47

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

III.1/ Détails de calcul.....	50
III.2/ Propriétés structurales.....	50
III.3/ Propriétés électroniques	53

III.4/Propriétés magnétiques	62
III.5/ Les propriétés optiques	64
III.5.1/ III.5.1.La fonction diélectrique.....	64
III.5.2// Le spectre de perte d'énergie électronique (Eloss function), l'indice de réfraction, et la réflectivité	68
Conclusion générale.....	71
Références.....	72

Résumé

Dans notre thèse nous étudions les propriétés magnétiques et optiques du dopage de Cu_2O avec Co. Nous avons étudié d'abord les propriétés électroniques et structurales de Cu_2O en utilisant l'optimisation de la constante de réseau qui est de $4,18 \text{ \AA}$. Le gap d'énergie calculé se trouve entre $0,825 \text{ eV}$ et $1,5 \text{ eV}$, ces valeurs sont en accord avec les résultats expérimentaux. Les atomes Co sont insérés dans Cu_2O au moyen de la théorie fonctionnelle de densité (DFT) en utilisant les approximations LSDA, LSDA + U et LSDA + MBJ dans le code WIEN2k, basé sur le modèle de supercell en mettant 12, 24 et 48 atomes dans $(1 \times 1 \times 2)$, $(1 \times 2 \times 2)$ et $(2 \times 2 \times 2)$ supercell respectivement avec un ou deux atomes de cuivre étant remplacés par des atomes de cobalt. La différence d'énergie entre le couplage ferromagnétique et antiferromagnétique des spins situés sur le Co de remplacement ont été calculés afin d'obtenir un meilleur couplage d'échange magnétique pour ce composé particulier. Le composé étudié présente des moments magnétiques entiers stables de $2 \mu\text{B}$ et $4 \mu\text{B}$ lors du dopage avec 2 atomes de Co. Les propriétés optiques ont également été trouvées. Les résultats obtenus dans cette étude démontrent l'importance de l'effet magnétique dans Cu_2O .

Abstract

In our thesis we investigate the magnetic properties of Co doped Cu_2O . We studied first the electronic and structural properties of Cu_2O using the optimization of the lattice constant which is 4.18 Å. The calculated gap is found between 0.825 eV and 1.5 eV, these values are in good agreement with the experimental results. The Co atoms are inserted in Cu_2O by means of the density functional theory (DFT) using LSDA, LSDA+U and LSDA+MBJ approximations in the WIEN2k code, based on the supercell model by setting up 12, 24 and 48 atoms in $(1 \times 1 \times 2)$, $(1 \times 2 \times 2)$ and $(2 \times 2 \times 2)$ supercells respectively with one or two copper atoms being replaced by cobalt atoms. The energy difference between the ferromagnetic and anti-ferromagnetic coupling of the spins located on the substitute Co have been calculated in order to obtain better insights to the magnetic exchange coupling for this particular compound. The studied compound exhibits stable integer magnetic moments of $2 \mu_B$ and $4 \mu_B$ when doping with 2 atoms of Co. Optical properties have also been worked out. The results obtained in this study demonstrate the importance of the magnetic effect in Cu_2O .

ملخص:

في أطروحتنا هذه ندرس الخصائص المغناطيسية و الضوئية لأكسيد النحاس الثنائي المطعم بالكوبالت

درسنا في البداية الخصائص البنيوية و الالكترونية لأكسيد النحاس الثنائي باستعمال طريقة تحسين ثابت الشبكة الذي وجدنا ان له قيمة مساوية ل 4.18 \AA و عصابة الطاقة الممنوعة المحسوبة وجدت لها قيم تتراوح بين 0.8 eV و 1.5 eV هذه القيم تتوافق مع النتائج التجريبية. ذرنا الكوبالت وضعت داخل بنية أكسيد النحاس باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية باستعمال التقريبات LSDA+U , LSDA+mBJ , LSDA في برمجية WIEN2K المرتكزة على نموذج SUPERCELLES ببنيات $(1 \times 1 \times 2)$ و $(2 \times 2 \times 2)$

لدراسة الخصائص المغناطيسية يتم استبدال ذرتي نحاس بذرتي كوبالت وإيجاد الاختلاف في طاقة التبادل المغناطيسي نقوم بحساب الفرق بين الحالتين الفيرومغناطيسية و ضد الفيرومغناطيسية لإيجاد أحسن طاقة تبادل مغناطيسي ملائم لهذا المركب. المركب المدروس الذي يظهر عزما مغناطيسيا قيمته $2 \mu\text{B}$ و في حالة التطعيم بذرتي كوبالت فان قيمة هذا العزم تصبح $4 \mu\text{B}$

الخواص الضوئية قد درست و وجد أن النتائج المحسوبة و المتحصل عليها تبين أهمية التطعيم المغناطيسي الذي تخلفه ذرة الكوبالت داخل أكسيد النحاس الثنائي

LISTE DES TABLEAUX

Tableau N°	Titre	Page
(I-1)	<i>Propriétés cristallographiques, élastiques et électroniques de Cu₂O</i>	10
(I-2)	<i>Valeurs de gap d'énergie et de gap optique par rapport à d'autres résultats théoriques et expérimentaux</i>	11
(III-1)	<i>Les valeurs du paramètre de maille optimisée</i>	50
(III-2)	<i>Valeurs de gap d'énergie calculé du Cu₂O obtenue avec le paramètre de réseau optimisé $a = 4,18 \text{ \AA}$.</i>	54
(III-3)	<i>Valeurs de gap d'énergie du Co-dopé Cu₂O obtenu avec $a = 4,18 \text{ \AA}$.</i>	62
(III-4)	<i>Valeurs du moment magnétique total et partiel de Cu₂O dopé au Co.</i>	63
(III-4)	<i>Les modes de couplage magnétique de deux atomes de Co dopé dans Cu₂O</i>	64

LISTE DES FIGURES

N°	Titre	Page
I-1	<i>Représentation du mécanisme de diffusion dans les structures à GMR pour une configuration (a) antiparallèle et (b) parallèle des aimantations des couches ferromagnétiques.</i>	02
I-2	<i>(Représentation schématique du SpinFET (Spin Field effect Transistor)</i>	03
I-3	<i>(Diode électroluminescente Spin LED (Spin Light Emitting Diode)</i>	03
I-4	<i>Température de Curie calculée pour différents semi-conducteurs avec un dopage 5% de Mn et de 3.5×10^{20} trous cm^{-3}</i>	04
I-5a	<i>Supér-échange: cas de deux ions Mn^{4+} et Mn^{3+} séparés par un ion oxygène</i>	06
I-5b	<i>Double échange : cas de deux ions Mn^{4+} et Mn^{3+} séparés par un ion oxygène</i>	07
I-6	<i>Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu_2O</i>	10
I-7	<i>Structure de bande de Cu_2O</i>	11
I-8	<i>Concentrations de la série d'échantillons d'oxyde de cuivre pulvérisés déterminés à partir des mesures Hall.</i>	12
I-9	<i>Dépendances de l'effet Hall en fonction de la température des films de Cu_2O préparés en oxydant des feuilles de cuivre à 1000°C (cercles rouges). Les lignes représentent aspect théoriques de la diffusion de phonon</i>	13
I-10	<i>Courbe gauche: partie réelle de la fonction diélectrique ϵ_1 de Cu_2O juste après le dépôt (ligne noire) et d'un film recuit à 930°C (ligne rouge) obtenu par des mesures d'ellipsométrie. Courbe droite: Partie imaginaire de la fonction diélectrique ϵ_2 de Cu_2O juste après le dépôt (ligne noire) et d'un film recuit à 930°C (ligne rouge) obtenu par mesure d'ellipsométrie.</i>	13
I-11	<i>Coefficient d'absorption d'un film Cu_2O préparé à la température ambiante (ligne noire) et d'un film recuit à 930°C (ligne rouge). Le film recuit présente des pics excitoniques bien définis dans la gamme 2.0-3.0 eV.</i>	14
II-4-1	<i>Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn- Sham .</i>	35
II-4-2	<i>Organigramme de la DFT</i>	36
II-4-3	<i>potentiel Muffin-Tin .</i>	41
II-7-1	<i>Le Data Flow du code Wien2k.</i>	46
III-1	<i>La variation de l'énergie totale en fonction du volume de Cu_2O dans l'approximation : PBE-GGA.</i>	51
III-2	<i>La variation de l'énergie totale en fonction du volume de Cu_2O dans l'approximation : LSDA.</i>	51
III-3	<i>La variation de l'énergie totale en fonction du volume de Cu_2O dans l'approximation : WC-GGA.</i>	52
III-4	<i>La variation de l'énergie totale en fonction du volume de Cu_2O dans l'approximation: PBEsol-GGA.</i>	52
III-5	<i>Les super-réseaux de Cu_2O ; de $1 \times 2 \times 2$ (à gauche) et de $2 \times 2 \times 2$ (à droite) en structure cubique</i>	53
III-6a	<i>Structure de bande et densité d'état total pour Cu_2O pure (structure $1 \times 1 \times 1$) utilisant</i>	55

l'approximation LSDA.

III-6b	<i>Structure de bande et densité d'état total pour Cu_2O pure (structure $1 \times 1 \times 1$) utilisant l'approximation LSDA+mBJ</i>	55
III-7a	<i>Structure de bande et densité d'état total pour Cu_2O pure (structure $1 \times 1 \times 2$) utilisant l'approximation LSDA.</i>	56
III-7b	<i>Structure de bande et densité d'état total pour Cu_2O pure (structure $1 \times 1 \times 2$) utilisant l'approximation LSDA+Mbj</i>	56
III-8a	<i>Structure de bande et densité d'état total pour Cu_2O pure (structure $1 \times 2 \times 2$) utilisant l'approximation LSDA.</i>	57
III-8b	<i>Structure de bande et densité d'état total pour Cu_2O pure (structure $1 \times 2 \times 2$) utilisant l'approximation LSDA+Mbj</i>	57
III-9a	<i>Structure de bande et densité d'état total pour Cu_2O dopé par un atome de Co (structure $1 \times 1 \times 2$) utilisant l'approximation LSDA.</i>	58
III-9b	<i>Structure de bande et densité d'état total pour Cu_2O dopé par un atome de (structure $1 \times 1 \times 2$) utilisant l'approximation LSDA+Mbj.</i>	58
III-10a	<i>Structure de bande et densité d'état total pour Cu_2O dopé par un atome de Co (structure $1 \times 2 \times 2$) utilisant l'approximation LSDA.</i>	59
III-10b	<i>Structure de bande et densité d'état total pour Cu_2O dopé par un atome de (structure $1 \times 2 \times 2$) utilisant l'approximation LSDA+Mbj.</i>	59
III-11a	<i>Structure de bande et densité d'état total pour Cu_2O dopé par deux atomes de Co (structure $1 \times 1 \times 2$) utilisant l'approximation LSDA.</i>	60
III-11b	<i>Structure de bande et densité d'état total pour Cu_2O dopé par deux atomes de Co (structure $1 \times 1 \times 2$) utilisant l'approximation LSDA+Mbj.</i>	60
III-12a	<i>Structure de bande et densité d'état total pour Cu_2O dopé par deux atomes de Co (structure $1 \times 2 \times 2$) utilisant l'approximation LSDA.</i>	61
III-12b	<i>Structure de bande et densité d'état total pour Cu_2O dopé par deux atomes de Co (structure $1 \times 2 \times 2$) utilisant l'approximation LSDA+Mbj.</i>	61
III-13a	<i>parties réel $\mathcal{E}_1(\omega)$ et imaginaire $\mathcal{E}_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour Cu_2O pur (super-réseau $1 \times 1 \times 2$)</i>	66
III-13b	<i>Parties réel $\mathcal{E}_1(\omega)$ et imaginaire $\mathcal{E}_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour Cu_2O dopé au Co (supercell $1 \times 1 \times 2$)</i>	66
III-14a	<i>Parties réel $\mathcal{E}_1(\omega)$ et imaginaire $\mathcal{E}_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour Cu_2O pur (super-réseau $1 \times 2 \times 2$)</i>	67
III-14b	<i>Parties réel $\mathcal{E}_1(\omega)$ et imaginaire $\mathcal{E}_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour Cu_2O dopé au Co (super-réseau $1 \times 2 \times 2$)</i>	67
III-15a	<i>Le spectre de perte d'énergie électronique calculé $L(\omega)$, l'indice de réfraction, et la réflectivité optique $n(\omega)$ de Cu_8O_4.</i>	69
III-15b	<i>Le spectre de perte d'énergie électronique calculé $L(\omega)$, l'indice de réfraction, et la réflectivité optique $n(\omega)$ de $\text{Cu}_7\text{Co}_1\text{O}_4$</i>	69
III-16a	<i>Le spectre de perte d'énergie électronique calculé $L(\omega)$, l'indice de réfraction, et la réflectivité optique $n(\omega)$ de Cu_{16}O_8</i>	70

III-16b *Le spectre de perte d'énergie électronique calculé $L(\omega)$, l'indice de réfraction, et la réflectivité optique $n(\omega)$ de $Cu_{15}Co_1O_8$.*

LISTE DES SYMBOLES

Symbole	Abréviation
<i>DMS</i>	<i>Dilute magnetic semiconductor (Semi conducteur magnétique dilué)</i>
<i>DMO</i>	<i>Semi-conducteurs magnétiques dilué à base d'oxydes (Oxyde semiconductors dilue)</i>
<i>LED</i>	<i>Light emitting diode (Diode électro-luminescente)</i>
<i>FET</i>	<i>Field effect transistor (Transistor à l'effet de champ)</i>
<i>GMR</i>	<i>Giant magnetoresistance (Magnéto résistance géante)</i>
<i>TM</i>	<i>Ensemble de métaux de transition</i>
<i>Co</i>	<i>Le Cobalt</i>
<i>RKKY</i>	<i>Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida</i>
<i>Cu₂O</i>	<i>Cuprous oxyde (L'oxyde de cuivre)</i>
<i>BO</i>	<i>Born-Oppenheimer</i>
<i>HF</i>	<i>Hartree-Fock</i>
<i>DFT</i>	<i>La théorie de la fonction de densité (Density FunctionTheory)</i>
FM	<i>Ferromagnétique (Ferromagnetic)</i>
AFM	<i>Anti-Ferromagnétique (Anti-Ferromagnetic)</i>
<i>LDA</i>	<i>Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)</i>
<i>LSDA</i>	<i>local spin Density Approximation (Approximation de la densité de spin localisé)</i>
<i>U</i>	<i>Le terme d'Hubbard</i>
<i>GGA</i>	<i>Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)</i>
<i>APW</i>	<i>Onde Plane Augmenté (Augmented Plane Wave)</i>

LISTE DES SYMBOLES

<i>MT</i>	<i>Muffin-tin</i>
<i>RMT</i>	<i>Rayon Muffin-Tin</i>
<i>LAPW</i>	<i>Augmentation linéarisée du plan d'ascension (Linearized Augmented Plane Wave)</i>
<i>DOS</i>	<i>Density of states (Densité des états)</i>
<i>NN</i>	<i>Nearest Neighbor (Les plus proches voisins)</i>
<i>MBJ</i>	<i>Becke-Johnson modifié (Modified Becke-Johnson)</i>
<i>TDOS</i>	<i>Densité Total d'états (Total Density of State)</i>
<i>FP-LAPW</i>	<i>Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave (Potentiel Plein d'Augmentation Linéarisée du Plan d'ascension)</i>

Introduction générale

Récemment, de nombreux efforts ont été mis sur l'exploitation de nouveaux semi-conducteurs qui conviennent comme des semi-conducteur magnétique dilué (DMS) en raison de l'importance de leurs applications potentielles dans les dispositifs spintroniques et aussi de leur importance dans le magnétisme.

L'oxyde de cuivre Cu_2O en tant que semi-conducteurs magnétiques dilués à de type p (DMS) attire de plus en plus d'attention en raison de ses avantages, tels que la structure et sa composition simple, la toxicité et le faible coût de production. Son gap d'énergie est de 2,1 eV [1,2], donc il a été utilisé dans le domaine des cellules solaires, [3-6] et DMS [7]

En raison de l'effet important de l'atome magnétique dans le semi-conducteur, les métaux de transition comme Mn, Fe, Ni et Co sont dopés dans des d'oxydes de semi-conducteur tels que Cu_2O , TiO_2 et ZnO pour former un matériau semi-conducteur magnétique dilué [8]. Des études ont rapporté que le dopage pourrait améliorer les propriétés électroniques, magnétiques et optiques[9,10], comme Mn, Fe, Co et Ni pour doper Cu_2O par Sieberer[11]. Les couches minces de Cu_2O préparés par croissance épitaxiale films épitaxiaux dopés Mn rapportés Par Liu et al. [12,13], et co-dopée Cu_2O par Antony et al. [14]. Kale et al Ont également constaté que les films co-dopés Cu_2O pourraient être ferromagnétiques par co-dopage avec Al [15]. D'autre part, il existe encore des rapports indiquant qu'aucun signe de ferromagnétisme n'est observé dans les films Cu_2O dopés par le Mn [16].

Les propriétés électroniques de Cu_2O est la principale motivation de notre travail est d'explorer la possibilité d'induire le ferromagnétisme dans l'oxyde cuivreux par dopage de quelques pourcent d'atomes de cobalt pour comprendre le phénomène du spintronic. L'autre aspect est d'étudier les propriétés optiques telles que l'indice de réflectivité et de réfraction de divers composés qui n'a pas fait beaucoup de travaux malgré la grande importance dans les applications des matériaux optoélectroniques.

Notre thèse compose de trois chapitres :

Le premier chapitre est dévoué à la présentation de domaine d'application des semi-conducteurs magnétiques dilués, on donnera un aperçu des applications possibles que sont la Spin LED et le Spin FET. Ces exemples de dispositifs nous permettront de

souligner l'importance des DMS dans la réalisation de composants de l'électronique de spin. Différentes familles de semi-conducteurs magnétiques et aussi Les différents types d'interaction d'échange dans les semi-conducteurs magnétiques ont été expliquées. Aussi on a un aspect de la de la théorie de la densité fonctionnelle des travaux sur Cu_2O .

Dans le deuxième chapitre nous présentons la DFT, les équations de Kohn-Sham et montrons les deux approximations bien connues du potentiel d'échange de corrélation à savoir celle de la densité locale ou *LDA* et celle du gradient généralisé ou *GGA*

Pour le troisième chapitre on discute les résultats obtenues ; les propriétés structurale, électroniques, magnétique et optique de Cu_2O avant et après le dopage. Toutes les propriétés sont calculées théoriquement en utilisant l'onde plane augmentée linéairement (FL PLAW) dans la théorie fonctionnelle de densité (DFT) avec la méthode locale d'approximation de densité de spin (LSDA), (LSDA + U) et (LSDA + MBJ) dans la théorie fonctionnelle de densité, nous avons explicitement inclus le terme d'interaction Coulomb sur place dans l'hamiltonien, qui décrit des systèmes fortement corrélés qui contiennent des méthodes de métal de transition (électron 3d) et LSDA + MBJ pour utiliser le potentiel Modifié de Becke-Johnson (MBJ) pour permettre le calcul des écarts de bande avec précision. De nombreux résultats ont été obtenus et comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

Nos résultats étudiés peuvent offrir des données théoriques pour les applications du Cu_2O dopé au Co dans le domaine magnétiques et optoélectroniques.

Référence :

- [1] Y. Guangwei, H. Xiaobo, L. Duo, S. Daliang, L. Jing, Z. Huaijin, L Hong and W. Jiyang , *Electroanalytical chemistry*,**638**,225,(2010).
- [2] A. Asar, S .Namdeo and J .Gajbhiye ,*Sol. State Chemistry*,**183**, 3100,(2010)
- [3] A.A. Ogwu, E .Bouquerel, O .Ademosu, S .Moh, E .Crossan and F .Placido *Phys. D*, **38** ;266,(2005)
- [4] A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci and R. Vasanthi ,*Appl. Phys.Lett.***88** (2006) 163502
- [5] H.M.Wei, H.B.Gong, L.Chen, M. Zi and B.Q.Cao, *Phys. Chem.C* **116** (2012)10510,.
- [6] C. Malerba, C. L. Azanza Ricardo, M. D’Incau, F .Biccari, P. Scardi and. A. Mittiga , *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **105** (2012)192
- [7] R.G. Delatorre, M.L. Munford, R. Zandonay, V. C. Zoldan, A. A. Pasa, W .Schwarzacher, M .S. Meruvia and I .A. Hümmelgen *Appl.Phys.Lett.* **88** (2006)3504
- [8] I .S. Brandt, E. Lima, M. A. Tumelero, J .J. S. Acuna, A. D. C .Viegas, R. D. Zysler, A. A . Pasa,*IEEE Transactions on magnetic*,**47**(2011)2640,
- [9] Z. Y. Zhao , J .Yi, and D. C. Zhou, *Chin. Phys. B***23**(2014)017401,
- [10] Ch. Chieh-Cheng and W. Hsuan-Chung, *Materials*, **9**(2016)164,
- [11] M. Sieberer, J .Redinger, and. P. Mohn, *Phys. Rev. B***75**(2007)035203
- [12] M .Wei, N. Braddon, D. Zhi, P. A. Midgley, S .K. Chen, M. G. Blamire and J .L .MacManus-Driscoll, *Appl.Phys.lett.***86**(2005) 072514
- [13] Y. L. Lui, S .Harrington, K.A. Yates, M. Wei, M.G. Blamire, J.L. MacManus- Driscoll and Y. C. Liu , *App.Phys.Lett.* **87**(2005)222108
- [14] J .Antony, Y .Qiang, M. Faheem and D. Meyer, *App. Phys.Lett.* **90** (2007)013106
- [15] S.N. Kale, S.B. Ogale, S.R. Shinde, M .Sahasrabuddhe,V.N. Kulkarni, R.L. Greene and T .Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **82**(2003)2100
- [16] L.Q. Pan, H. Zhu, C.F. Fan,W.G. Wang, Y. Zhang and J. Q. Xiao *Appl. Phys.* **97**(2005)10D318

Chapitre I

I.1. Introduction sur la spintronique

L'industrie de la microélectronique a été à l'avant-garde de la technologie de l'information, fournissant les dispositifs nécessaires pour un traitement et un stockage rapides et efficaces de l'information. Ces dispositifs utilisent les propriétés de charge des électrons (ou trous) pour contrôler le flux de courant à travers un dispositif. Par l'organisation appropriée des transistors sur une puce, l'information peut être calculée par la logique numérique de la charge électronique. L'augmentation de la puissance de calcul brute et de la vitesse de ces transistors au cours des 50 dernières années a été propulsée par une importante tendance à la miniaturisation.

D'autre part, la technologie de stockage de l'information repose sur une autre propriété fondamentale des électrons : le spin quantique de l'électron. Le magnétisme dans les solides est une conséquence directe de la propriété de spin des électrons, où ils ont deux états de spin disponibles, spin-up et spin-down. Des informations binaires peuvent être codées sous forme de domaines magnétiques non volatils dans les grains de matériau ferromagnétique [1]. À mesure que la taille de ces domaines diminue, plus d'informations peuvent être stockées par unité de surface d'un matériau.

Les augmentations de la densité de stockage magnétique se sont produites à des taux plus rapides que n'importe quelle autre industrie dans l'histoire, avec la densité de stockage augmentant plus de 50 millions de fois depuis la création du premier disque dur en 1957 [2]. Les progrès de l'enregistrement perpendiculaire sont prévus pour pousser les densités de surface encore plus élevées en dissuadant la limite super-paramagnétique à $1\text{Tb} / \text{in}^2$, et la recherche sur les nouveaux systèmes d'enregistrement pourrait pousser des densités encore plus élevée [3].

Alors que les propriétés de charge et de spin de l'électron ont généré séparément deux des technologies les plus rapidement améliorées de notre temps, on a peu fait pour combiner les deux pour fonctionner simultanément dans le même matériau, une idée qui peut conduire à d'autres améliorations dans les technologies de l'information au-delà des limites de la miniaturisation. Le champ naissant de l'électronique de spin (ou spintronique) doit assimiler ces deux propriétés fondamentales pour former la base d'une nouvelle conception des dispositifs [4].

I. 2. Les applications de la spintronique :

Le concept général de la spintronique est de placer des atomes ferromagnétiques sur un matériau non magnétique et d'utiliser l'influence du *spin* sur la mobilité des électrons dans ces matériaux [5].

Par exemple, les structures multicouches métalliques affichant une grande valeur de la magnétorésistance (appelées magnétorésistance géante) ; l'avènement de la technologie GMR est devenu une industrie de plusieurs milliards de dollars et a révolutionné les têtes de lecture utilisées dans la technologie du disque dur[6] entraînant de fortes augmentations du stockage sur le disque dur[7]. Ces dispositifs sont constitués d'une structure alternative des couches de matériaux ferromagnétiques et les matériaux non ferromagnétiques.

La résistance à travers le dispositif dépend de l'orientation du moment magnétique relative à des couches ferromagnétiques. Pour un alignement antiparallèle des couches ferromagnétiques, un électron de spin donné interagit successivement avec une couche dont l'aimantation est orientée parallèlement à son spin, dans laquelle il est peu diffusé, et avec une couche dont l'aimantation est orientée antiparallèlement à son spin, dans laquelle il est fortement diffusé. Ainsi, pour une configuration antiparallèle des aimantations des couches ferromagnétiques, les deux types d'électrons sont fortement diffusés dans une couche ferromagnétique sur deux et la résistance de la structure est élevée [8] ce qui est montré dans la figure (I.1). Inversement, les électrons dont le spin est parallèle à l'aimantation sont peu diffusés. La distance parcourue avant diffusion devient très importante ce qui se traduit par une réduction de la résistance.

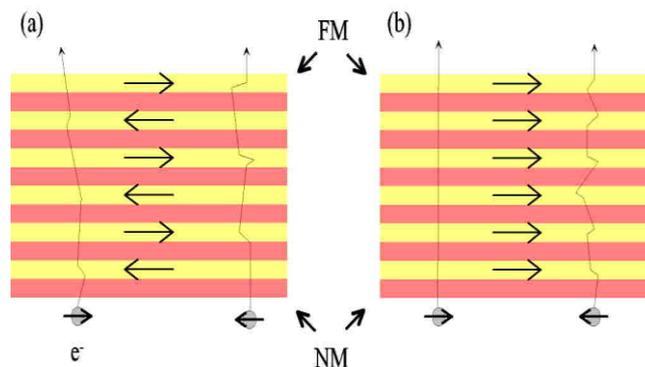


Figure (I.1) :

Représentation du mécanisme de diffusion dans les structures à GMR pour une configuration (a) antiparallèle et (b) parallèle des aimantations des couches FM. Les flèches dans les couches représentent la direction de l'aimantation et celles portées par les électrons représentent leur direction de spin [9].

I.3. L'injection de spin

I.3.1. Spin FET et Spin LED

Il est important de trouver des composants qui combinent les propriétés des matériaux magnétiques pour le stockage de données et la capacité des semi-conducteurs à manipuler des signaux électriques ou optiques [10]. L'un des exemples d'injection et de détection de spin est la Spin FET (Fig. I.2), qui constituée d'un injecteur en matériau ferromagnétique qui injecte des porteurs polarisés en spin dans un puits quantique. Entre une source et un drain ferromagnétiques, le spin des porteurs dans le canal semi-conducteur pouvant être modulé par une tension de grille et /ou un champ magnétique [11]. Une modification de l'orientation magnétique de la source ou du drain peut changer les propriétés du transistor, ainsi que la modification de reconfiguration d'éléments magnétiques.

D'autres composants ont été récemment proposés, comme une diode électroluminescente magnétique (spin-LED) présenté par Figure (I.3). Ce dernier constituée d'un injecteur en matériau ferromagnétique qui injecte des porteurs polarisés en spin dans un puits quantique. La recombinaison radiative de ces porteurs induit l'émission de lumière polarisée circulairement. L'injecteur de spin peut être réalisé en semi-conducteur magnétique dilué [12]. La figure (I.2) montre le schéma d'un tel dispositif.

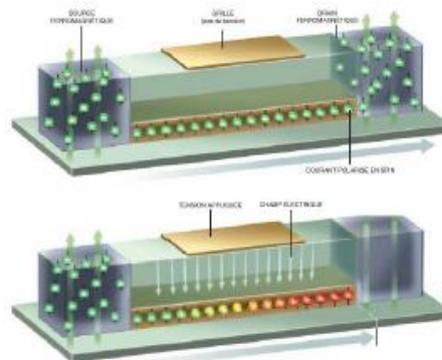


Figure (I.2) : (Représentation schématique du SpinFET (Spin Field effect Transistor) [10])

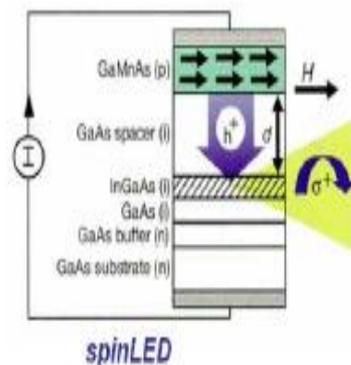


Figure (I.3): (Diode électroluminescente Spin LED (Spin Light Emitting Diode) [10])

I.4. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) :

Ce sont des semi-conducteurs dans lequel une certaine quantité d'atomes du semi-conducteur hôte est substituée par des atomes portant un moment magnétique. Par exemple des ions de la série des métaux de transition de couche $3d$ (Co, Mn, ...) et $4f$ (Gd ...). Ce qui a permis de créer des semi-conducteurs présentant en outre des propriétés magnétiques très couplées aux propriétés électroniques, et c'est cette combinaison des avantages de la microélectronique et des possibilités de l'électronique de spin qui a donné naissance à de nouveaux dispositifs avec des fonctionnalités à la fois optiques, électroniques et magnétique [13].

I.4.1. Les familles des semi conducteurs magnétiques dilués :

La nature nous présente des semi-conducteurs ferromagnétique ou ferrimagnétique comme EuO, qui est un semi-conducteurs de structure spinelles ou les ions magnétiques forment un réseau périodique [14]. Ces matériaux ne sont pas en général compatibles avec les semi-conducteurs le plus utilisé dans l'industrie tel que le Si ou le GaAs. De plus, leur température de Curie est très basse, typiquement inférieure à 100K. Les DMS sont une possibilité pour contourner ces problèmes.

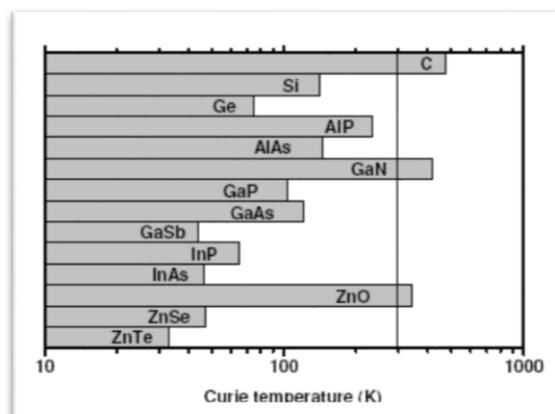


Figure (I.4) : Température de Curie calculée pour différents semi-conducteurs avec un dopage 5% de Mn et de $3.5 \cdot 10^{20}$ trous cm^{-3} [15]

Du point de vue théorique, la compréhension des mécanismes responsables du ferromagnétisme dans les DMS a été beaucoup étudiée par Dietl et al [15], où les auteurs présentent un modèle théorique pour expliquer le ferromagnétisme dans GaMnAs, ce modèle a été étendue pour les autres semi-conducteurs. La figure (I.4) montre la température de Curie prédit par ce modèle pour un certain nombre de semi-conducteurs magnétiques dilués. Le modèle prédit pour GaMnN et ZnMnO a une température de Curie supérieure à la température ambiante, ce qui a motivé les études récentes sur ces matériaux. Toutefois, le semi-conducteur magnétique dilué le plus étudié est actuellement le GaMnAs.

Les propriétés de transport tunnel de ce semi-conducteur ainsi qu'une introduction au magnétisme dans les semi-conducteurs est donné par Mattana [16].

Nous pouvons référencier différents types de semi-conducteur magnétique dilué selon leur matrices initiales avant le dopage par une impureté magnétique.

- type III-V où l'on trouve entre autre le GaMnAs et le InMnAs.
- type IV comme les DMS à base de Si ou de Ge dopés au Cr, Mn, Ni ou Fe [17]
- type IV-VI comme le $Pb_{1-x-y}Sn_xMn_yTe$.
- type II-VI, par exemple ZnTMO et CdTMTe (TM = ion de la série des métaux de transition).
- Les oxydes semi-conducteurs qui sont également beaucoup étudiés tel que le TiO_2 [18], SnO_2 [19], HfO_2 [20], et Cu_2O .

I.4.2. Les oxydes Magnétiques dilués (DMO) :

En 2001, Matsumoto et al [21] et Ueda et al [22] ont réussi les fabrications des couches minces de TiO_2 et ZnO dopé au Co, où la température de Curie est au-dessus de la température ambiante. Depuis cela ont observé du ferromagnétisme dans de nombreux DMO (en couches minces dans la grande majorité des cas) dont :

- TiO_2 dopé au V, Cr, Fe, Co ou Ni [21, 23] ;
- SnO_2 dopé au V, Cr, Mn, Fe ou Co [24];
- ZnO dopé au Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ou Cu [25];
- HfO_2 dopé au Fe [26] ;
- In_2O_3 dopé au V, Cr, Mn, Fe, Co ou Ni [27] ;
- CeO_2 dopé au Co ou Ni [28] ;
- Cu_2O dopé au Mn, Fe ou Co [29].

I.5. Les interactions magnétiques :

Des différentes interactions magnétiques se manifestent dans les semi-conducteurs magnétiques dilués DMS ou bien les oxydes magnétiques dilués DMO sont essentiellement : le double-échange de Zener, le super-échange et l'interaction RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida), développé à partir du modèle de Zener du champ moyen.

I.5.1. Super-échange :

C'est un processus où les deux ions magnétiques dans les semi-conducteurs ferromagnétiques de type p sont corrélés via une interaction d'échange cinétique entre ces

ions et la bande de valence. Dans beaucoup d'oxydes de métaux de transition (MT), ou des matériaux proches, les interactions magnétiques entre les ions des (MT) sont régulées par un anion intermédiaire. Dans ces composés les ions métalliques voisins d'ordre 2 sont couplés antiferromagnétiquement [30]. Ces oxydes ont un caractère covalent : les orbitales $3d$ du métal et les orbitales $2p$ de l'oxygène se recouvrent. Ceci conduit à un transfert électronique de l'oxygène vers le métal. Cet effet est à l'origine du couplage magnétique [31].

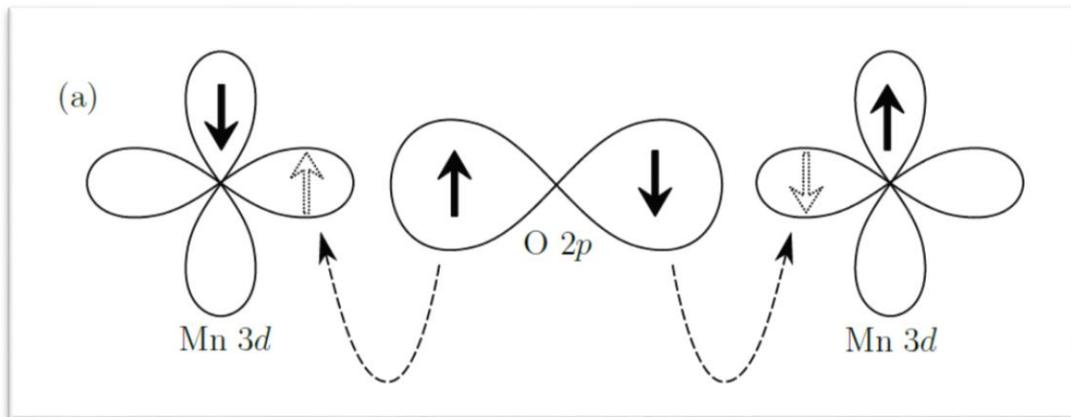


Figure (I.5a) : Super-échange: cas de deux ions Mn^{4+} et Mn^{3+} séparés par un ion oxygène [32].

I.5.2. Double échange :

Ce mécanisme de couplage magnétique a été proposé par Zener [33] en 1951 pour expliquer le ferromagnétisme des manganites (pérovskites de formule générale $(A_x^{3+}B^{2+}_{1-x})MnO_{3-\alpha}$) comme $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\alpha}$ [34]. Une description plus complète de ce magnétisme a été ensuite développée par Anderson puis par de Gennes [35]. Prenons l'exemple de « $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ », Ce modèle fait intervenir les ions d'oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations de manganèse d'états de différentes charges (charges (III) et (IV)), qui sont séparés par une distance trop grande et pour lesquels l'échange direct (cation-cation) est nul.

En utilisant les règles de Hund [36], Zener a considéré que l'état fondamental devrait être caractérisé par l'alignement parallèle des spins des électrons localisés. L'électron devrait donc se déplacer dans cet environnement de spins localisés parallèles conduisant ainsi à des interactions ferromagnétiques et en même temps, à une délocalisation des électrons (fig. I.5b) [37]. Cette interaction se distingue du super-échange par la présence

des porteurs de charges libres. Ainsi, il est nécessaire que le composé soit métallique afin d'autoriser le transfert électronique d'un ion Mn vers l'autre.

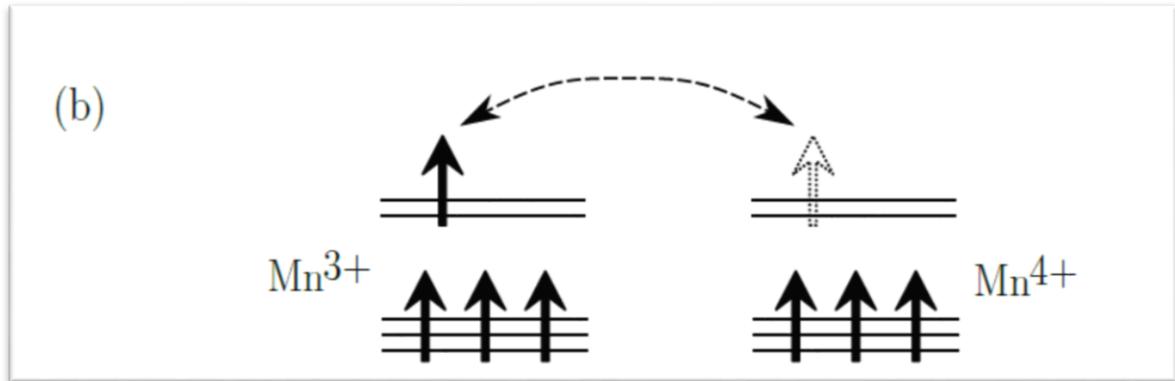


Figure (I.5b) : Double échange (cas de deux ions Mn^{4+} et Mn^{3+} séparés par un ion oxygène) [37].

Au même moment où un électron de l'ion Mn^{4+} saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion Mn. Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles.

I.5.3. Le couplage Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) :

L'interaction RKKY est une interaction d'échange indirecte et très forte entre les moments magnétiques localisés, véhiculés par les électrons et trous provenant des impuretés [38], dans ce mécanisme le ferromagnétisme est expliqué par le couplage d'échange entre les électrons de conduction et le moment localisé porté par les orbitales 4d [39] et le signe de ce couplage dépend de la distance entre deux ions magnétique alternativement ferromagnétique et antiferromagnétique.

I.6. Les semi conducteurs magnétiques diluée à base de Cu₂O

I.6.1. L'Oxyde de cuivre pure

Introduction

Les oxydes métalliques conducteurs transparents (TCOs) gagnent actuellement un intérêt intense de recherche car ils combinent les propriétés semi-conductrices et d'autres propriétés tel que les propriétés magnétiques, optiques et d'autres pour les semi-conducteurs de groupe IV, III-V ou non-oxydés II-VI.

Dans cette classe de matériaux, le système d'oxyde de cuivre (Cu-O) avec les deux phases stables Cu_2O cubique (oxyde cuivreux) et CuO (oxyde cuivrique) et la phase métastable de Cu_4O_3 (paramelaconite) présente une exception fascinante en termes de propriétés électroniques et optiques. Les semi-conducteurs composés III-V et leurs alliages ont révolutionné le domaine des hétéro-structures de semi-conducteurs et ont ouvert la porte vers des dispositifs de dimension réduit.

La plupart des oxydes binaires (par exemple, ZnO , In_2O_3 , SnO_2 , Ga_2O_3) présentent un grand gap optique, qui est la raison principale de leur application comme oxydes conducteurs transparents, par contre les différentes phases de Cu-O possèdent des écarts de bande optique dans le spectre visible (par exemple $E_g(\text{Cu}_2\text{O}) = 2.1 \text{ eV}$, $E_g(\text{CuO}) = 1.4 \text{ eV}$ à la température ambiante) et des coefficients d'absorption élevés de 1×10^5 - $3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ pour des longueurs d'onde entre 500 et 700 nm[40].

Ces propriétés des composés de Cu-O font de lui un système prometteur adapté à l'application adapté pour couches absorbantes dans des dispositifs photovoltaïques. Ainsi, les composés de Cu-O sont abondants et non toxiques qui offrent une solution à certaines questions limitant l'applicabilité des futures dispositifs photovoltaïques III-V qui ne contiennent pas d'élément toxique (la technologie CIGS).

En résumé, les oxydes de cuivre présentent une alternative intéressante en termes de disponibilité des composants, de durabilité, d'une grande variété de méthodes de préparation des couches minces offrant une production à faible coût et la non-toxicité de ces éléments. Pour l'avenir, un système de cellules solaires à base d'oxyde de cuivre où ses propriétés physiques doivent faire l'objet d'une étude approfondie, et améliorée afin de surmonter les limites actuelles du transport électronique et son rendement.

I.6.2. Structure cristalline :

Cu_2O est l'une des phases stables des trois composés d'oxyde de cuivre bien établis, il se cristallise dans le groupe d'espace $Pn\bar{3}m$. Il a un écart de bande direct de 2.1 eV. La structure est cubique avec $a = 4,27 \text{ \AA}$, $a=b=c$, et $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$ [41]. Les atomes d'oxygène sont placés sur un réseau bcc et sont encadrés par un tétraèdre d'atomes de Cu. Chaque atome de Cu est doublement coordonné, ce qui entraîne une apparition rare de liaisons linéaires O-Cu-O. En conséquence, les atomes d'oxygène sont quatre fois coordonnés avec des atomes de cuivre comme voisins les plus proches, et les atomes de cuivre sont coordonnés linéairement avec deux atomes d'oxygène comme voisins les plus proches.

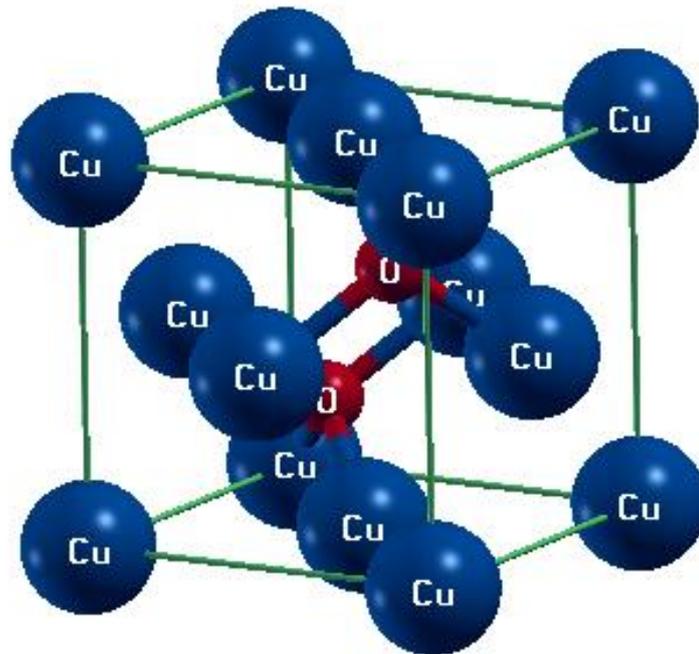


Figure (I.6) : Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu₂O

I.6.3. Propriétés physiques de Cu₂O:

Tableau (I.1) : propriétés cristallographiques, élastiques et électroniques de Cu₂O [42].

La constante de maille a température ambiante	4.2696 Å
Groupe d'espace	<i>Pn3m</i>
Longueur de liaison Cu-O	1.85 Å
Longueur de liaison O-O	3.68 Å
Longueur de liaison Cu-Cu	3.02 Å
Volume de la cellule	$(77.833 \pm 0.055) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$
La masse molaire	143.092g/mol
Densité	6.10 g/cm^3
Point de fusion	1235 C°
Module d'Young	30.12 GPa
Module de cisaillement	10.35 GPa
C ₁₁	116.5–126.1 GPa
C ₁₂	105.3–108.6 GPa
C ₄₄	12.1–13.6 GPa
Coefficient de dilatation thermique	$2.3 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (283 K)
$\varepsilon(0)$	7.11
$\varepsilon(\infty)$	6.46
Potentiels de déformation	De=2.4 eV Dh=2.2 eV

I .6.4. Préparation de Cu₂O :

Les films minces de Cu₂O peuvent être préparés par tous les types de dépôt de film mince, par exemple, électrodéposition, sol-gel, pulvérisation, pulvérisation cathodique, pour cela en utilise une large variété de substrats tels que le saphir, le verre, etc. Le dépôt sur ces substrats conduit généralement à des films texturés avec des tailles de grains variant de 40 à 100 nm. Pour la croissance épitaxiale du Cu₂O cubique, les substrats de MgO cubiques offrent le meilleur choix en termes de désaccord paramétrique. Les deux possèdent un paramètre de réseau comparables, soit $a(\text{MgO}) = 4,213 \text{ Å}$ et $a(\text{Cu}_2\text{O}) = 4,269 \text{ Å}$.

I.6.5. La théorie fonctionnelle de la densité :

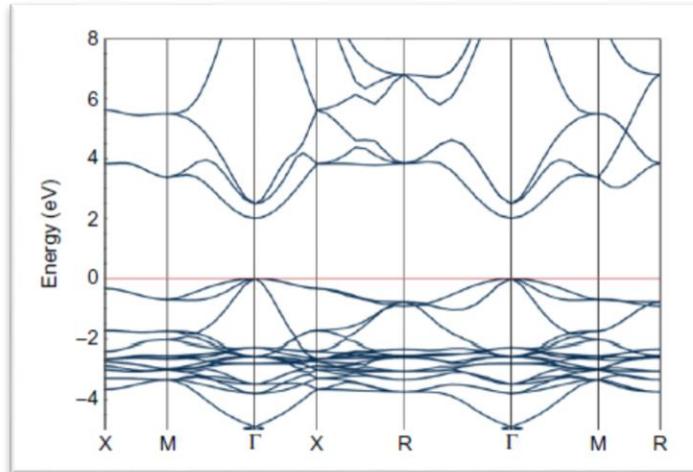


Figure (I.7): Structure de bande de Cu₂O calculée en utilisant la corrélation d'échange HSE (fonction hybride développée par Heyd, Scuseria et Ernzerhof [43])

La figure (I.7), représente la structure de bande Cu₂O calculée par « Vienna ab initio simulation package (VASP) ». La description de la structure électronique de Cu₂O basée sur la théorie fonctionnelle de densité en utilisant l'approximation de densité locale (LDA) sous-estime l'écart de bande de 1,5 eV [44]. Plusieurs méthodes de calculs ont été utilisées pour avoir un gap proche de l'expérimentales, parmi ces méthodes sont la corrélation d'échange avancée [45], méthode de self consistent GW's [46].

Tableau (I.2): valeurs de Gap d'énergie et de gap optique par rapport à d'autres résultats théoriques et expérimentaux

Approximation	Gap d'énergie(eV)	Gap optique(eV)
LDA	0.70, 0.54 [47] 0.53 [45]	0.99, 1.23 [47]
LDA+U	0.99, 0.63–0.94 [45]	1.88
G ₀ W ₀ @LDA	1.34 [47]	1.51 [47]
G ₀ W ₀ @LDA+U	2.21	2.56
Self-consistent GW	1.97 [47], 2.36 [46]	2.27 [47] 2.81 [46]
Pseudo-SIC	1.8 [48]	
B3LYP(<i>Lee Yang and Parr correlation functional calculations</i>)	2.1 [49]	
HSE (fonction hybride développée par Heyd, Scuseria et Ernzerhof)	2.02, 2.12 [45], 2.12 [50]	2.50
Expérimental	2.17 [51]	2.624 [51]
LSDA	1.33 [44]	/

I.6.6. Propriétés électriques et de transport :

Les échantillons de Cu_2O ont été préparés par pulvérisation de magnétron-RF à l'aide d'un pulvérisateur. L'objectif d'introduire le cuivre dans un mélange d'Ar et O_2 (gaz réactif). La température du substrat était inférieure à 100°C (substrat non chauffé). Avec une puissance de 75 W, les taux de croissance typiques obtenus sont de $1,4\ \mu\text{m}$ en 10 min. Les substrats utilisés étaient le verre, le saphir [40].

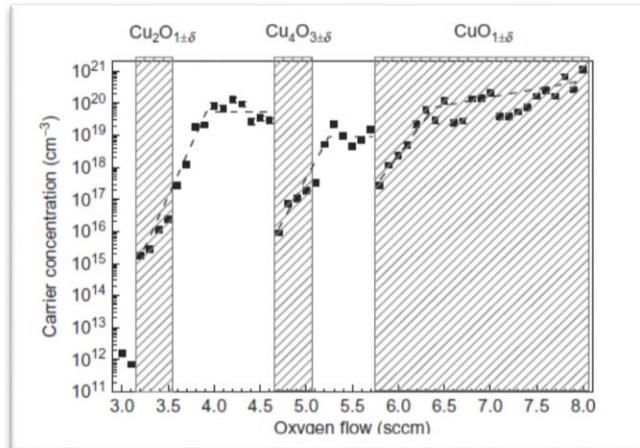


Figure (I.8) : Concentrations de la série d'échantillons d'oxyde de cuivre pulvérisés déterminés à partir des mesures Hall. La concentration du porteur augmente avec l'augmentation du débit d'oxygène et atteint la saturation avant de chauffer [40]

Les densités du porteur du trou par rapport au flux d'oxygène sont représentées à la figure (I.8) et les plages d'existence des trois composés d'oxyde de cuivre sont indiquées dans les zones ombrées de la figure (I.8)

La Figure (I.9) présente la mobilité des trous (courbes Arrhenius) pour l'oxyde de cuivre à la température de $T=1000^\circ\text{C}$. Sur cette on peut déduire l'effet de la diffusion des phonons à hautes température et la diffusion des impuretés en dessous de 200K [52].

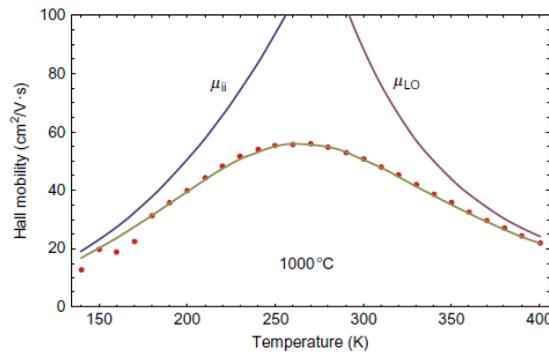


Figure (I.9): Dépendances de l'effet Hall en fonction de la température des films de Cu_2O préparés en oxydant des feuilles de cuivre à 1000°C (cercles rouges). Les lignes représentent aspect théoriques de la diffusion de phonon [52].

I.6.7. Propriétés optiques

Des couches minces de Cu_2O déposés à la température ambiante puis ont subi un recuit à 930°C , ont été étudiés par la spectroscopie ellipsométrique (figure I.10). Cette figure présente les parties réelles et imaginaires ϵ_1 et ϵ_2 de la fonction diélectrique à partir de laquelle l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption et la réflectivité ont été calculés. Les positions de ligne obtenues par ajustement avec Gaussiens sont marquées avec numéros 1-7, à partir de 2.58 (1), 2.71 (2), 2.99 (3), 3.53 (4), 4.27 (5), 4.85 (6) et 5,26 eV (7) (voir la figure 1.11) [53].

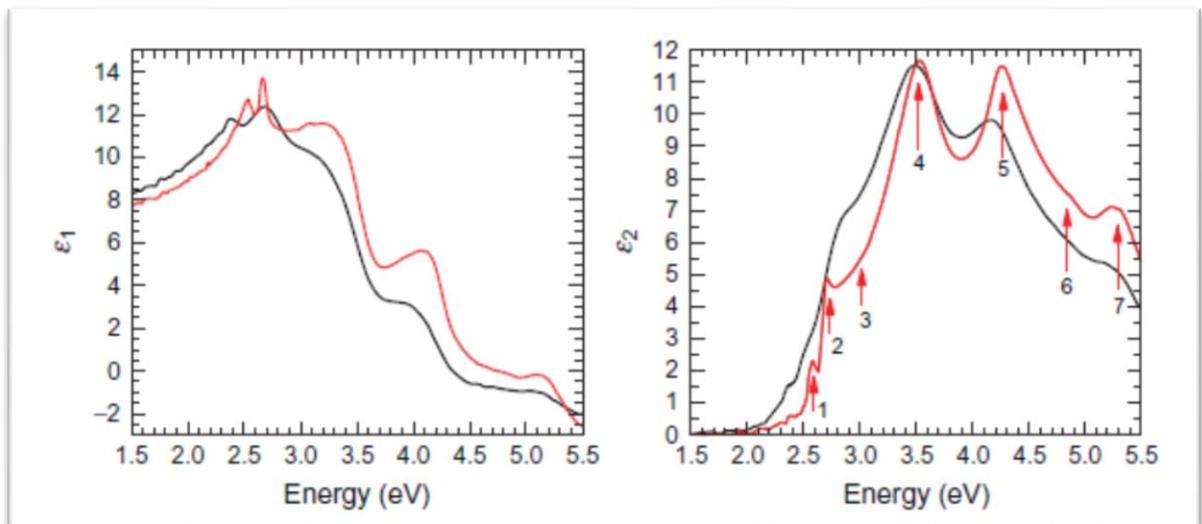


Figure (I.10) : Courbe gauche: partie réelle de la fonction diélectrique ϵ_1 de Cu_2O juste après le dépôt (ligne noire) et d'un film recuit à 930°C (ligne rouge) obtenu par des mesures d'ellipsométrie. Courbe droite: Partie imaginaire de la fonction diélectrique ϵ_2 de Cu_2O d'un juste après le dépôt (ligne noire) et d'un film recuit à 930°C (ligne rouge) obtenu par mesure d'ellipsométrie.

Les données sont en accord avec les travaux publiés par Haidu et al[53] et Ito et al[54]. Ito et al ont attribué les deux premières lignes aux transitions d'exciton bleu et indigo avec le nombre quantique moyen $n = 1$. Haidu et al. [53], a utilisé un monocristal de Cu_2O ou il a trouvé des films de Cu_2O fortement texturés obtenus par recuit à 930°C .

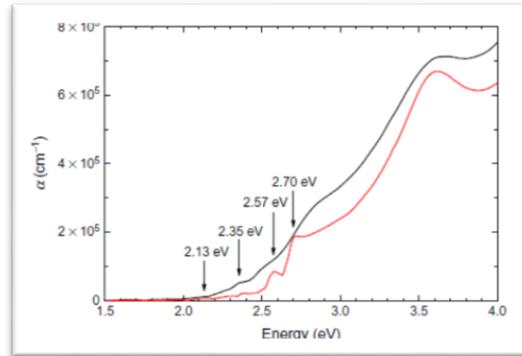


Figure (I.11) : Coefficient d'absorption d'un film Cu_2O préparé à la température ambiante (ligne noire) et d'un film recuit à 930°C (ligne rouge). Le film recuit présente des pics excitoniques bien définis dans la gamme 2.0-3.0 eV.

La courbe (I.11) présente le spectre d'absorption, ou en peut voir les deux transitions, autour de $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ pour une énergie de 2.6 eV. Malerba et al [55] ont fait une analyse détaillée du coefficient d'absorption dans la gamme de 1,95 à 2,7 eV.

Références:

- [1] L.Djelloul-Berkane, «Transport de spin dans les nanomatériaux :Application de la spintronique»,thèse de magistère, université Hassiba Benbouali,Chlef(2008)
- [2] «Perpendicular recording: Powering new levels of disc drive capacity», *Tech. Rep. TP-549, Seagate Technology*,(2006).
- [3] S. Khizroev, Y. Hijazi, N. Amos, R. Chomko, and D. Litvinov, *Appl Phys.***100**(6) (2006)063907
- [4] S. A. Wolf, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, *IBM Journal of Research and Development*, **50**(2006)101–110.
- [5]http://www.neel.cnrs.fr/UserFiles/file/physique_pour_tous/article_de_revue/RefletsALbertFERT15_5-10.pdf
- [6] M. Baibich, J. Broto, A. Fert, F. N. V. Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phy Rev Letts*,**61**(1988)2471.
- [7] M. P. IVILL «Delopement of transition metal doped Cu₂O and ZnO diluated magnetic semi conductors» *thèse doctorat, université de FLORIDA*, (2007).
- [8] R. Arras, « Structure électronique au voisinage des défauts de la magnétite et des interfaces Fe₃O₄/MgO(001) », *thèse doctorat, université Toulouse*, (2010).
- [9] A. Fert and I. Campbell,*Physical Review Letters*,**21**(1968)1190.
- [10] N.BRAHIMI «Construction et exploitation d'une base de données sur les semi-conducteurs magnétiques Dilués» *Mémoire de magister .université Abou-bakrBelkaid de Tlemcen*, (2011).
- [11] Thomas Chanier, « Propriétés magnétiques et structure électronique des semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI » *thèse doctorat, université de provence*, (2008).
- [12]Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, D. D. Awschalom, *Nature* **402**(1999)790.
- [13] K. Rode «Contribution à l'étude des semi-conducteurs ferromagnétiques :Cas des films minces d'oxyde de zinc dopé au cobalt», *université Paris XIUFR scientifique d'Orsay*,(2006)
- [14]A. Nath, Z. Klencsar, E. Kuzmann, Z. Hommonay, A. Vertes, A. Simopoulus, E. Devlin, G. Kallias, A. P. Ramirez et R. J. Cava,*Phys. Rev.B* **66** (2002)212401.
- [15]T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert et D. Ferrand. *Science*, **287**(2000)1019.

- [16] R. Mattana. «Transport dépendant du spin dans des nanostructures semiconductrices». Thèse de doctorat, *Université Paris XI Orsay*,(2003)
- [17] Y. J. Zhao, T. Shishidou et A. J. Freeman. Ruderman - Kittel - Kasuya - Yosida like. *Phys. Rev. Lett*, **90**(2003)047204,
- [18] S. R. Shinde, S. B. Ogale, J. S. Higgins, H. Zheng, A. J. Millis, V. N. Kulkarni, R. Ramesh, R. L. Greene et T. Venkatesan. *Phys. Rev. Lett*, **92**(16) :166601,(2004).
- [19] J. M. D. Coey, A. P. Douvalis, C. B. Fitzgerald et M. Venkatesan. *Appl. Phys. Lett*, **84**(8) (2004)1332
- [20] C. D. Pemmaraju et S. Sanvito, *Cond-mat*, (2005) 0502246.
- [21] Matsumoto Y, Murakami M, Shono T, Hasegawa T, Fukumura T, Kawasaki M, Ahmet P, Chikyow T, Koshihara S y et Koinuma H, *Science*, **291**(5505)(2001)854–856.
- [22] K. Ueda, H. Tabata et T. Kawai, *App.Phys. Letts*, **79**(2001)988.
- [23] N.H.Hong, J .Sakai, W .Prellier, A. Hassini, A. Ruyter et F .Gervais, *Phys Rev B*, **70**(19)(2004)195204.
- [24] C. B. Fitzgerald, M. Venkatesan, L. S. Dorneles, R .Gunning, P .Stamenov, J .M. D Coey, P. A. Stampe, R. J. Kennedy, E. C. Moreira et U. S. Sias, *Phys Rev B* **74**(11), (2006)115307.
- [25] K. R. Kittilstved, W. K. Liu et D. R. Gamelin, *Nature Materials*, **5**(4) (2006)291–297.
- [26] N. H. Hong, N. Poirot et J. Sakai, *App Phys Letts*, **89**(4)(2006) 042503
- [27] N. H. Hong, J. Sakai, N. T. Huong, A. Ruyter et V. Brize, *Journal of Physics : Condensed Matter* , **18**(29)(2006) 6897–6905.
- [28] B. Vodungbo, Y. Zheng, F. Vidal, D. Demaille, V. H. Etgens et D. H. Mosca, *App Phys Letts*, **90**(6)(2007)062510.
- [29] Dipl.-Ing. M. Sieberer «Materials with exotic magnetic interactions: First principles computer simulations», *thèse doctorat, université deVienna*, (2007)
- [30] W. L. Roth, *Physical Review*, **110**(6) (1958) 1333–1341.
- [31] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **79**(1950)350.
- [32] A. F. LAMRANI « Modélisation et Simulation par la DFT des Propriétés Magnétiques et Structures Electroniques des Oxydes Magnétiques Dilués » *thèse de doctorat d'université Mohammed V, Rabat-Maroc* (2015).
- [33] A. Zukova, A. Teiserskis, V. Kazlauskienė, Y.K. Gun'ko, S. Van Dijken, *Magn. Mater*, **316** (2007) e203-e206.
- [34] G. Jonker et J. Van Santen, *Physica*, **16** (3) (1950)337–349.

- [35] P. G. Gennes, *Physical Review*, **118**(1) (1960)141–154.
- [36] C. Zener, *Phys. Rev.*, **82**(3) (1951)403.
- [37] S. LARDJANE «Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué : ZnO dopé au cobalt » *thèse de doctorat d'université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen* , (2013).
- [38] R. Skomski, J. Zhou, J. Zhang, and D. J. Sellmyer , « Indirect exchange in dilute magnetic semiconductors », *Appl. Phys.*, **99** (2006) 08D504.1 - 08D504.3
- [39] P. Bruno et C. Chappert, *Phys. Rev. Lett* **67** (1991)1602.
- [40] B.K.Meyer, A.Polity, D.Reppin, M.Becker, P.Hering, P.J.Klar, Th.Sander, C.Reindl, J. Benz, M.Eickhoff, C. Heiliger, M.Heinemann, J. Blaßing, A. Krost, S.Shokovets, C. Muller, C.Ronning, *Phys. Status Solidi B* **249**(2012)1487.
- [41] A. Kirfel and K. D. Eichhorn . *Acta Crystal. A* **46** (1990)271.
- [42] D. Dadoo , « production et application des nanostructures d'oxyde de cuivre » ,thèse doctorat ,*Université de Trento-Italie*,(2010).
- [43] J. Heyd, G.E.Scuseria, M.Ernzerhof, *Chem. Phys.* **118** (2003) 8207.
- [44] I. Djabri, T. Rezkallah, and F. Chemam «Structural electronic, optical, and magnetic properties of Co-doped Cu₂O », *Chin. Phys. B* **26** (2) (2017)027102.
- [45] F.Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. B* **83**(2011)235118.
- [46] T.Kotani, M.Schilfgarde, S.V.Faleev, *Phys. Rev. B* **76** (2007)165106.
- [47] F.Bruneval, N.Vast, L.Reining, M.Izquierdo, F.Sirotti, N.Barrett, *Phys. Rev. Lett*, **97** (2006) 267601.
- [48] A. Filippetti, V.Fiorentini, *Phys. Rev. B* **72**(2005)035128.
- [49] J.P.Hu, D.J.Payne,R.G.Egdell, P.A. Glans,T. Learmonth, K.E.Smith, J.Guo, N.M.Harrison, *Phys. Rev. B* **77**(2008)155115.
- [50] D.O.Scanlon, B.J.Morgan, G.W.Watson, A.Walsh, *Phys. Rev. Lett* **103**(2009b) 096405.
- [51] A. Daunois, J.L.Deiss, B.Meyer, *J. Phys* **27** (1966) 142.
- [52] Y.S. Lee, M.T.Winkler, S.Cheng Siah, R.Brandt, T. Buonassisi, *Appl. Phys. Lett*, **98** (2011) 192115.
- [53] F. Haidu, M. Fronk, O. D. Gordan, C. Scarlat, G. Salvan, D. R. T. Zahn, *Phys. Rev. B*, **84** (2011) 195203.
- [54] T.T. Kawashima, H. Yamaguchi, T. Masumi, S. Adachi, *J. Phys. Soc. Jpn*, **67**(1998b) 2125.

[55]C. Malerba, F.Biccari, C.L.Azanza Ricardo, M.D'Incau, P.Scardi, A.Mittiga, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**(2011)2848.

Chapitre II

II.1.Introduction :

La compréhension des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constitue. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger pour un tel système est extrêmement difficile, comme l'a déclaré Dirac en 1929.

Les différentes interactions électrons-noyaux, noyaux-noyaux et électrons-électrons de ce système de N corps rendent impossible toutes résolutions numériques de cette équation. Il est donc nécessaire de simplifier le problème en faisant appel à certaines approximations [1].

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.1.1})$$

II.2.niveau 1 : les approximations

II.2.1.Approximation de Born-Oppenheimer

Les noyaux sont très lourds comparés aux électrons (1836 fois pour l'hydrogène). Par conséquent, leur vitesse est plus faible. Born et Oppenheimer (1927) ont proposé un schéma qui permet de séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons [2].

$$\hat{H}_{B.O} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (\text{II.2.1})$$

On a seulement l'énergie cinétique du gaz d'électrons avec un potentiel d'interaction elec-elec et le potentiel interne des noyaux ; il est intéressant pour noter ici que les limites cinétiques et d'électron-électron de (II:2:1) dépendent seulement du fait que nous traitons un système de beaucoup-électron la présente partie est universelle [1]. L'information spécifique du système (quels noyaux et quelles positions) est fournie entièrement par V_{ext}

Les électrons se déplacent ainsi beaucoup plus rapidement que les noyaux, ils sont considérés comme se déplaçant dans un potentiel créé par des noyaux fixes. Donc il est possible de considérer les noyaux comme ponctuels et les traiter de manière classique [3]

Compte tenu de ce que $\hat{T}_z = 0$ et $\hat{U}_z = 0$ L'Hamiltonien décrit dans l'équation (II.1.1) peut être simplifié

L'Hamiltonien électronique \hat{H}_e s'écrit de la forme:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{U}_e + \hat{U}_{ez} \quad (\text{II.2.2})$$

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

$$\int \psi_e^*(\vec{r}_1, \dots; \vec{R}_1^0, \dots) \psi_e(\vec{r}_i; \vec{R}_\alpha^0) d\tau_e \quad (\text{II.2.3})$$

Cette fonction doit dépendre des coordonnées des électrons \vec{r}_i et de celles des noyaux immuables, où les positions R sont des paramètres fixés. Il nous faut maintenant résoudre l'équation de Schrödinger pour H_e , de sorte à déterminer l'énergie E_e et la fonction d'onde ψ_e propres au système [1]:

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.2.4})$$

$$\left[\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_i \right) + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha^0|} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.2.5})$$

Dans cette équation les coordonnées \vec{R}_α^0 figurent non plus comme une variable de l'équation différentielle, mais comme un paramètre dont la valeur exerce en fin de compte une influence sur la fonction d'onde et l'énergie du cristal E_e :

$$E_e = \int \psi_e^* \hat{H}_e \psi_e d\tau_e = E_e(\vec{R}_1^0; \vec{R}_2^0; \dots) \quad (\text{II.2.6})$$

Poser que les noyaux sont parfaitement immobiles est cependant une approximation trop grossière. Il est préférable de tenir compte des mouvements des noyaux en faisant intervenir une nouvelle fonction d'onde concernant les noyaux $\varphi_z(\vec{R}_1, \dots)$.

Nous procéderons alors de la manière suivante : Désignons par l'opérateur \hat{H}_z :

$$\hat{H}_z = \sum_{\alpha} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} \right) + \hat{U}_z + \hat{E}_e(\dots; \vec{R}_{\alpha}; \dots) \quad (\text{II.2.7})$$

Que nous appellerons la partie nucléaire de l'hamiltonien du cristal. Nous pouvons maintenant représenter l'hamiltonien du cristal à l'aide de deux opérateurs \hat{H}_e et \hat{H}_z

Tenant compte des équations II.2.2, II.2.7 et :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_z + \hat{U}_e + \hat{U}_z + \hat{U}_{ez} + \hat{V}; \quad (\text{II.2.8})$$

Notre système n'est soumis a aucun champ appliqué :

$$V(\vec{r}_i, \dots, \vec{R}_1, \dots) = 0 \quad (\text{II.2.9})$$

Donc nous écrivons :

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_z - \hat{E}_e \quad (\text{II.2.10})$$

La fonction d'onde du cristal peut se mettre sous forme d'un produit :

$$\psi(\dots, \vec{r}_i, \dots; \dots, \vec{R}_{\alpha}, \dots) = \psi_e(\dots, \vec{r}_i, \dots; \dots, \vec{R}_{\alpha}, \dots) \varphi_z(\dots, \vec{R}_{\alpha}, \dots) \quad (\text{II.2.11})$$

$\varphi_z = (\dots, \vec{R}_{\alpha}, \dots)$; Que nous pouvons reporter dans l'équation de Schrödinger du cristal et en déduire :

$$\hat{H}\psi = (\hat{H}_e + \hat{H}_z - \hat{E}_e) \psi_e \varphi_z = \varphi_z \hat{H}_e \psi_e + \hat{H}_z \psi_e \varphi_z - \hat{E}_e \psi_e \varphi_z = E \psi_e \varphi_z \quad (\text{II.2.12})$$

Tenant compte II.2.4 il vient :

$$\hat{H}\psi = \hat{H}_z \psi_e \varphi_z = E \psi_e \varphi_z = E \psi \quad (\text{II.2.13})$$

Puisque dépend des coordonnées des noyaux, l'opérateur \hat{H}_z doit agir sur; déterminons, par exemple,

$$\Delta_{\alpha} \psi_e \varphi_z = \nabla_{\alpha} (\psi_e \nabla_{\alpha} \varphi_z + \varphi_z \nabla_{\alpha} \psi_e) = \psi_e \Delta_{\alpha} \varphi_z + \varphi_z \Delta_{\alpha} \psi_e + 2(\nabla_{\alpha} \varphi_z \cdot \nabla_{\alpha} \psi_e).$$

Utilisons ce développement pour récrire l'équation II.2.13 :

$$\hat{H}_Z \psi_e \varphi_Z = \sum_{\alpha} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \right) \left[\psi_e \Delta_{\alpha} \varphi_Z + \varphi_Z \Delta_{\alpha} \psi_e + 2(\nabla_{\alpha} \varphi_Z \cdot \nabla_{\alpha} \psi_e) \right] + \hat{U}_Z \psi_e \varphi_Z + E_e \psi_e \varphi_Z = E \psi_e \varphi_Z \quad (\text{II.2.14})$$

Multiplions le premier membre de l'équation II.2.14 par ψ_e^* et intégrons par rapport aux coordonnées des électrons ; nous tiendrons compte de ce que :

$$\int \psi_e^* \psi_e d\tau_e = 1$$

et nous trouverons alors :

$$\sum_{\alpha} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \right) \left[\Delta_{\alpha} \varphi_Z + \varphi_Z \int \psi_e^* \Delta_{\alpha} \psi_e d\tau_e + 2(\nabla_{\alpha} \varphi_Z \cdot \int \psi_e^* \nabla_{\alpha} \psi_e d\tau_e) \right] + \hat{U}_Z \varphi_Z + E_e \varphi_Z = E \varphi_Z \quad (\text{II.2.15})$$

Portons dans cette dernière expression la valeur de donnée par II.2.7:

$$\hat{H}_Z \varphi_Z = E \varphi_Z + \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left[\varphi_Z \int \psi_e^* \Delta_{\alpha} \psi_e d\tau_e + 2(\nabla_{\alpha} \varphi_Z \cdot \int \psi_e^* \nabla_{\alpha} \psi_e d\tau_e) \right] \quad (\text{II.2.16})$$

Multiplions le premier membre de l'équation II.2.16 par φ_Z^* et intégrons par rapport aux coordonnées des noyaux ; nous obtenons une équation définissant l'énergie du cristal :

$$\int \varphi_Z^* \hat{H}_Z d\tau_Z = E + \delta E \quad (\text{II.2.17})$$

La valeur de: δE .

$$\delta E = \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \int \psi_e^* \Delta_{\alpha} \psi_e d\tau_e + \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left(2 \int \varphi_Z^* \nabla_{\alpha} \varphi_Z d\tau_Z \cdot \int \psi_e^* \nabla_{\alpha} \psi_e d\tau_e \right) \quad (\text{II.2.18})$$

Ne peut être estimée qu'en précisant la relation fonctionnelle existant entre et les coordonnées \vec{r}_i et \vec{R}_{α}

Si on néglige dans l'expression \hat{H}_e le terme se rapportant aux interactions entre électron, \hat{H}_e ce réduit à l'hamiltonien d'un système de particules indépendantes dont la fonction un

d'onde peut être représentée alors comme une combinaison des fonctions d'onde atomiques dépendant de la différence $|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|$, On pourra écrire alors :

$$\nabla_\alpha^n \psi_e = (-1)^n \nabla_i^n \psi_e \quad (\text{II.2.19})$$

Et récrire le premier terme de l'équation II.2.18

$$\sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \int \psi_e^* \Delta_\alpha \psi_e d\tau_e = \sum_{i,\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \int \psi_e^* \Delta_i \psi_e d\tau_e = -\sum_{i,\alpha} \frac{m}{M_\alpha} \int \psi_e^* \left(\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) \psi_e d\tau_e = -\sum_{i,\alpha} \frac{m}{M_\alpha} \langle T_i \rangle \quad (\text{II.2.20})$$

Où $\langle T_i \rangle$ est la valeur moyenne de l'énergie cinétique d'un électron. Finalement le premier terme de l'équation II.2.15 s'écrit :

$$\sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \int \psi_e^* \Delta_\alpha \psi_e d\tau_e = -ZN \cdot \frac{m}{M_\alpha} \langle T_i \rangle \quad (\text{II.2.21})$$

Ce terme est petit vis-à-vis de E et peut donc être omis ; l'erreur que l'on commet alors on est infime, de l'ordre du rapport de la masse d'électron à celle du noyau ; dans le cas un du germanium, par exemple, ce rapport est voisin de 10^{-5} .

Ceci montre que le deuxième terme de l'équation II.2.18 a une valeur qui représente la

$\sqrt{\frac{m}{M_\alpha}}$ de l'énergie totale du cristal. En effectuant tous ces calculs nous sommes placés

dans le cas le plus défavorable, celui où la fonction des électrons est donnée sous la forme d'une combinaison de fonctions d'onde atomiques (approximation dite de liaisons fortes) [1].

Au cas où la fonction d'onde des électrons serait indépendante des coordonnées des noyaux

(Approximation dite es électrons libres), les deux termes de correction figurant dans II.2.18 serait nuls. Nous voyons donc qu'en négligeant ces termes de correction, l'erreur commise

sur la valeur de l'énergie E est inférieur à $\sqrt{\frac{m}{M_\alpha}} E$ (pour le germanium ceci représente 0.3

% environ).

Nous pouvons donc déterminer l'énergie d'un cristal avec une bonne approximation par la solution de l'équation :

$$\hat{H}_Z \varphi_Z - E_Z \varphi_Z = E \varphi_Z \quad (\text{II.2.22})$$

L'énergie totale d'un cristal se confond donc, à un haut degré de précision, avec la valeur propre de la partie nucléaire de l'hamiltonien.

L'approximation de Born-Oppenheimer appliquée à un cristal décrit par l'hamiltonien II.2.7 permet de déterminer l'énergie du cristal avec une précision suffisante en posant que sa fonction d'onde puisse être mise sous la forme II.2.10 ; ψ_e et φ_Z étant déterminés par les équations :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.2.23})$$

$$H_Z \varphi_Z = E_Z \varphi_Z = E \varphi_Z \quad (\text{II.2.24})$$

Donc ; la fonction d'onde des noyaux φ_Z est déterminée par la valeur moyenne des mouvements des électrons (terme E_e dans l'expression de \hat{H}_Z), tandis que ψ_e dépend de la position instantanée des noyaux (terme U_{eZ} dans l'expression de \hat{H}_e).

En négligeant le terme de correction δE_e , on admet implicitement que l'action de Δ_α sur ψ se réduit à une action sur φ_Z ce qui traduit le fait que les noyaux se meuvent lentement par rapport aux électrons.

Malgré ces simplifications, la résolution de cette équation reste extrêmement ardue car pour un système à n électrons elle dépend de $3n$ coordonnées d'espace. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree [4]

II.2.2.Approximation de Hartree-Fock

En 1927, Hartree propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes poly-électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes mono-électroniques [5].

La fonction d'onde des électrons doit satisfaire aux équations :

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.3.1})$$

Ou encore :

$$\left[\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} + \sum_{i,\alpha} U_{i\alpha} \right] \psi_e = E_e \psi_e. \quad (\text{II.3.2})$$

Cette équation ne peut, elle no plus, être résolue, à moins de la réduire à l'équation concernant une seule particule.

Si on suppose que les électrons n'interagissent pas entre eux ($U_{ij} = 0$), l'équation II.3.2 se laisse décomposer en un système d'équations.

Il faut donc trouver un moyen qui permettrait de tenir compte des interactions entre les électrons tout en substituant à un système d'électrons en interaction un système d'électrons indépendants.

Ce résultat peut être atteint en faisant appel à la notion du champ self-consistent; Considérons un électron i quelconque, cet électron se trouve soumis à l'action du champ de tous les noyaux et de tous les autres électrons. Supposons qu'à l'aide d'un champ appliqué nous réussissons à créer à tout instant à l'emplacement de l'électron i un champ identique à celui produit par tous les autres électrons [6].

Désignons par Ω_i l'énergie potentielle de l'électron i dans ce champ, Il est évident que cette énergie ne dépend que des coordonnées de l'électron i considéré : $\Omega_i = \Omega_i(\vec{r}_i)$.

En admettant que nous soyons en mesure de crée un champ par il pour chacun des électrons, l'énergie d'interaction de toutes les paires d'électrons du cristal pourrait être mise sous la forme d'une somme des termes $\Omega_i(\vec{r}_i)$:

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} \longrightarrow \sum_i \Omega_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.3.3})$$

L'énergie potentielle $\Omega_i(\vec{r}_i)$ d'un électron i dépend non seulement du mouvement de tous les autres électrons, mais indirectement de son propre mouvement, puisque celui-ci influe sur les mouvements des autres électrons [7].

On peut en déduire que le champ $\Omega_i(\vec{r}_i)$ non seulement détermine le mouvement de l'électron i , mais en est à son tour fonction, ce qui conduit à l'appeler champ self consistent.

En principe on peut trouver ce champ par approximation successives, admettons que la valeur de ce champ soit déjà déterminée ; nous pourrions alors mettre l'hamiltonien \hat{H}_e sous la forme :

$$\hat{H}_e = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} + \sum_{i,\alpha} U_{i\alpha} = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \right) + \sum_i \Omega_i(\vec{r}_i) + \sum_i \left(\sum_{\alpha} U_{i\alpha} \right) = \sum_i \hat{H}_i \quad (\text{II.3.4})$$

Où l'hamiltonien correspondant à l'électron i vaut :

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \Omega_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.3.5})$$

$\Omega_i(\vec{r}_i)$ Représente l'énergie potentielle de l'électron i soumis à l'action du champ produit par tous les autres électrons, et $U_i(\vec{r}_i)$ son énergie potentielle dans le champ produit par tous les noyaux du cristal.

Puisque l'hamiltonien ne renferme plus de termes représentant les énergies d'interaction des électrons, la fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonctions d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système est, par conséquent, égale à la somme des énergies de tous les électrons :

$$\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_1, \dots) = \prod_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.3.6})$$

$$E_e = \sum E_i \quad (\text{II.3.7})$$

Avec

$$H_i \psi_i = E \psi_i \quad (\text{II.3.8})$$

Ceci montre que la mise en œuvre du champ self-consistent permet de réduire le problème pour les électrons multiples à celui pour l'électron unique.

Pour trouver la forme sous laquelle se présente $\Omega_i(\vec{r}_i)$ écrivons l'équation de Schrödinger de la partie électronique de l'hamiltonien du cristal sous les deux formes équivalentes :

$$\hat{H}_e \psi_e = \left[\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} + \sum_i U_i(\vec{r}_i) \right] \Psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.3.9})$$

$$\hat{H}_e \psi_e = \left[\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \right) + \sum_i \Omega_i(\vec{r}_i) + \sum_i U_i(\vec{r}_i) \right] \Psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.3.10})$$

Donc :

$$\Omega_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{j(j \neq i)} U_{ij} \quad (\text{II.3.11})$$

Multiplions les équations II.3.9 et II.3.10 par ψ_e^* et intégrons par rapport aux coordonnées de tous les électrons :

$$\sum_i \int \psi_e^* \Omega_i(\vec{r}_i) \psi_e d\tau_e = \sum_i \psi_e^* \frac{1}{2} \sum_{j(j \neq i)} U_{ij} \psi_e d\tau_e \quad (\text{II.3.12})$$

L'introduction de la quantité $\Omega_i(\vec{r}_i)$ réduit le problème concernant les électrons à celui d'un système de particules indépendantes, ce qui nous permet de représenter ψ_e sous la forme d'un produit des fonctions d'onde de toutes les particules prises séparément (équation II.3.4).

Tenant compte de ce $d\tau_e = d\tau_1 d\tau_2 \dots$, que nous pouvons transcrire l'équation II.3.12 de la manière suivante :

$$\sum_i \int \psi_1^*(\vec{r}_1) \dots \Omega_i(\vec{r}_i) \psi_1(\vec{r}_1) \dots d\tau_1 d\tau_2 \dots = \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}_i) \Omega_i(\vec{r}_i) \psi_i(\vec{r}_i) d\tau_i$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2} \sum_{j(j \neq i)} \int \psi_1^*(\vec{r}_1) \dots U_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \psi_1(\vec{r}_i) \dots d\tau_1 d\tau_2 \dots \\
 &= \sum_i \int \psi_1^*(\vec{r}_1) \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \psi_1^*(\vec{r}_i) U_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \psi_j(\vec{r}_j) d\tau_j \right] \psi_i(\vec{r}_i) d\tau_i \quad (\text{II.3.13})
 \end{aligned}$$

En égalant les deuxième et quatrième termes de cette série d'expressions nous trouvons :

$$\Omega_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int |\psi_j(\vec{r}_j)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\tau_j \quad (\text{II.3.14})$$

Le sens physique de cette dernière équation est le suivant : $e |\psi_j(\vec{r}_j)|^2$ représente la densité de charge du nuage électronique de l'électron j situé en un point de coordonnée \vec{r}_j ; le produit $e |\psi_j(\vec{r}_j)|^2 d\tau_j$ est l'élément de la charge électrique qui détermine le potentiel au point \vec{r}_i

En intégrant par rapport à toutes les coordonnées de l'électron j, nous obtenons l'énergie d'interaction de l'électron i avec l'électron j " diffus dans l'espace".

L'équation 2.3.10 devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \Psi(\vec{r}) + \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \int |\Psi_j(\vec{r}_j)|^2 \frac{e^2 d\tau_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right] \Psi_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \Psi_i(\vec{r}_i) = E_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.3.15})$$

Pour pouvoir calculer $\Omega_i(\vec{r}_i)$ nous devons connaître les valeurs de tous les, $\Psi_i(\vec{r}_i)$ ce qui exige que l'on connaisse les valeurs de tous les $\Omega_i(\vec{r}_i)$!

Cette équation est : l'équation de Hartree [8], c'est une équation intégral-différentielle dont la solution ne peut être trouvée que par approximations successives.

En adoptant pour approximation d'ordre zéro certaines fonction $\Psi_j^{(0)}(\vec{r}_j)$, on les utilise pour calculer les $\Psi_j^{(0)}(\vec{r}_j)$ En reportant les valeurs $\Omega_i^{(0)}(\vec{r}_i)$ ainsi trouvées dans l'équation II.2.13 on déterminera de nouvelles fonctions $\Psi_j^{(1)}(\vec{r}_j)$ à l'aide desquelles on calculera les

$\Psi_j^{(1)}(\vec{r}_j)$ et ainsi de suite. Ce processus devra être poursuivi jusqu'à ce que la - (n + 1) approximation ne se confonde avec la (n) approximation avec un degré de précision fixe à l'avance. Le principal défaut de l'équation de *Hartree* est qu'on ne tient pas compte du principe de *Pauli*, si on fait intervenir le principe de Pauli, on aboutit à l'équation de Hartree-Fock.

Selon le principe de Pauli la fonction d'onde des électrons doit être antisymétrique par rapport à toute permutation de deux électrons, compte tenu de leurs coordonnées et des projections de leurs spins. Or le produit $\prod_i \Psi_i(\vec{r}_i)$ ne peut satisfaire à cette condition. Une combinaison convenable des fonctions d'onde d'électrons pris à part est décrite par le déterminant de Slater :

$$\Psi_e(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(\vec{q}_1) & \Psi_1(\vec{q}_2) & \dots \\ \Psi_2(\vec{q}_1) & \Psi_2(\vec{q}_2) & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (\text{II.3.16})$$

où N est le nombre d'électrons \vec{q}_i être présente une combinaison de quatre variables x_i, y_i, z_i, sZ_i La fonction d'onde doit satisfaire aux condition :

$$\Psi_e(\dots, \vec{q}_l, \vec{q}_k, \dots) = -\Psi_e(\dots, \vec{q}_k, \vec{q}_l, \dots) \quad (\text{II.3.17})$$

$$\int \Psi_e^* \Psi_e dq_e = 1 \quad (\text{II.3.18})$$

Utilisant pour exprimer ψ_e le déterminant de Slater, nous trouvons l'expression définissant l'énergie E_j :

$$E_j = \int \Psi_e^*(\vec{q}_1, \dots) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + U_i(r_i, \dots, R_1, R_2, \dots) \right] \Psi_e(\vec{q}_1, \dots) dq_e + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \Psi_e^*(\vec{q}_1, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi_e(\vec{q}_1, \dots) dq_e \quad (\text{II.3.19})$$

dq_e Représente un élément de volume dans l'espace de configuration du système d'électrons comprenant la variable spin électronique ; une intégration par rapport à dq_e

représente donc une intégration par rapport aux coordonnées et une sommation par rapport aux spins variables de tous les électrons.

Notons que la première intégrale de l'équation (II.3.19) est identique au terme correspondant de l'équation de *Hartree*, le deuxième terme contient des intégrales d'échange n'y apparaissant pas. Ceci provient de ce que lors d'une intégration par rapport à dq_e nous devons maintenant retenir tous les termes comportant les coordonnées des électrons i et j , qui peuvent se trouver dans un état quelconque $\psi_k, \psi_l, \psi'_k, \psi'_l$:

$$\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \psi_e^*(\vec{q}_1, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \psi_e(\vec{q}_1, \dots) dq_e = \frac{1}{8\pi\epsilon_0 N!} \sum_l \sum_{k,l} (-1)^{k+l} \int \psi_k^*(\vec{q}_i) \psi_l^*(\vec{q}_j) \times \frac{e^2}{r_{ij}} \psi_k^*(\vec{q}_j) \psi_l^*(\vec{q}_i) dq_i dq_j \quad (\text{II.3.20})$$

Lorsque $k = l$, nous retrouvons l'énergie d'interaction électrostatique moyenne, donc la valeur usuelle de cette énergie, et lorsque $k \neq l$, nous obtenons l'énergie d'échange.

On doit cependant remarquer que la méthode de Hartree-Fock ne permet pratiquement pas de résoudre l'équation de Schrödinger pour un cristal.

II.3 niveau 2 : Théorie de la fonctionnel de densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est donné pour objectif de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Beaucoup de livres sont consacré à expliquer la théorie de la fonctionnelle de la densité [9,10, 11]. Cette théorie repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés en 1964 par Hohenberg et Kohn [12]. Dans cette partie, toutes les équations sont écrites en unités atomiques (u.a.), c'est-à-dire avec $\hbar=m=e=1$, m étant la masse de l'électron et e la charge élémentaire (un électron a donc une charge égale à -1).

II.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Théorème 1

Il y a une correspondance un à un entre l'état fondamental de la densité ρ d'un système multi-électrons (atome, molécule, solide) et le potentiel externe V_{ext} par conséquent la

valeur attendue d'observable \hat{O} pour l'état fondamental est la valeur exacte de l'état fondamental de la densité :

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = D[\rho] \quad (\text{II.4.1})$$

Théorème 2

Soit \hat{O} l'hamiltonien \hat{H} ; le fonctionnel de l'énergie total de l'état fondamental $H[\rho] = E_{V_{ext}}[\rho]$ est de la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{ext} | \Psi \rangle$$

$$E_{V_{ext}}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.4.2})$$

Où $F_{HK}[\rho]$ est un fonctionnel universel pour n'importe quel système multi-électrons $E_{V_{ext}}[\rho]$ atteindre sa valeur (égal à l'énergie total de l'état fondamental) pour la densité de l'état fondamental correspondant à V_{ext} .

II.4 / l'équation de Kohn-sham :

Publier en 1965 [6] : a permis au DET de devenir un outil pratique, pour déterminer la densité de l'état fondamental ; l'énergie de corrélation Définie comme une partie de l'énergie total $E_c[\rho]$ et $E_c[\rho]$.

$$E_c[\rho] = T + V \quad (\text{II.4.3})$$

$$E_{HF}[\rho] = T_0 + V_H + V_X \quad (\text{II.4.4})$$

T : fonctionnel d'énergie cinétique (exacte)

V : fonctionnel des potentiels électrons (exacte)

T₀ : fonctionnel d'énergie cinétique du gaz d'électrons sans interaction

V_H : pour la contribution de Hartree

V_X : pour la contribution d'échange

de (2:4:1) et (2:4:2) on a :

$$V_c = T - T_0$$

C'est la contribution de corrélation

La contribution d'échange à toute l'énergie est définie comme, la pièce qui est présente dans la solution de Hartree-Fock, mais absent dans la solution de Hartree. Évidemment, avec le fonctionnel Hartree, donné par :

$$E_H = T_0 + V_H \tag{II.4.5}$$

$$V - V_H = V_x \tag{II.4.6}$$

on peut maintenant réécrire le fonctionnel de Hohenberg – Kohen[6] :

$$\begin{aligned} F_{HK} &= T + V + T_0 + T_0 = T_0 + V + V_c + V_H - V_H \\ &= T_0 + V_H + V_c + (V - V_H) \\ &= T_0 + V_H + (V_x + V_c) \end{aligned} \tag{II.4.7}$$

Avec : V_{XC} : est le fonctionnel de l'énergie d'échange, corrélation ; on suppose que V_{XC} est connue donc : le fonctionnel d'énergie peut être écrit explicitement comme suite :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \tag{II.4.8}$$

C'est le fonctionnel d'énergie du gaz d'électrons sans interactions sous le potentiel externe due aux noyaux et à l'effet d'échange-corrélation

L'Hamiltonien de Kohen-scham est :

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{ext} \tag{II.4.9}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext} + V_{XC} \dots \tag{II.4.10}$$

Où le potentiel d'échange-corrélation est donné par le dérivé fonctionnel.

$$\hat{V}_{XC} = \frac{\delta V_{XC}}{\delta \rho} \quad (\text{II.4.11})$$

Et le théorème de Kohn-Sham s'écrit :

1-La densité $\rho(\vec{r})$ exacte de l'état fondamental d' système de N-électron est [8 ,13] :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(\vec{r})^* \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.4.12})$$

Où les fonctions d'onde du particule-isolés $\varphi_i(\vec{r})$ ont les solutions du N bas-énergie l'équation de Kohn-Sham :

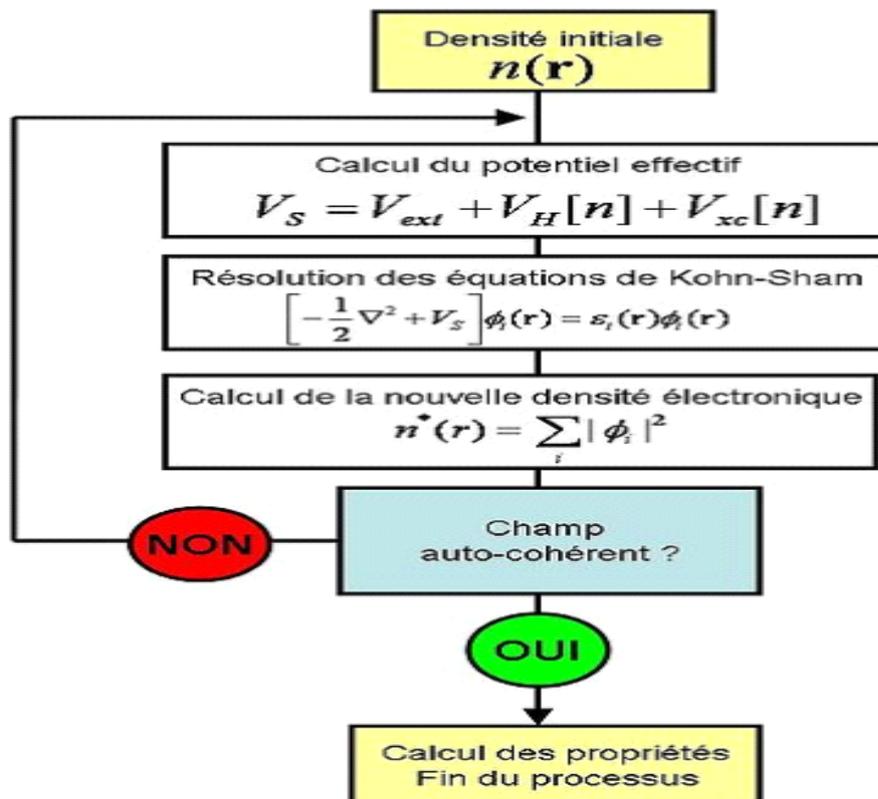
$$\hat{H}_{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (\text{II.4.13})$$

- À noter que φ_i décrit des quasi - particules mathématique sans un sens physique direct, seulement la densité d'état global de ces quasi -particules est égal à la densité d'électrons ; de même ε_i né pas l'énergie d'électrons.

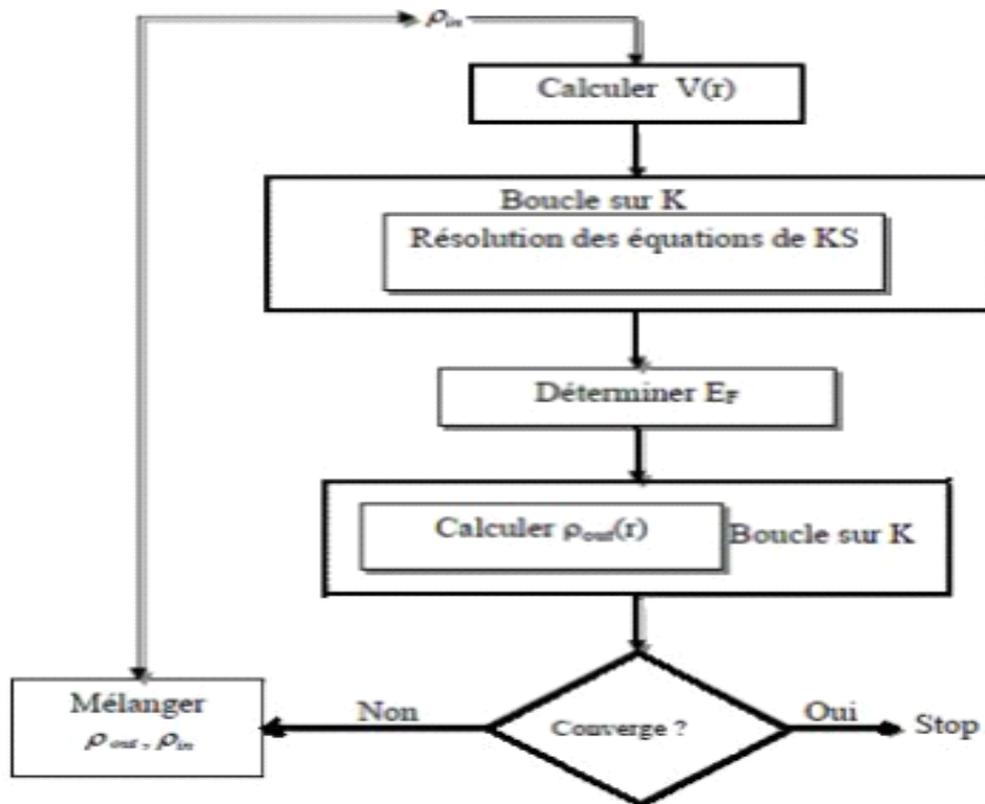
- Dans cette équation : V_H et V_{XC} , dépend de $\rho(\vec{r})$ et $\rho(\vec{r})$ dépend du φ_i recharger ; donc c'est un problème self-consistent.

L'opérateur \hat{V}_H de Hartree et l'opérateur d'échanger-corrélation V_{XC} dépendent du densité $\rho(\vec{r})$, qui dépend alternativement du φ_i déterminent l' équation originale (V_H et V_{XC} dans \hat{H}_{KS}), et l'équation ne peuvent pas être notées et résolues avant que sa solution soit connue Un procédé itératif est nécessaire pour s' échapper de ce paradoxe . Certains ρ_0 sont devinés, et un \hat{H}_{KS1} hamiltonien est construit avec lui. Le problème de la valeur propre est résolu, et a comme conséquence un ensemble de duquel un de densité peut être dérivé. Pour la plupart ρ_0 différera du ρ_1 Maintenant le ρ_1 est employé pour construire \hat{H}_{KS2} , qui rapportera un ρ_2 (voir Fig II.4.1), etc.

Le procédé peut être installé de telle manière que cette série converge à un ρ_f de densité qui produit d'un \hat{H}_{ksf} qui rapporte. ρ_f Comme solution encore : cette densité de final à l'est alors conformé avec l' hamiltonien.



Figure(II.4.1): Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn- Sham .



Figure(II.4.2): Organigramme de la DFT [14]

II.5 /Les fonctionnelles de la DFT :

La première fonctionnelle propre-DFT ayant permis la résolution du problème est l'approximation locale (LSDA : local spin density approximation). Elle est en fait basée sur des idées de Félix Bloch [15] considérant une statistique de Fermi d'un gaz d'électrons uniforme pour exprimer l'échange. Ces développements ont été ensuite étendus à la prise en compte de la corrélation.

II.5.1 /L'approche locale de la densité :

Dans une densité électronique variant lentement, Kohn et Sham ont proposé un développement de l'énergie d'échange-corrélation :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho \varepsilon_{xc}(\vec{r}) d^3\vec{r} + \int [|\nabla \rho|^2] \varepsilon_{xc}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II.5.1})$$

Où $\varepsilon_{xc}(\vec{r})$ est la contribution à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz homogène. Notons qu'est fonction de \vec{r} d'où la localité (contrairement à l'échange non local dans HF). La LDA consiste à considérer $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ comme une fonctionnelle locale de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, c'est -à-dire qu' dépend de la densité en: \vec{r}

$$\varepsilon_{xc}(\vec{r}) = \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.5.2})$$

La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité varie de manière non négligeable. Cependant, elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [16,17]. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2%).

II.5.2.Introduction du spin dans l'approche locale de la densité :

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA où S désigne le spin électronique. L'introduction de ce dernier consiste à considérer deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice de densité et à formuler le potentiel dépendant du spin (α) pour l'échange et la corrélation : $V_{xc}^\alpha(\vec{r})$ (où α désigne l'orientation \uparrow ou \downarrow). Le système est décrit par deux fonctions dans un espace à 3 dimensions. Le terme ε_{xc} est maintenant fonction des deux spins : $\varepsilon_{xc}[\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r})]$

existe pour cette énergie différents schémas de para-métrisation comme on le verra plus loin. Ainsi définit-on l'approximation de la LSDA à l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) d^3r \quad (\text{II.5.3})$$

ici $\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho \uparrow, \rho \downarrow)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. L'équation d'onde est réécrite pour les deux spins :

$$\left[-\nabla^2 + V_{eff}^{\uparrow}(\vec{r}) - \varepsilon_i^{\uparrow} \right] \psi_i(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II.5.4})$$

$$\left[-\nabla^2 + V_{eff}^{\downarrow}(\vec{r}) - \varepsilon_i^{\downarrow} \right] \psi_i(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II.5.5})$$

Dans les équations II.5.4 et II.5.5 le potentiel effectif ne montre pas une dépendance en spin pour ses composantes de potentiel extérieur et d'interaction électrostatique, mais uniquement pour la contribution échange-corrélation. On écrit alors $V_{eff}^{(\uparrow, \downarrow)}(\vec{r})$

$$V_{eff}^{\uparrow}(\vec{r}) = V_{ext}^{\uparrow}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{XC}(\uparrow, \downarrow)}{\delta \rho^{\uparrow}(\vec{r})} \quad (\text{II.5.6})$$

$$V_{eff}^{\downarrow}(\vec{r}) = V_{ext}^{\downarrow}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{XC}(\uparrow, \downarrow)}{\delta \rho^{\downarrow}(\vec{r})} \quad (\text{II.5.7})$$

Enfin le nombre d'électrons de valence Z_g et le moment magnétique m sont donnés par :

$$Z_g = n(\uparrow) + n(\downarrow) \quad (\text{II.5.8})$$

$$m = n(\uparrow) - n(\downarrow) \quad (\text{II.5.9})$$

II.5.3. Améliorations sur l'approximation locale

II.5.3.1 / L'introduction du gradient : approximation généralisée de gradient

Une façon d'améliorer la LSDA est d'introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation ($E_{exact} = E_{Hartree} + E_{xc}$); ceci introduisant une correction non-locale. Ce type d'expansion donnant ce que l'on appelle la GEA (gradient expansion approximation) ne permet pas d'apporter d'amélioration, au contraire : les résultats sont

encore moins bons. Une des raisons évoquées est que le trou d'échange-corrélation associé à cette expansion ne correspond pas à une situation physique quelconque.

En revanche la GGA (generalized gradient approximation) [18] qui introduit une combinaison entre les termes locaux et en gradient dans l'équation II.3.11, donne de meilleurs résultats pour les gaps énergétiques et les éclatements de bande dans les oxydes ou les fluorures des métaux de transition. Par ailleurs la description correcte de l'état fondamental magnétique du fer. L'équation suivante permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Dans cette approche, l'énergie d'échange et de corrélation est donnée par [19,20] :

$$V_{xc}^{GGA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r), |\nabla \rho(r)|) d\vec{r} \quad (\text{II.5.10})$$

GGA s'exécute habituellement mieux que LDA, mais dans le cas de LDA un $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ unique est disponible. Pour GGA cependant, parce que le gradient de densité peut être mis en application dans diverses manières, plusieurs versions existent. D'ailleurs, beaucoup de versions de GGA contiennent les paramètres libres qui doivent être adaptés aux données expérimentales. Ces versions de GGA ne sont plus ab initio.

II.5.3.2 /Échange Exact et les fonctionnels hybrides pour les électrons corrélés

Il est également possible d'aller au-delà de LDA standard (GGA) et inclure sur place l'échange exact (Hartree-Fock), qui est très utile pour les systèmes fortement corrélés ; par les fonctions hybrides .

L'échange exact dans les méthodes hybrides sont appliqués seulement à l'intérieur des sphères atomiques, donc on lui recommande de les employer seulement pour les électrons localisés (voir le Tran et al 2006 pour des détails [21]) ; ils n'amélioreront pas les *gaps* en semi-conducteurs. Des exemples pour des fonctions (implémentées dans le code WIEN2k):

LDA-Hartress-Fock :

$$E_{xc}^{LDA-HF} [\rho] = E_{xc}^{LDA} [\rho] + E_x^{HF} [\psi_{corr}] - E_x^{LDA} [\rho_{corr}] \quad (\text{II.5.11})$$

LDA -Fock- α :

$$E_{xc}^{LDA-Fock-\alpha}[\rho] = E_{xc}^{LDA}[\rho] + \alpha \left(E_x^{HF}[\psi_{corr}] - E_x^{LDA}[\rho_{corr}] \right) \quad (\text{II.5.12})$$

PBE –Fock- α :

$$E_{xc}^{PBE-Fock-\alpha}[\rho] = E_{xc}^{PBE}[\rho] + \alpha \left(E_x^{HF}[\psi_{corr}] - E_x^{PBE}[\rho_{corr}] \right) \quad (\text{II.5.13})$$

PBESol –Fock- α :

$$E_{xc}^{PBESol-Fock-\alpha}[\rho] = E_{xc}^{PBESol}[\rho] + \alpha \left(E_x^{HF}[\psi_{corr}] - E_x^{PBESol}[\rho_{corr}] \right) \quad (\text{II.5.14})$$

WC –Fock- α :

$$E_{xc}^{WC-Fock-\alpha}[\rho] = E_{xc}^{WC}[\rho] + \alpha \left(E_{xc}^{HF}[\psi_{corr}] - E_x^{WC}[\rho_{corr}] \right) \quad (\text{II.5.15})$$

TPSS-H –Fock- α :

$$E_{xc}^{TPSS-H-Fock-\alpha}[\rho] = E_{xc}^{TPSS}[\rho] + \alpha \left(E_{xc}^{HF}[\psi_{corr}] - E_x^{TPSS}[\rho_{corr}] \right) \quad (\text{II.5.16})$$

B3PW91 :($\alpha=0.2$):

$$\begin{aligned} E_{xc}^{TPSS-H-Fock-\alpha}[\rho] = & E_{xc}^{TPSS}[\rho] + 0.2 \left(E_x^{HF}[\psi_{corr}] - E_x^{LDA}[\rho_{corr}] \right) \\ & + 0.72 \left(E_x^{B88}[\psi_{corr}] - E_x^{LDA}[\rho_{corr}] \right) \\ & + 0.81 \left(E_x^{PW91}[\psi_{corr}] - E_x^{LDA}[\rho_{corr}] \right) \end{aligned} \quad (\text{II.5.17})$$

II.6 /la méthode APW :

Un premier, historiquement important, l'exemple d'une base efficace et impartiale est la base augmentée d'onde plane (APW), proposée par Slater en 1937 [22]. Ceci l'ensemble de base n'est plus utile aucun pratique, mais vaut de mentionner parce que c'est le prédécesseur des autres ensembles de base à discuter. La première vue, l'on a pourrait penser à employer un ensemble de base d'onde plane, puisque, selon le théorème de Bloch, des fonctions propres d'un hamiltonien périodique peuvent être développées dans une base d'onde plane.

D' ailleurs, nous pouvons écrire ψ avec les nombres quantiques du théorème de Bloch:

$$\psi_m = \psi_k^n$$

Cependant ; trop de fonctions de base d'onde plane sont nécessaires pour décrire le comportement rapidement d'oscillation des fonctions propres près du noyau, qui lui fait une méthode très longue et dans la pratique inutilisable. Pour cette raison une autre approche est nécessaire pour la région autour des noyaux atomiques.

La méthode d' APW est basée sur la connaissance que le potentiel et les fonctions d' onde fortement variables et presque sphériques près d'un noyau atomique sont très semblables à ceux d'un atome isoler, dans la région entre les atomes le potentiel est presque constante et par conséquence les fonctions d' onde sont mieux décrites par les ondes planes qui sont la solution de l' équation de Schrödinger pour une constante potentiel. Basé sur cette observation, l'espace est divisé dans deux régions où différents développements de base sont employés.

Des sphères non-recouvertes (MT) ; de muffin-tin (S_{MT}, α) Concentré sur les noyaux atomiques du rayon R_{MT} ; sont construits. La région entre les sphères s'appelle la région interstitielle (I).

Nous pouvons maintenant définir une fonction de base d'APW comme suit :

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(r, E) = \begin{cases} V^{-\frac{1}{2}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^{\alpha}(r_i, E) Y_m^l(\hat{r}_i) \end{cases} \quad (\text{II.6.1})$$

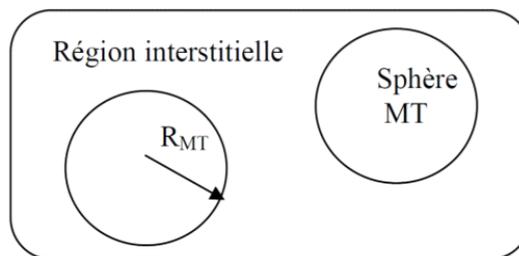


Figure (II.4.3): potentiel Muffin-Tin .

avec le \vec{k} un vecteur dans la première zone de Brillouin, \vec{K} un vecteur du réseau réciproque et V est le volume de la cellule, Y_l^m les harmoniques sphériques, ou r_α est la position atomique dans la cellule élémentaire de l'atome.

$A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ Sont les coefficients du développement et $u_l^\alpha(r_i, E)$ est une solution de l'équation radiale de Schrödinger avec le potentiel cristallin moyen sphérique $V(r)$ centré sur l'atome, à l'énergie donnée E :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) + E \right] r u_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (\text{II.6.2})$$

Continuité imposante sur $u_l^\alpha(r_i, E)$ et l'onde plane correspondante sur la sphère de muffin-tin détermine les coefficients $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$

Malheureusement, la méthode d'APW a un inconvénient important ; la dépendance l'énergie $u_l^\alpha(r_i, E)$, Afin de décrire une fonction propre ψ_m du l'équation de Kohn-Sham correctement, la valeur propre correspondante ϵ_m doit être employé pour E . Puisque ϵ_m n'est pas connu ; une conjecture doit être faite pour la valeur d' E , Pour cette valeur la base d'APW peut être construite et l'équation de Kohn-Sham peut être résolu. E devrait être une racine de cette équation, Sinon, une nouvelle valeur pour E doit être essayée jusqu'à ce que la valeur choisie s'avère être une valeur propre de l'équation. Ce procédé doit être répété pour chaque valeur propre et est donc très long. Une solution générale à ce problème consiste en un certain genre de perfectionnement de la base dans les sphères de muffin-tin a fin d'enlever la dépendance d'énergie.

II.6.1 /La méthode de LAPW :

Comme peut être prévu, les premiers calculs de LAPW [23] étaient dans l'approximation de la MT et ont employé un potentiel modèle. Cependant, sous peu suivant ceci, les codes auto-cohérents pour les feuilles et les bulk [24-27] ont été développés, et le potentiel général (aucune MT ou toute autre approximation à la densité de charge ou le potentiel, également appelé les calculs du potentiel total) a commencé à apparaître [27-33]. Il avait

lieu pendant ce temps que la puissance et l'exactitude de la méthode ont été démontrées, en grande partie par une série de calculs des structures électroniques de surface et d'adsorbant. Celles-ci et d'autres démonstrations ont établi la méthode de LAPW comme méthode de choix pour des calculs précis de structure électronique pour des matériaux contenant des atomes en métal de transition.

II.6.1.1 /La méthode standard:

Dans la méthode d'APW on a dû construire les fonctions $u_l^\alpha(r_i, E)$ par l'utilisation la valeur propre inconnue \mathcal{E}_k^n de l'état propre recherché ψ_k^n pour E. Ces fonctions de base manquent de la liberté variationnelle pour traiter même de petites déviations du l'énergie de bande \mathcal{E}_k^n de la valeur d'essai pour E .

Une solution à ce problème consiste à faire l'énergie de l'APW dans une certaine région d'énergie ; indépendante, comme est fait dans la méthode d'onde plane linéarisée augmenté (LAPW) [23,34]. Là où linéarisée désigne le fait que l'équation séculaire en résultant 2.6.3 sera linéaire dans E.

Une fonction de base LAPW a la même forme qu'une fonction de base d'APW, mais dans la partie de la fonction de base à la région de muffin-tin, l'augmentation, a été adaptée :

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(r, E) = \begin{cases} V^{-\frac{1}{2}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \left(\sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r_i, E_0) + B_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r_i, E_0) Y_m^l(\vec{r}_i) \right) & \vec{r} \in S_{MT,\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.6.3})$$

L'augmentation d'APW a été remplacée par une combinaison linéaire de la fonction originale et u_l^α son dérivé d'énergie $u_l^\alpha = \left. \frac{\partial u_l^\alpha(r_i, E)}{\partial E} \right|_{E=E_0}$; évalué à une énergie fixe E_0 de linéarisation.

On peut interpréter la nouvelle limite entre crochets comme un développement de Taylor de premier ordre autour d'une énergie fixe E_0 .

$$u_l^\alpha(r_i, E) = u_l^\alpha(r_i, E_0) + (E - E_0) \dot{u}_l^\alpha(r_i, E_0) + 0(E - E_0) \quad (\text{II.6.4})$$

Si l'énergie E_0 diffère légèrement de la véritable énergie de bande E, une combinaison si linéaire reproduira la fonction radiale d'APW à l'énergie de bande. Ceci

rapporte une base réglée qui est assez flexible pour représenter tous les états propres dans une région autour d' E_0 .

Dans la méthode de LAPW, les fonctions de base à l'intérieur des sphères de MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $u_l Y_m^l(\hat{r})$ et leurs dérivés en ce qui concerne les paramètres de linéarisation E_l . Les u_l sont définis exactement comme dans la méthode d'APW (2.6.3), avec un fixe E_l . $u_l Y_m^l(\hat{r})$ Satisfait dans le cas non relativiste

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) + E_l \right] r u_l^\alpha = r u_l(r) \quad (\text{II.6.5})$$

II.7. Le code WIEN2k

Le code Wien est une implémentation de la méthode LAPW (FP-LAPW) ; ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [33] , il est utilisée dans de nombreuses applications , telles que le gradient du champ électrique[35,36], les systèmes supraconducteurs à haute température [37], les minéraux [38], les surfaces des métaux de transition[39] , les oxydes non ferromagnétiques [40] et les molécules [41]. Des versions du code WIEN original ont été développés sous UNIX , qui sont appelés WIEN93, WIEN95 et le WIEN97. Maintenant une nouvelle version, WIEN2k, est disponible, qui est basé sur un ensemble alternatif de base.

Ceci permet une amélioration significative, particulièrement en termes de vitesse, universalité, facilité d'emploi et nouveaux dispositifs. WIEN2k est écrit en Fortran 90 et exige le système d' exploitation UNIX ; puisque les programmes sont lié ensemble par l'intermédiaire des scripts de C-shell . Dans les codes WIEN2k le calcul se fait en trois étapes :

II.7.1 /L'initialisation

Cette étape est faite pour la préparation du cycle SCF ; au coure de cette étape on exécute une série des programmes :

Setrmt : un perl-programme qui aide à choisir la valeur de RMT approprié.

nn: (les distances voisines les plus proches) : donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon de la sphère muffin tin.

LSTART:(programme atomique LSDA) : le lstart est un code atomique relativiste de LSDA à l'origine écrit par Des claux[42, 43] et modifié pour le but actuel.

SYMMETRY : génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel Des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Ce programme produit de la k-maille dans la cale irréductible de la zone de Brillouin (IBZ) sur une grille de point spéciale, qui peut être employée dans un arrangement modifié d'intégration tétraédral [44].

DSTART : Ce programme produit d'une première densité de charge cristalline (case.clmsum) par une superposition des densités atomiques (case.rsp) produites avec le lstart.

II.7.2 /Calcul SCF

XSPEC : calcule et dessine les spectres d'absorption et émission des rayons X.

LAPW0 : lapw0 calcule le potentiel V_{tot} comme somme du potentiel coulombien V_c et le potentiel V_{xc} d'échanger-corrélation ; en utilisant toute la densité électronique (de spin) comme entrée.

LAPW1 : produit des valeurs propres et des vecteurs propres, il installe la matrice hamiltonienne et la matrice de chevauchement [45], et trouvailes par les valeurs propres et les vecteurs propres de diagonalisation qui sont écrits au case.vector, Sans compter que l'ensemble standard de base de LAPW, aussi la méthode d'APW+lo [46,47] est soutenu et les ensembles de base peuvent être mélangés pour l'efficacité maximale.

LAPW2 : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres, il utilise case.energy et case.vector et calcule EF.

LCORE : calcule les états de coeur et les densités.

MIXER : mélange les densités de valence et du coeur pour produire une nouvelle densité.

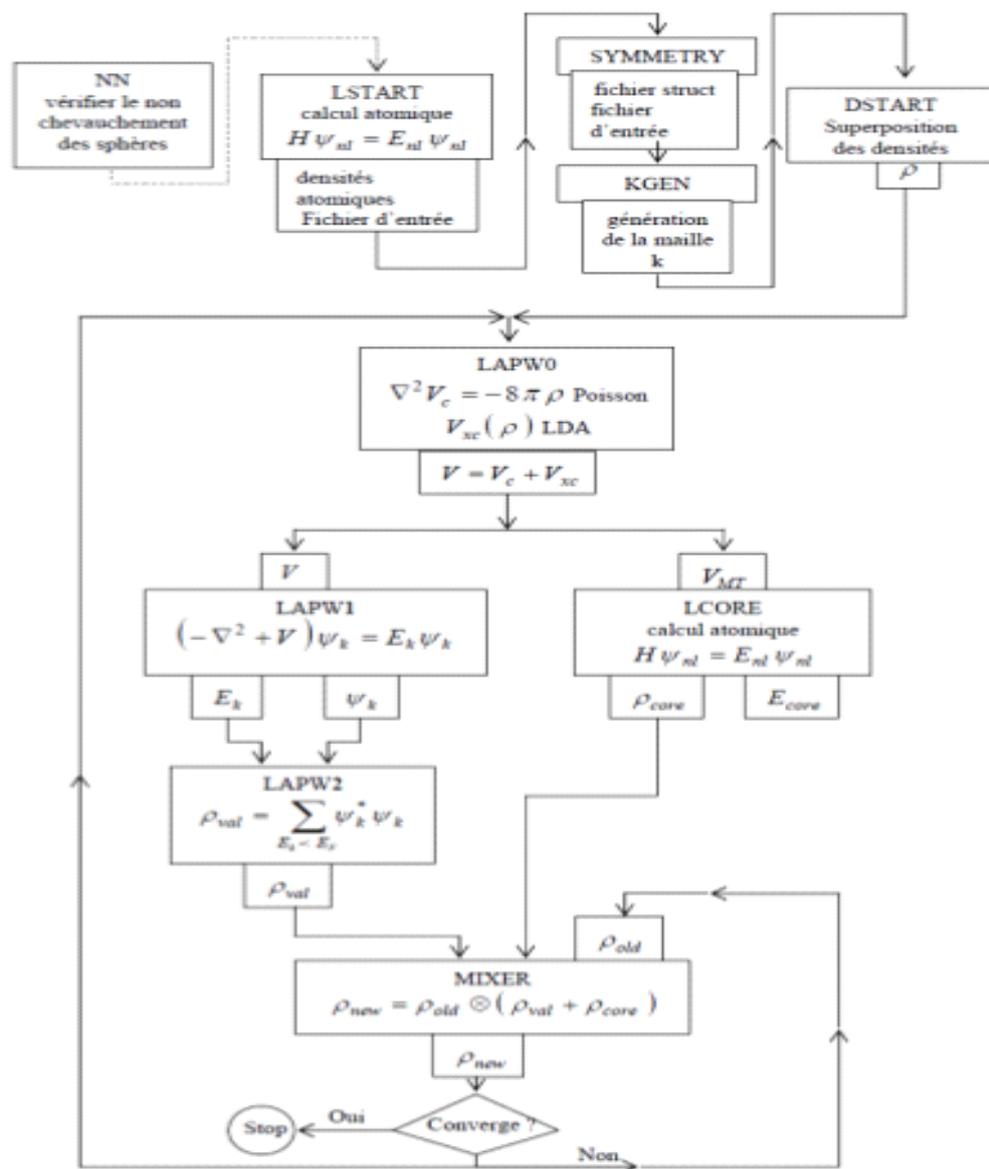
2.7.3 /Utilisation des tâches pour le calcul des propriétés :

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

TETRA : calcule la densité d'état DOS et LDOS (densité d'états locale).

OPTIMISE : détermine l'énergie totale en fonction du volume, utilisée dans le calculer des Paramètres du réseau, en utilisant l'équation d'état.

OPTIC : calcule les propriétés optiques.



Figure(II.7.1): Le Data Flow du code Wien2k.

Références

- [1] G. K. H. Madsen, P Blaha, K Schwarz, E Sjöstedt and L Nordström , *Phys, Rev*, **B64**(2001)195134.
- [2] S. MAMOUN, « Etude Ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (LiNbO₃) stoechiométrique », *thèse doctorat d'université de lorraine*, (2013)
- [3] J. F. Hamilton, *Adv. Phys.* **37**(1988)359.
- [4] M.Born, J.R. Oppenheimer, *Ann .Phys*, **87** (1927) 457.
- [5] D.R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* **24**(1928)89.
- [6] M. Mahdi «Propriétés électronique et magnétique du super-réseau Fe/Ag », *thèse de magistère, Université de Tébessa*, (2012).
- [7] S. Cottenier, «Density Functional Theory and the Family of LAPW-methods», (2004).
- [8] A. Szabo et N.S. Ostlund, « Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Theory», *Ed. McGraw-Hill, New York* (1989).
- [9] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Springer-Verlag, Berlin*,(1990).
- [10] Robert G. Parr and Weitao Yang, «Density-Functional Theory of atoms and molecules», *university of North Carolina, Oxford University press, New York* ,(1989).
- [11] J. Callaway, N. H. March, «Density Functional Methods: Theory and Applications». *University of Oxford, England*.
- [12] P. C. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B.* **136**(1964)864 .
- [13] R. M. Dreizler E.K. U. Gross ,*Springer-Verlag*, (1990)
- [14] O. Daranfad, *thèse de magistère , université de Mentouri, Constantine* .
- [15] N. W. Ashcroft et N.D. Mermin, *Solid State Physics, Ed. Holt-Saunders,Japan* (1981).
- [16] R.O.Jones and O. Gunnarson, *Reviews of Modern Physics* ,**61** (1989) 689.
- [17] J.Kubler and V. Eyert, «Electronic structure calculations», *Materials Science and Technology*;(2006).
- [18] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **7** (1996)3865.
- [19] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys.Rev. B* **33**(1986)8800 .

- [20] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**(1996)3865.
- [21] F Tran, P Blaha, K Schwarz and P Novak, *Phys. Rev. B* **74**(2006)155108.
- [22] K. Capelle and G. Vignale, Nonuniqueness of the Potentials of Spin-Density-Functional Theory, *Phys. Rev. Lett.* **86**(2001)5546.
- [23] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* **5**(1975)2041 .
- [24] O. Jepsen, J. Madsen and O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **18**(1978)605.
- [25] H. Krakauer, M. Posternak and A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* **19**(1979)1706.
- [26] D.R. Hamann, L.F Mattheiss and H.S. Greenside, *Phys. Rev. B* **24** (1981)6151.
- [27] D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **42** (1979)662.
- [28] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* **24** (1981)864.
- [29] H.J.F. Jansen and A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* **30** (1984)561.
- [30] S.-H. Wei and H. Krakauer, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 1200.
- [31] S.-H. Wei, H. Krakauer and M. Weinert, *Phys. Rev. B* **32**(1985)7792 .
- [32] L.F Mattheiss and D.R. Hamann, *Phys. Rev B* **33**(1986)823.
- [33] P Blaha, K. Schwarz, P Sorantin and S.B. Trickey, *Comp. Phys. Commun.* **59**(1990) 399
- [34] O. K. Andersen, Linear methods in band theory, *Phys. Rev. B* **12** (1975)3060.
- [35] P. Blaha and K. Schwarz, *Hypert. Interact.* **52** (1989)153.
- [36] P. Dufek, Blaha and K. Schwarz, *Phys.Rev.Lett.* **75**(1995)3545.
- [37] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P.Blaha, *Phys.Rev. B* **42**(1990)2051.
- [38] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *A. Mineralogist* **81** (1996) 545.
- [39] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheer, *Phys.Rev.Lett.* **74** (1995)1387.
- [40] X.G. Wang, W. Weiss, S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Peterson, F. Wagner, R.Schlgl and M. Schecker, *Phys.Rev.Lett.* **81**(1998)1038 .

- [41] B. Kohler, S. Wilke, M. Schecker, R. KOUBA AND C. Ambrosch-Draxl, *Comput. Phys. Commun.* 94, **21**(1996).
- [42] J.P. Desclaux, *Comp. Phys. Commun.* 1, **216**. (1969)
- [43] J.P. Desclaux, *Comp. Phys. Commun.*, 9, **31** ,(1975)
- [44] P.E.Blöchl, O. Jepsen and O.K.Andersen, *Phys. Rev B* **49**(1994)16223.
- [45] D.D. Koelling and G.O. Arbman ,*F. J.Phys, Met. Phys* **5**(1975) 2041.
- [46] E. Sjöstedt, L .Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114, **15** (2000)
- [47] G. K. H.Madsen, P .Blaha, K .Schwarz, E .Sjöstedt and L. Nordström, *Phys. Rev. B* **64** (2001)195134.

Chapitre III

Le travail effectué dans cette thèse est d'utiliser la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total implémentée dans le code Wien2K [1] pour explorer les propriétés électroniques, magnétiques et optiques des oxydes semi-conducteurs qui sont également beaucoup utilisés tel que l'oxyde de cuivre Cu_2O dopé par les métaux de transition.

III.1. Détails de calcul :

La détermination des propriétés structurales est le premier pas important précédant l'obtention par calcul des propriétés physiques de Cu_2O . De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant certaines approximations telles que celles de la densité locale (LDA) et du gradient généralisée (GGA) [2].

III.2. Propriétés structurales :

Le calcul de l'énergie totale est obtenu à partir d'un calcul d'optimisation de l'équation de *Murnaghan* afin d'obtenir le paramètre de maille [3]; L'optimisation structurale dans la structure diamant du Cu_2O est simple car on a que le paramètre du réseau (a). La variation de l'énergie en fonction du volume pour Cu_2O par des approximations différentes (PBE-GGA, WC-GGA, PBEsol-GGA, LSDA) est représentée sur les figures (III-1), (III-2), (III-3) et (III-4) avec $RMT=2$ (R est le plus petit Rayon de *Muffin-Tin* et le $k_{max}=7$ (k_{max} est la valeur de coupure pour les ondes plane).

Les résultats obtenus concernant le paramètre de maille sont donnés dans le tableau (III.1), Nos résultats sont en bon accord avec la valeur expérimentale [4]. La valeur du paramètre de maille optimisée calculée en utilisant la GGA-PBE et LSDA est plus proche de l'expérience par comparaison avec celle obtenue utilisant les approximations de WC-GGA et la PBEsol-GGA

Tableau (III-1) : Les valeurs du paramètre de maille optimisée

Approximation	Valeur optimisée de a (°A)
PBE - GGA	4.182
LSDA	4.180
WC-GGA	4.020
PBEsol-GGA	4.004
Valeur expérimentale	4.269 [4]

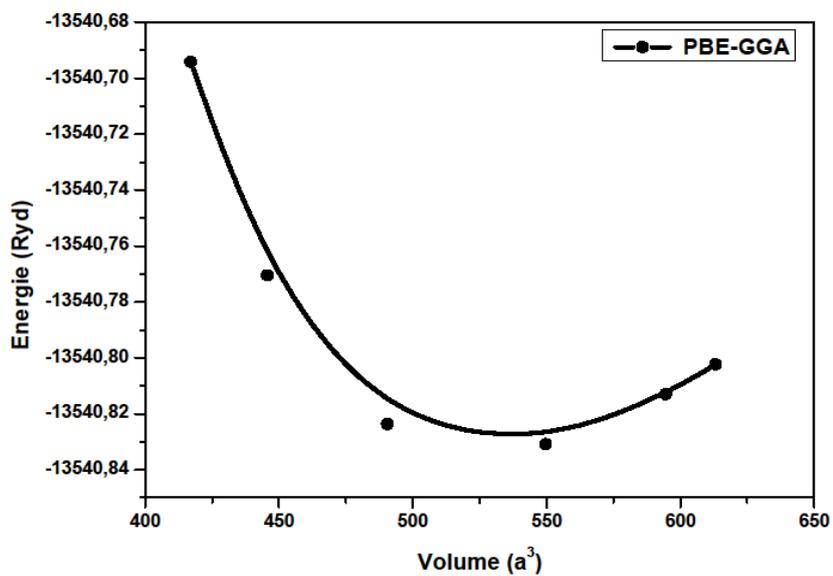


Figure (III-1) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de Cu₂O dans l'approximation : PBE-GGA.

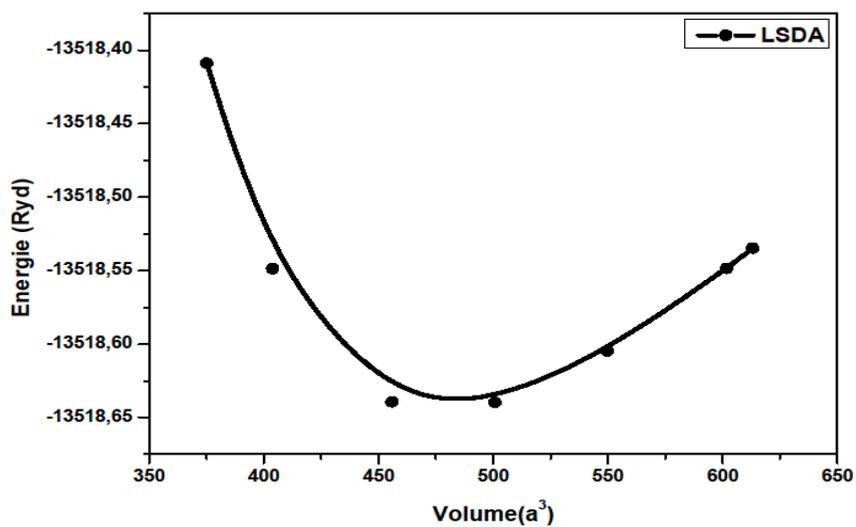


Figure (III-2) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de Cu₂O dans l'approximation : LSDA.

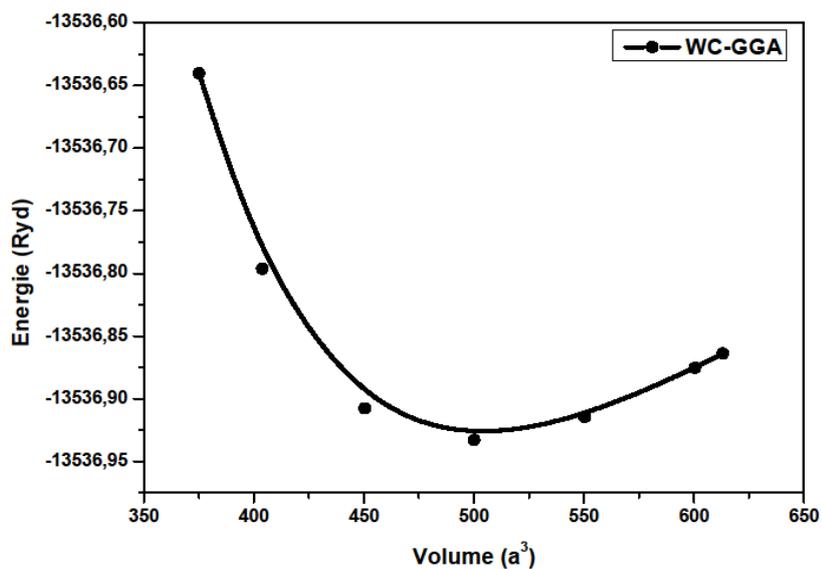


Figure (III-3) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de Cu_2O dans l'approximation : WC-GGA.

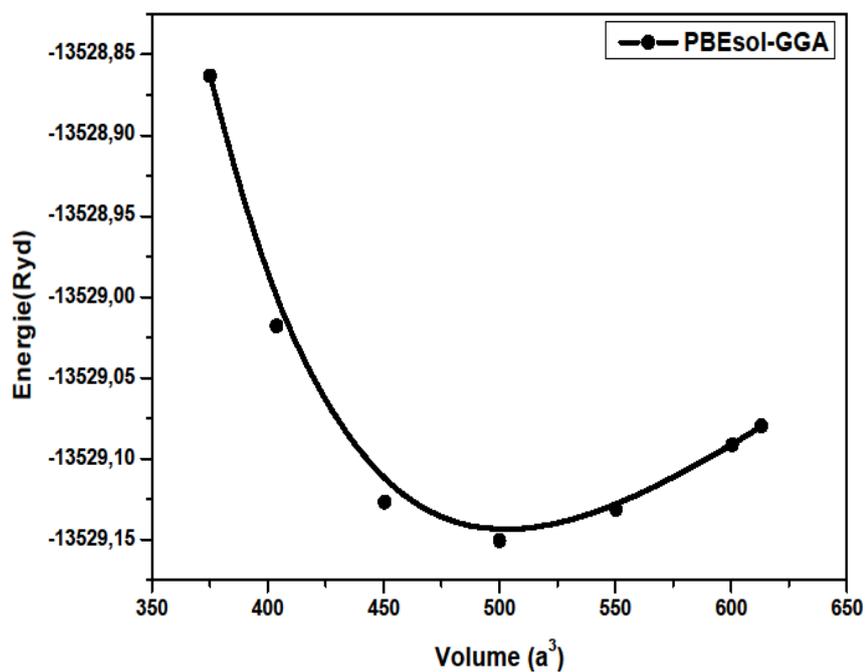


Figure (III-4) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de Cu_2O dans l'approximation: PBEsol-GGA.

III .3/Propriétés électroniques :

La constante de réseau optimisée de Cu_2O et Cu_2O dopé au Co est de 4.18 \AA , ce résultat est en accord raisonnable avec la valeur expérimentale [4]. Nous avons trouvé la même valeur de a optimisé dans les deux cas, car le rayon Co est très proche du Cu.

Afin d'analyser les propriétés magnétiques et optiques du Cu_2O dopé au Co, nous étudions d'abord ses propriétés électroniques basées sur l'optimisation, où tous les calculs sont basés sur le modèle super-réseau. La structure de la bande d'énergie et la densité totale des états (DOS) de Cu_2O pure et Cu_2O dopé au Co sont représentées sur les fig. (III-6a) à fig. (III-11b). Nous avons choisi d'étudier les structures $(1 \times 1 \times 1)$, $(1 \times 1 \times 2)$, $(1 \times 2 \times 2)$ qui contiennent 6, 12 et 24 atomes en utilisant un nombre de Kpoint = 100. Le sommet de la bande de valence (VB) et le bas de la bande de conduction (CB) sont composés respectivement d'états Cu 3d et O 2p.

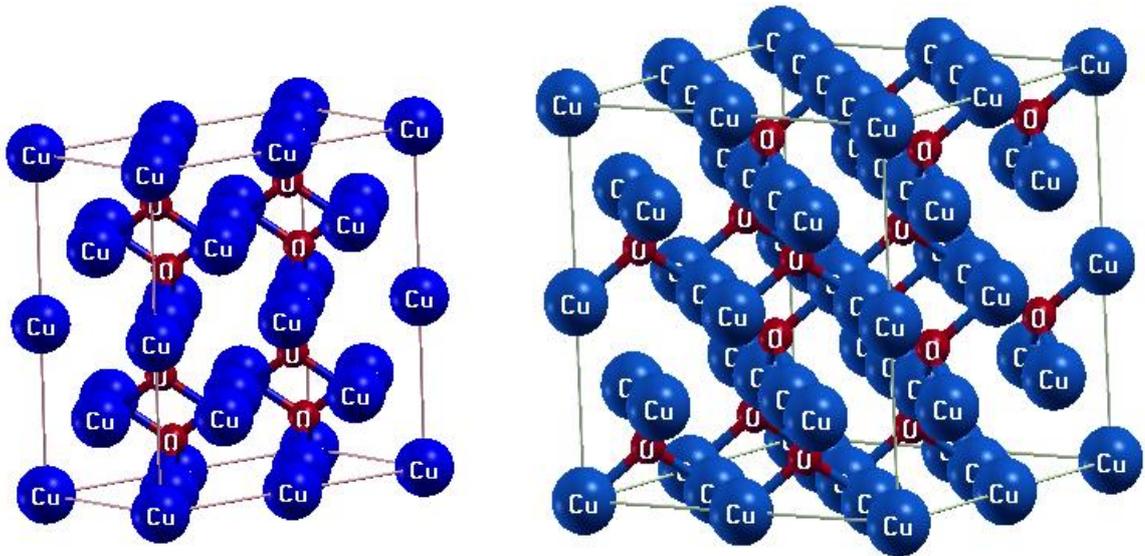


Figure (III-5) : Les super-réseaux de Cu_2O de $1 \times 2 \times 2$ (à gauche) et de $2 \times 2 \times 2$ (à droite) en structure cubique.

En premier temps, nous avons étudié les propriétés électroniques d'oxyde de cuivre Cu_2O pur en utilisant les approximations : GGA et LSDA. Après nous avons utilisé une approximation dite mBJ (modified Becke–Johnson potential) qui a été implémentée dans le code (Wien2K 2012)[5]. Ce potentiel a amélioré assez

sensiblement les énergies de gap de plusieurs semi-conducteurs et isolants. Les résultats obtenus concernant l'énergie de gap sont répertoriés dans le tableau (III-2).

Tableau (III-2) : Valeurs de gap d'énergie calculé du Cu₂O obtenue avec le paramètre de réseau optimisé $a = 4,18 \text{ \AA}$.

Energie de gap(eV)	LSDA	LSDA+mBJ	GGA-PBE	GGA-PBE+mBJ	Valeur expérimentale
(1x1x1)	1.33	1.324	0.927	1.230	2.1[6,7]
(1x1x2)	1.93	2.16	0.925	1.221	
(1x2x2)	2.20	2.26	0.922	1.002	
(2x2x2)	1.22	1.454	0.822	1.241	
Autre travaux	1.34, 0.99, 1.8 [8], entre 0.5 et 0.8eV [9-12]				

Nous pouvons constater une augmentation des valeurs du gap calculés avec les approximations LSDA et LSDA+mBJ par rapport a les valeurs obtenues par les approximations GGA, GGA+mBJ. LSDA et LSDA+mBJ donnent des valeurs en accord avec la valeur expérimentale d'énergie de gap [13].

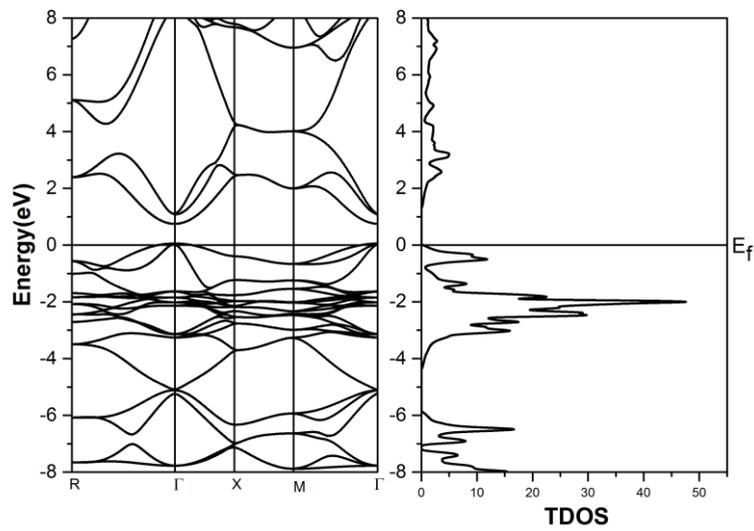


Figure (III-6a) : Structure de bande et densité d'état total pour Cu_2O pure (structure $1 \times 1 \times 1$) utilisant l'approximation LSDA.

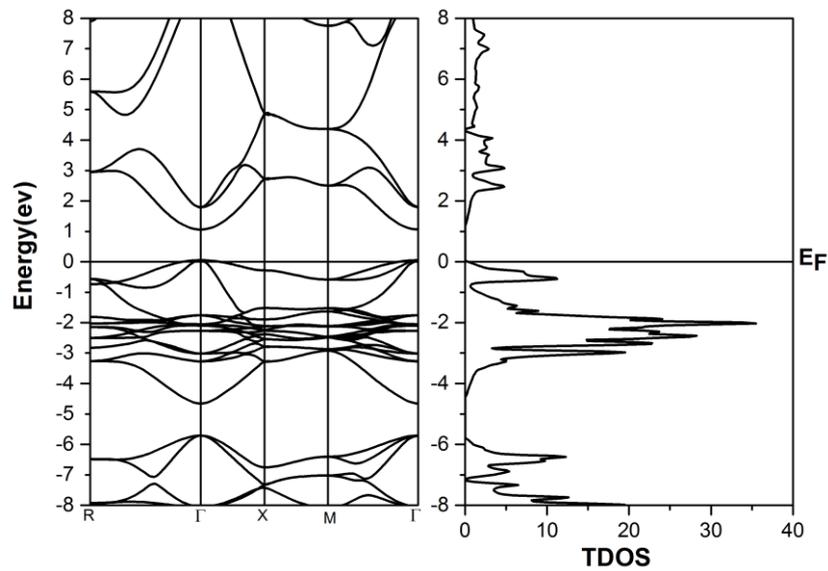


Figure (III-6b) : Structure de bande et densité d'état total pour Cu_2O pure (structure $1 \times 1 \times 1$) utilisant l'approximation LSDA+mBJ

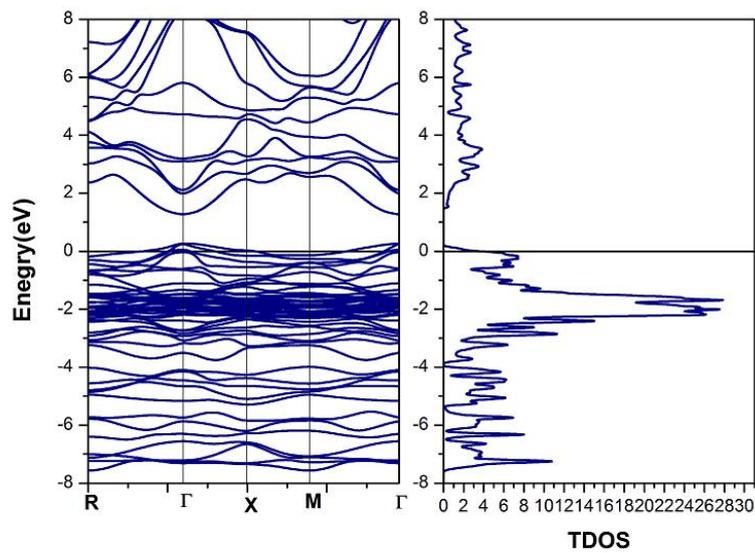


Figure (III-7a) : Structure de bande et densité d'état total pour Cu_2O pure (super-réseau $1 \times 1 \times 2$) utilisant l'approximation LSDA.

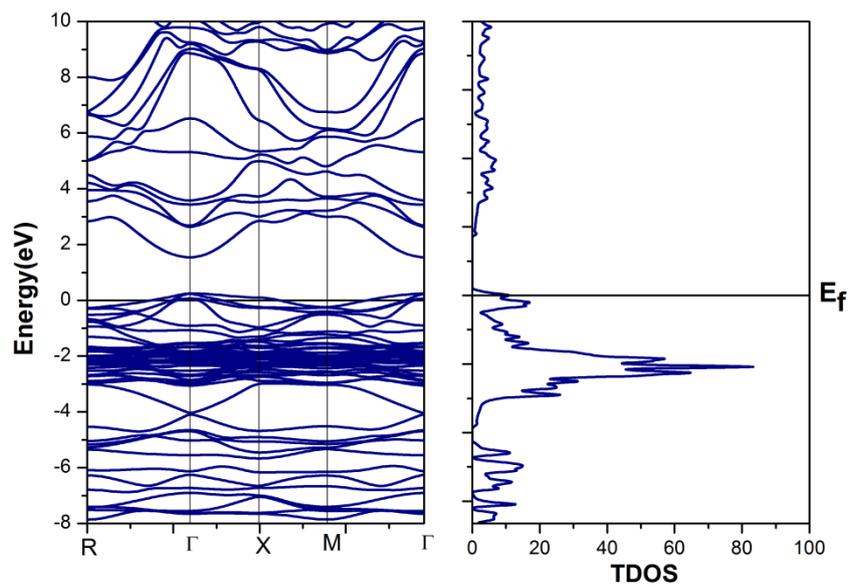


Figure (III-7b) : Structure de bande et densité d'état total pour Cu_2O pure (super-réseau $1 \times 1 \times 2$) utilisant l'approximation LSDA+mBJ

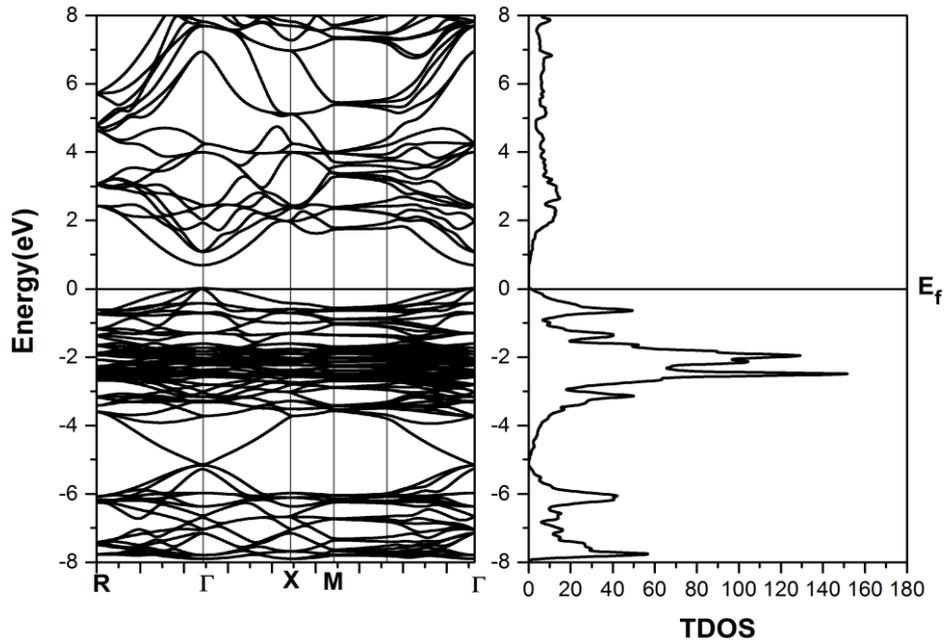


Figure (III-8a) : Structure de bande et densité d'état total pour Cu_2O pure (super-réseau $1 \times 2 \times 2$) utilisant l'approximation LSDA.

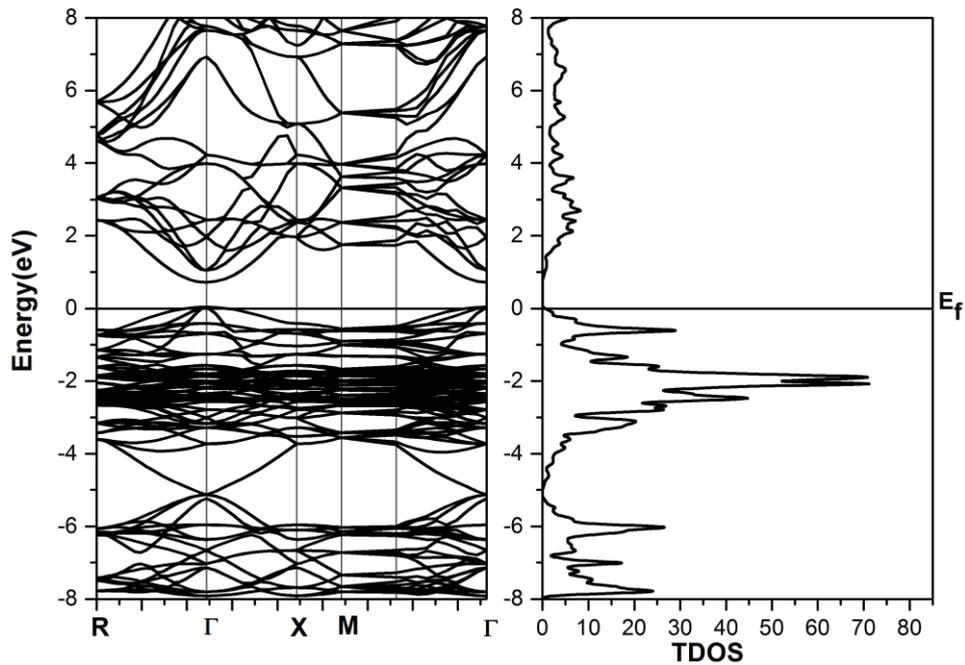


Figure (III-8b) : Structure de bande et densité d'état total pour Cu_2O pure (super-réseau $1 \times 2 \times 2$) utilisant l'approximation LSDA+mBJ

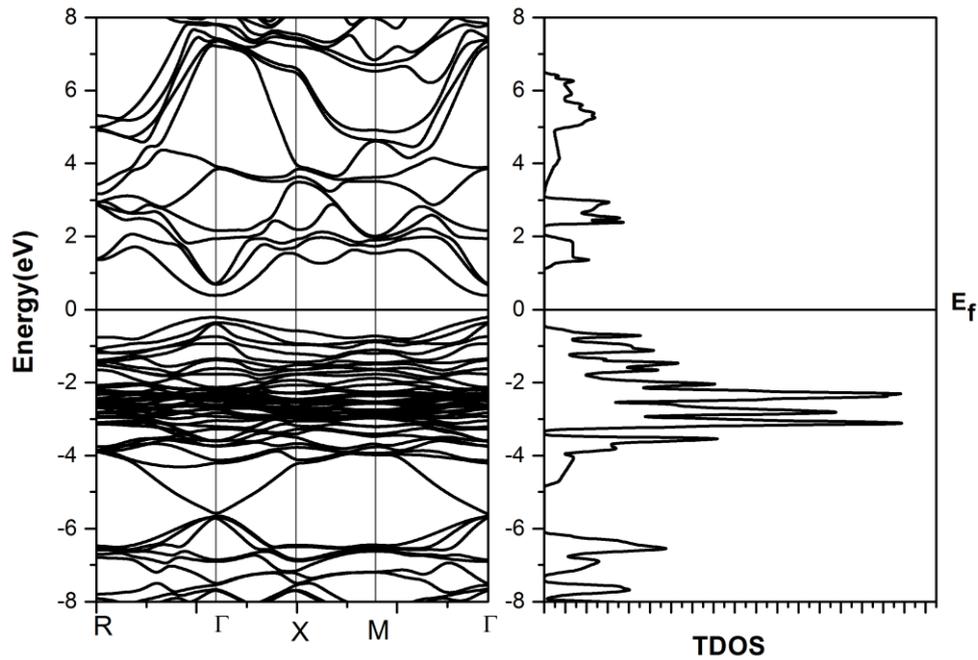


Figure (III-9a) : Structure de bande et densité d'état total pour Cu_2O dopé par un atome de Co (super-réseau $1 \times 1 \times 2$) utilisant l'approximation LSDA.

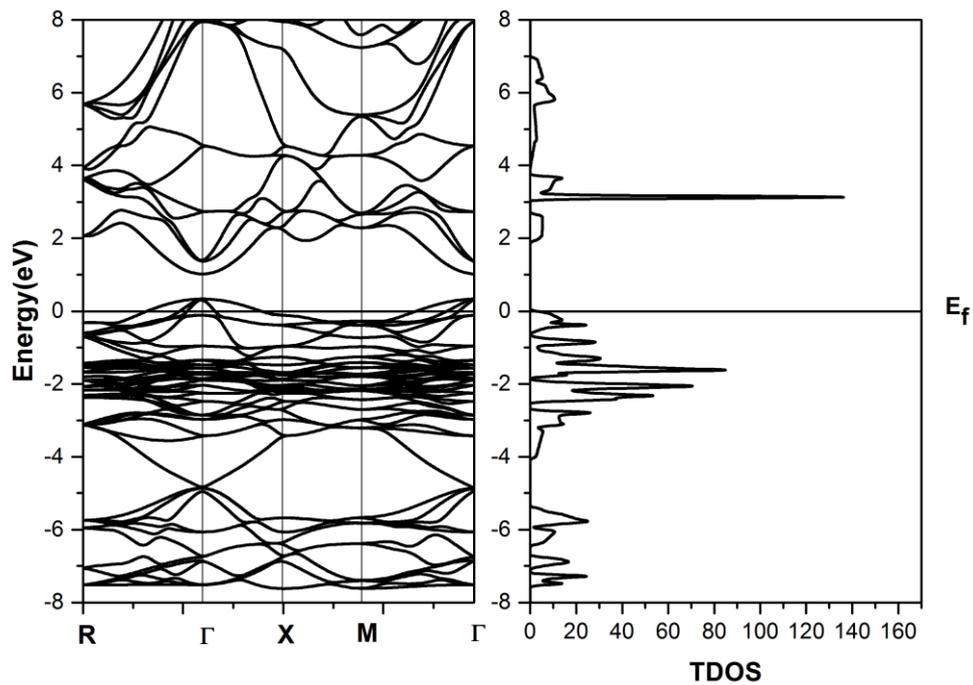


Figure (III-9b) : Structure de bande et densité d'état total pour Cu_2O dopé par un atome de (super-réseau $1 \times 1 \times 2$) utilisant l'approximation LSDA+mBJ.

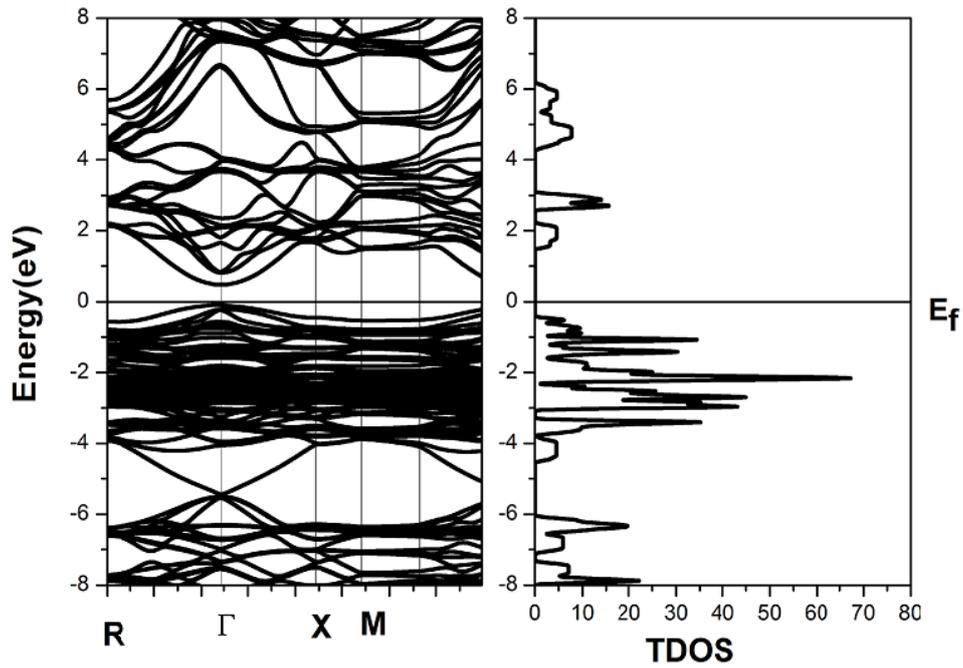


Figure (III-10a) : Structure de bande et densité d'état total pour Cu_2O dopé par un atome de Co (super-réseau $1 \times 2 \times 2$) utilisant l'approximation LSDA.

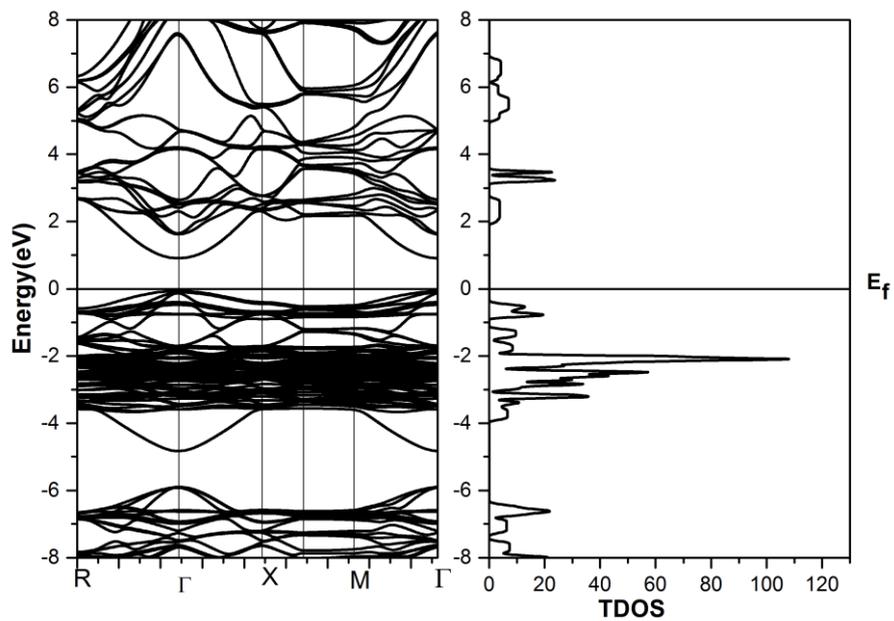


Figure (III-10b) : Structure de bande et densité d'état total pour Cu_2O dopé par un atome de (super-réseau $1 \times 2 \times 2$) utilisant l'approximation LSDA+mBJ.

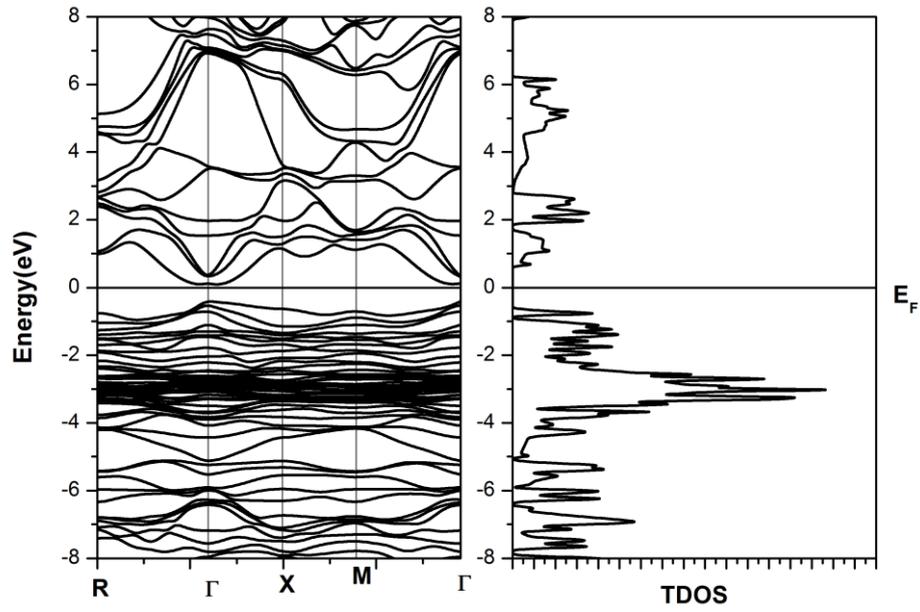


Figure (III-11a) : Structure de bande et densité d'état total pour Cu_2O dopé par deux atomes de Co (super-réseau $1 \times 1 \times 2$) utilisant l'approximation LSDA.

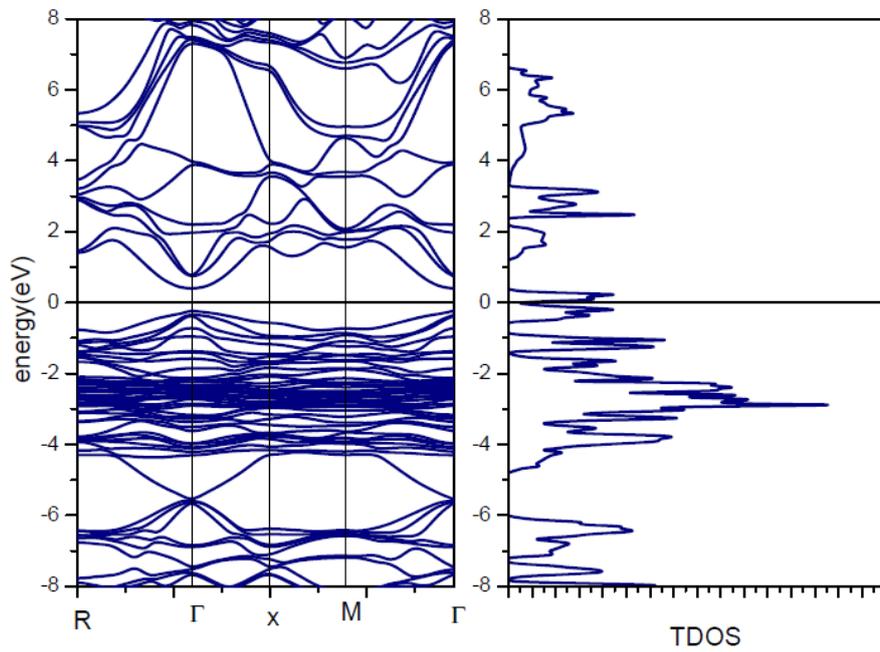


Figure (III-11b) : Structure de bande et densité d'état total pour Cu_2O dopé par deux atomes de Co (super-réseau $1 \times 1 \times 2$) utilisant l'approximation LSDA+mBJ.

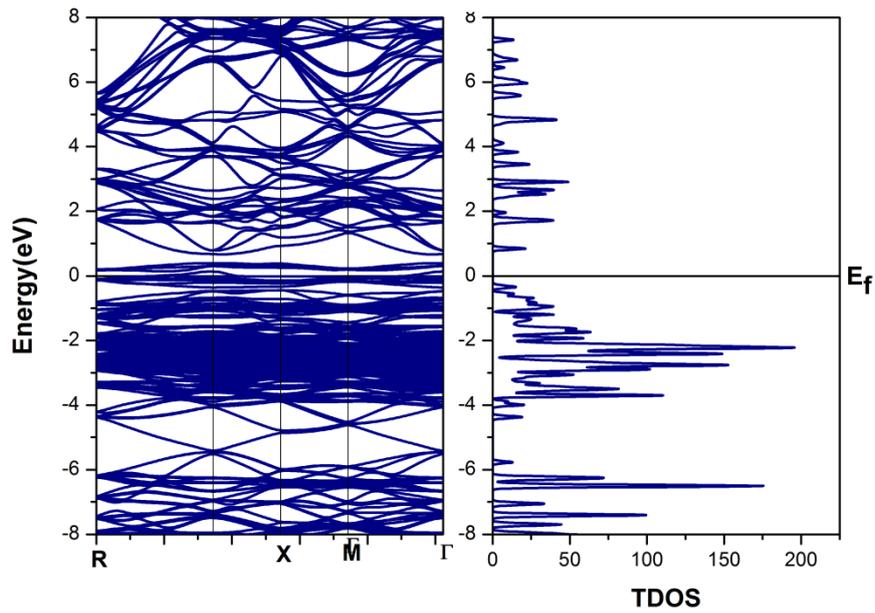


Figure (III-12a) : Structure de bande et densité d'état total pour Cu_2O dopé par deux atomes de Co (super-réseau $1 \times 2 \times 2$) utilisant l'approximation LSDA.

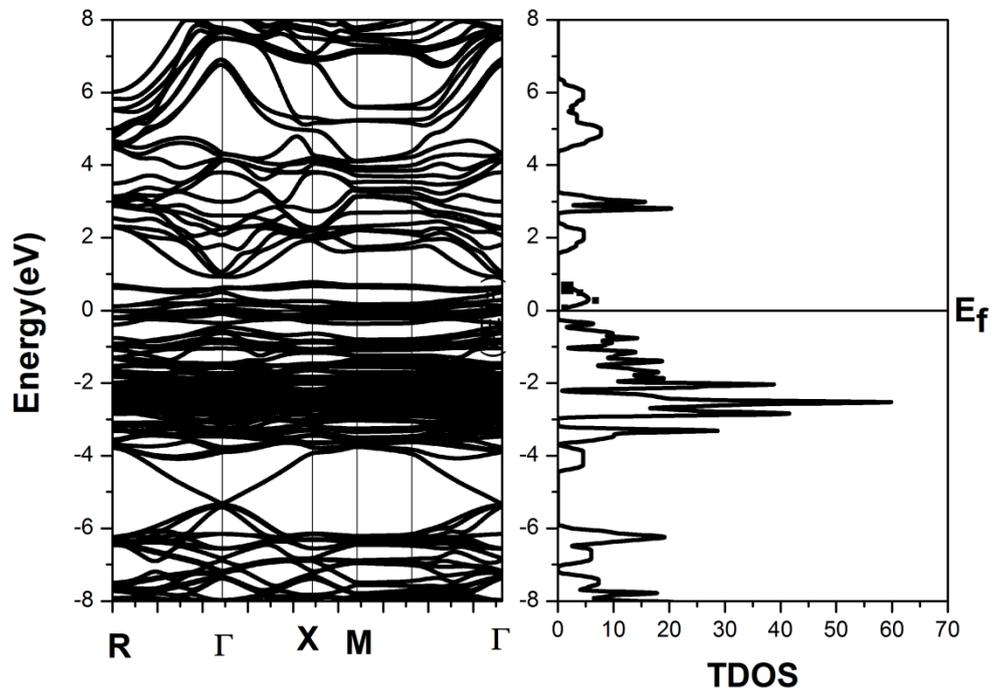


Figure (III-12b) : Structure de bande et densité d'état total pour Cu_2O dopé par deux atomes de Co (super-réseau $1 \times 2 \times 2$) utilisant l'approximation LSDA+mBJ.

Les densités totales des états de Cu_4O_2 , Cu_8O_4 , Cu_{16}O_8 , $\text{Cu}_7\text{Co}_1\text{O}_4$, $\text{Cu}_{15}\text{Co}_1\text{O}_8$, $\text{Cu}_6\text{Co}_2\text{O}_4$ et $\text{Cu}_{14}\text{Co}_2\text{O}_8$ utilisant les approximations LSDA et LSDA+Mbj sont représentées sur les Figures (III-6a et 6b), (III-7a et 7b), (III-8a et 8b), (III-9a et 9b), (III-10a et 10b), (III-11a et III-11b), (III-12a et III-12b) respectivement. En comparaison avec les données expérimentales [14-16], la densité totale des états de tous est constituée de deux groupes d'états phonon (états de faible et haute fréquence) séparés par un gap. Il existe une répartition entre -8 eV et 0 eV causée par les états Co 4d. Le Co 4d et Cu 3d forment un nouvel orbital avec O 2p qui conduit à une nouvelle distribution d'énergie du Cu_2O dopé par un ou deux atomes de Co et la bande de conduction se déplace au niveau de Fermi.

La structure de la bande de Cu_2O pure et Cu_2O dopé au Co présente un gap de bande direct mais pour le Cu_2O dopé par un ou deux atomes de Cobalt, nos résultats réduisent le gap de bande de Cu_2O réelle. La raison de cette sous-estimation de bande gap est l'énergie de corrélation; Co est un métal de transition, l'échange entre les états de spin entre et la bande sp dans laquelle les bandes de valence et de conduction se déplacent vers une zone à faible énergie et le déplacement de la bande de valence est supérieur à la bande de conduction [17] alors que l'interaction entre 4d de cobalt et 2p d'oxygène augmente, le gap de bande diminue comme le montre le tableau (III-3).

Tableau (III-3) : Valeurs de gap d'énergie du Cu_2O dopé au Co obtenu par le paramètre de réseau $a = 4.18 \text{ \AA}$.

Energy gap (eV)	LSDA	LSDA+U	LSDA+MBJ
(1x1x2)	0.115 eV	0.258 eV	1.585 eV
(1x2x2)	0.232 eV	0.107 eV	1.90 eV
(2x2x2)	0.112 eV	0.101 eV	1.30 eV

III.4. Propriétés magnétiques :

Comme nous l'avons dit dans l'introduction, l'idée développée dans ce travail est de doper le Cu_2O avec des impuretés pour modifier leurs propriétés. Cette approche peut être suivie pour introduire des éléments magnétiques dans des semi-conducteurs non magnétiques pour les rendre magnétiques. Dans cette partie, nous étudions l'effet de l'impureté magnétique dans la structure Cu_2O .

Nous avons inséré le Co dans Cu₂O à la place d'un ou deux atomes de cuivre mais dans cette étude, on a choisi l'approximation (LSDA + U). L'Hubbard U est utilisé dans les propriétés magnétiques de Cu₂O dopé au Co avec la valeur d'U_{eff}. U_{eff} = U - J = 8,5 eV a également été utilisé [17]. Les résultats ont été calculés en utilisant 4% et 8% de la concentration de cobalt. Le composé considéré dans cette étude présente un moment magnétique entier stable de 2μ B pour dopage avec un atome de cobalt et 4μ B pour un dopage par deux atomes de cobalt [14], les résultats sont donnés dans le tableau (III-4).

Afin d'estimer la stabilité de la ferromagnétique (FM) contre un alignement antiferromagnétique (AFM) des spins, la différence d'énergie entre un alignement de spin ferromagnétique et antiferromagnétique a été calculée pour deux atomes de Co dans Cu₆Co₂O₄ et Cu₁₄Co₂O₈. Un atome de Co a été mis à l'origine (0 0 0), et l'autre a été supposé occuper le site (1/2, 1/2, 1/2). Les propriétés magnétiques de l'état fondamental ont été calculées en utilisant la différence d'énergie totale entre FM et AFM ($\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$) [14]. Comme le montre le tableau (III-5), l'état AFM est inférieur à celui de l'état FM, ce qui indique que le composé est plus stable avec un alignement ferromagnétique [14,19]

Tableau (III-4) : Valeurs du moment magnétique total et partiel de Co-dopéCu₂O.

112supercell	LSDA	LSDA+U	LSDA+mBJ
MMT (μ _B /cell)	2.00014	2.00046	2.000
On Co (μ _B /atom)	1.61487	1.81043	1.88063
On O (μ _B /atom)	0.03048	0.02212	0.02028
122 supercell			
MMT	1.97694	2.00011	2.000
On Co	1.61368	1.98441	1.88832
On O	0.02281	0.00731	0.01121
222 supercell			
MMT	2.01714	2.00154	2.000
On Co	1.70322	1.88312	1.88121
On O	0.02216	0.00152	0.02001

Tableau (III-5) : Les modes de couplage magnétique de deux atomes de Cu₂O Co-dopé à Rydberg

approximation	Supercell structure	E _{FM}	E _{AFM}	ΔE	Coupling
LSDA	1x1x1	-12473.52577	-12473.49544	+0.03032	FM
	1x1x2	-25992.44382	-25992.43331	+0.01051	FM
	1x2x2	-53030.33100	-53030.32115	+0.009849	FM
LSDA+mbj	1x1x1	-12472.70891	-12472.70084	+0.00807	FM
	1x1x2	-25990.84125	-25990.83939	+0.01998	FM
	1x2x2	-53027.44250	-53027.39271	+0.04979	FM
LSDA+U	1x1x1	-12473.03589	-12473.06665	+0.03076	FM
	1x1x2	-25992.29765	-25992.29763	+0.00002	FM
	1x2x2	-53030.3338	-53030.3336	+0.0002	FM

III.5. Les propriétés optiques :

III.5.1. La fonction diélectrique

Les propriétés optiques sont étudiées à travers la fonction diélectrique, indice de réfraction, réflectivité et le spectre de perte d'énergie électronique (Eloss function). À faible énergie et compte tenu seulement de l'approximation du dipôle électrique, la fonction diélectrique totale est:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad \text{(III.1)}$$

Où $\varepsilon_1(\omega)$ est la partie réelle de la fonction diélectrique complexe tandis que $\varepsilon_2(\omega)$ correspond à la partie imaginaire. La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ peut être calculée à partir de l'élément de matrice de momentum entre les fonctions d'onde occupées et inoccupées dans les règles de sélection tandis que la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe peut être obtenue en utilisant la relation Kramers-Kronig[20,21]. Les parties imaginaire et réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ sont respectivement données :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int_k \langle i|M|j \rangle^2 f_i(1-f_i) \times \delta(E_{i,j} - E_{i,k} - \omega) d^3k \quad \text{(III.2)}$$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{(\omega'^2 - \omega^2)} \quad \text{(III.3)}$$

Toutes les autres constantes optiques telles que l'indice de réfraction $n(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et la perte d'énergie $L(\omega)$ peuvent être trouvées en utilisant $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$, où [21-24]:

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{1/2} \quad \text{(III.4)}$$

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad \text{(III.5)}$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad \text{(III.6)}$$

Les constantes optiques sont calculées pour étudier l'influence de l'impureté du cobalt sur les propriétés optiques de Cu_2O pour les super-réseaux (1x1x2) et (1x2x2). Les parties réelles et imaginaires calculées de la fonction diélectrique du Cu_2O pur et Cu_2O dopé au Co sont affichées dans les figures (III.13a), (III.13b), (III.14a) et (III.14b).

Prenons la structure super-réseau (1x2x2) du Cu_2O pure et Cu_2O dopé au Co; La courbe de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ pour le Cu_2O pur se compose de deux pics: A (11.58, 3.5 eV) correspond à la transition des états Cu 3D aux états O 2p au point Γ tandis que le B (2, 11.85 eV) Le pic provient de la transition entre les états de Cu 4s et O 2p [17]. Le pic A apparaît également dans la courbe de $\varepsilon_2(\omega)$ pour Co-dopé Cu_2O mais avec des intensités plus faibles A' (7.94, 3.44 eV) et B' (1.41, 11.93 eV) disparaît en raison de la division des niveaux d'énergie après le dopage de Co. Les bandes de valence se déplacent vers le niveau de Fermi et les transitions sont interdites au niveau d'énergie supérieur.

Dans la courbe de $\varepsilon_1(\omega)$, les constantes diélectriques statiques à la limite de fréquence nulle de Cu_2O et Cu_2O dopées par Co sont de 9,67 et 8,22 respectivement. Une distribution négative apparaît dans (4 eV) et dans (4,85 eV) respectivement. Il

indique que Cu_2O et Cu_2O Co-dopés montrent un comportement métallique dans cette région de fréquence.

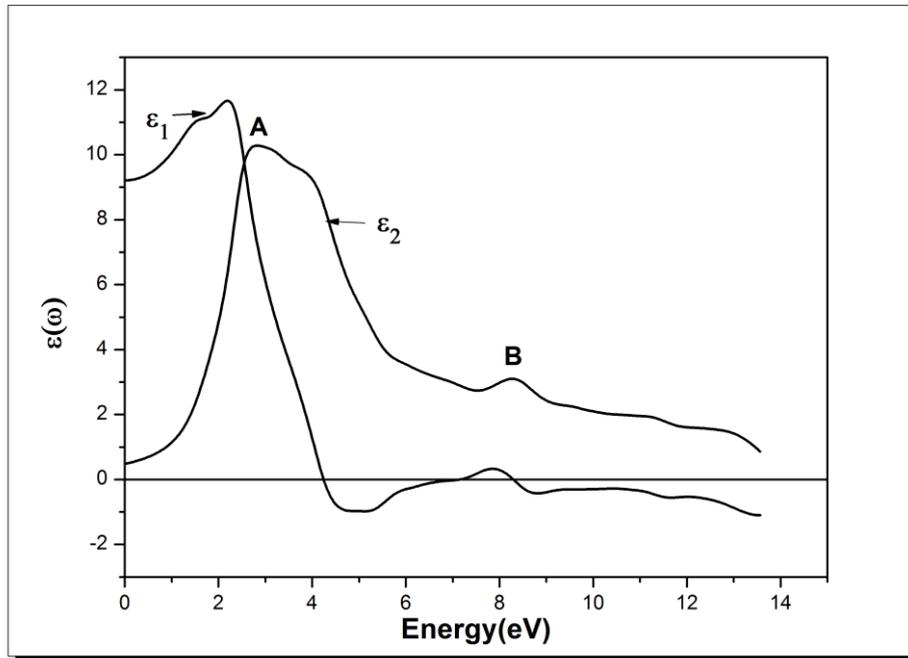


Figure (III.13a): Parties réel $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour Cu_2O pur (super-réseau $1 \times 1 \times 2$)

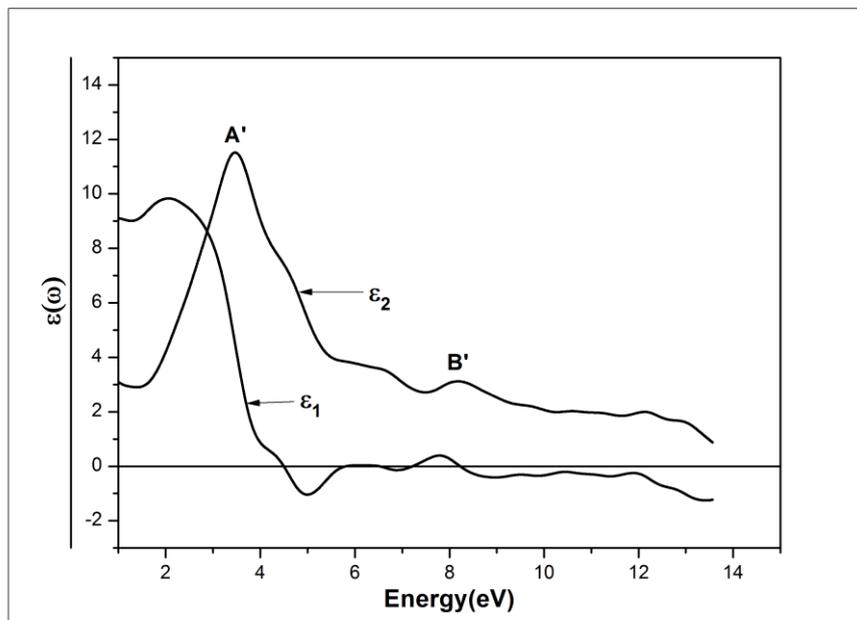


Figure (III.13b): Parties réel $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour Cu_2O dopé au Co (super-réseau $1 \times 1 \times 2$)

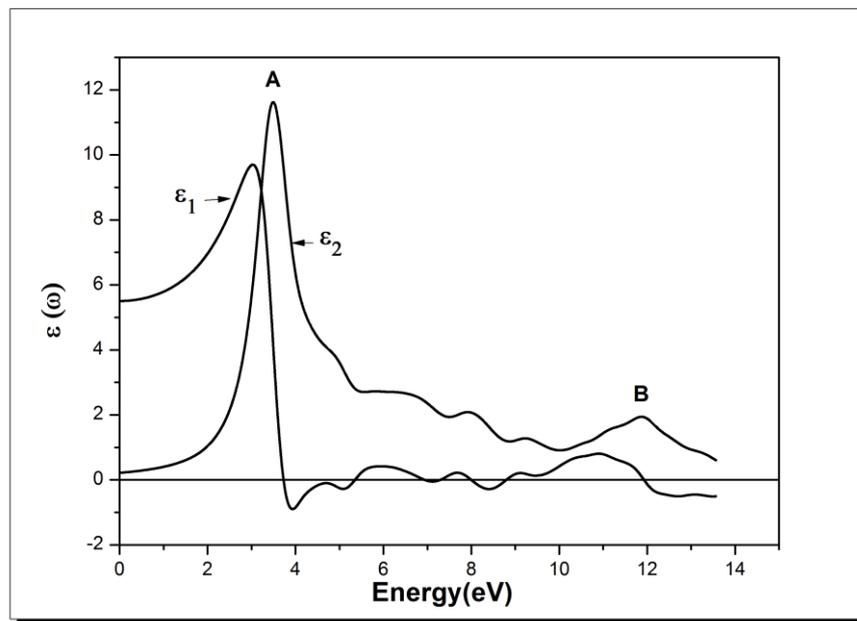


Figure (III.14a) : Parties réel $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour Cu_2O pur (super-réseau $1 \times 2 \times 2$)

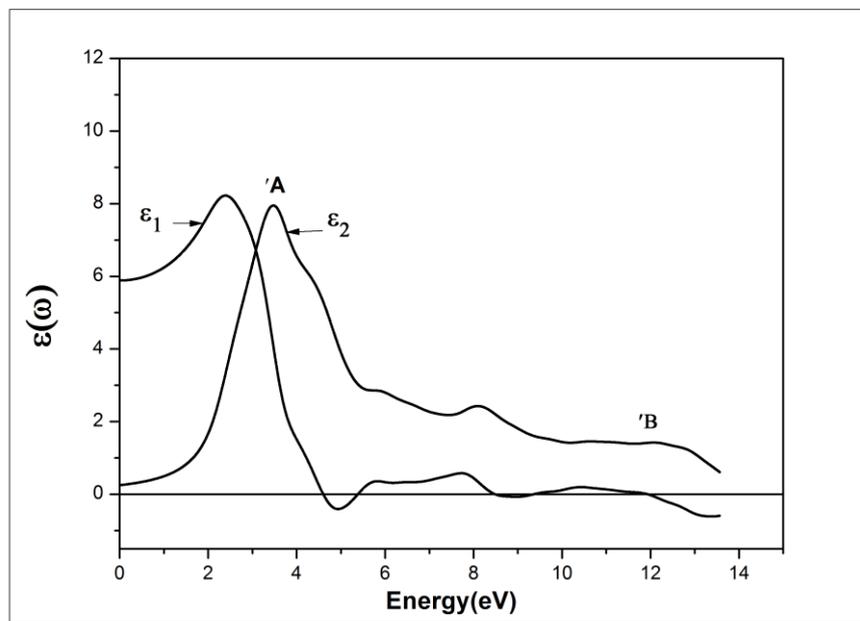


Figure (III.14b) : Parties réel $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour Cu_2O dopé au Co (super-réseau $1 \times 2 \times 2$)

III.5.2/Le spectre de perte d'énergie électronique (Eloss function), l'indice de réfraction, et la réflectivité

Les valeurs calculées de la fonction de perte d'énergie (fonction Eloss), de l'indice de réfraction et de la réflectivité de Cu_2O et du Cu_2O dopé au Co sont présentées dans Fig.(III.15a), Fig.(III.15b) Fig.(III.16a) et Fig.(III.16b) respectivement. La fonction de perte décrit un électron rapide voyageant dans un matériau; La valeur supérieure dans les spectres $L(\omega)$ représente la caractéristique associée à la résonance plasmatique [25]. La perte d'énergie résonnante est située à environ (9,80 eV) pour Cu_2O et environ (11,76 eV) pour Cu_2O Co-dopé. En outre, l'indice de réfraction statique $n(0)$ de Cu_2O pur est de 2,5, tandis que pour Co-dopé Cu_2O et est plus élevé ($n(0) = 3,8$). Cette augmentation est causée par l'impureté du dopage.

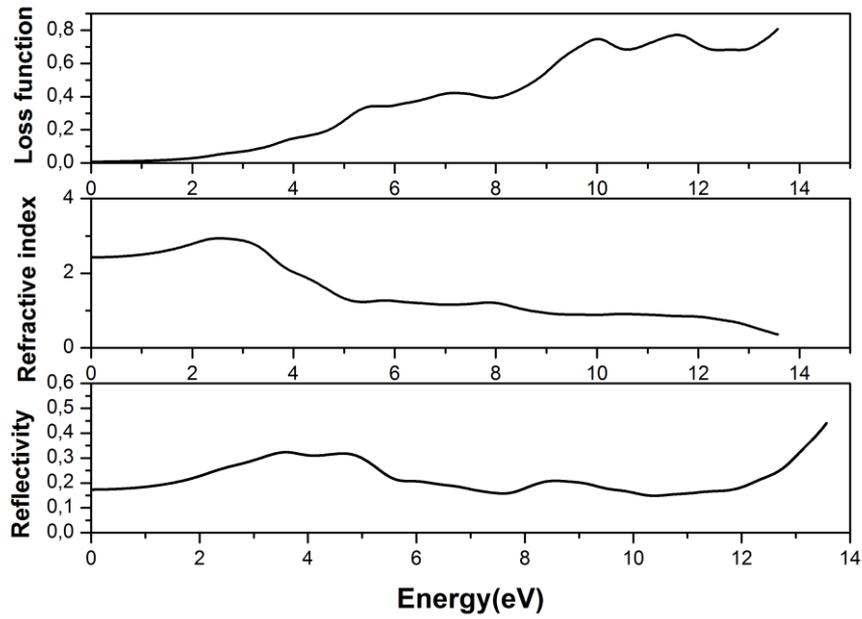


Figure (III.15a) : Le spectre de perte d'énergie électronique calculé $L(\omega)$, l'indice de réfraction, et la réflectivité optique $n(\omega)$ de Cu_8O_4 .

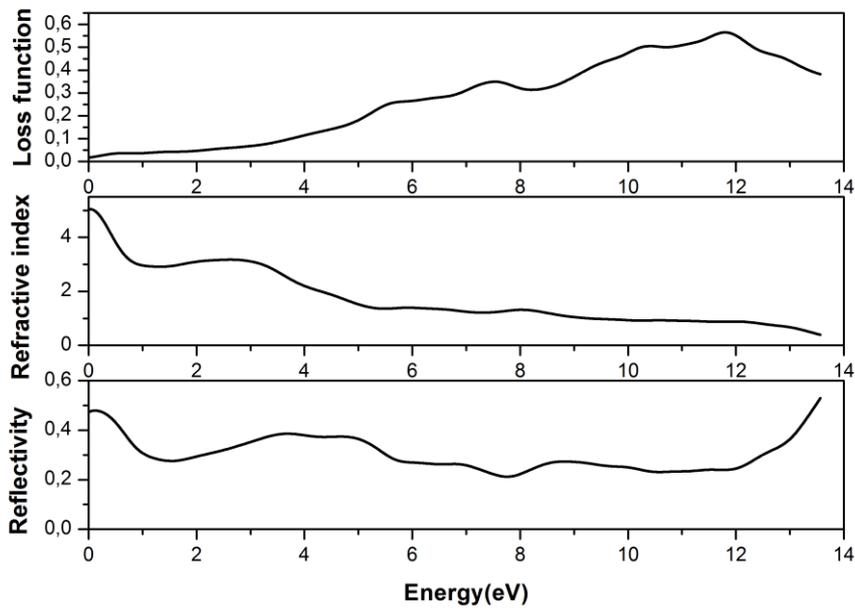


Figure (III.15b) : Le spectre de perte d'énergie électronique calculé $L(\omega)$, l'indice de réfraction, et la réflectivité optique $n(\omega)$ de $\text{Cu}_7\text{Co}_1\text{O}_4$.

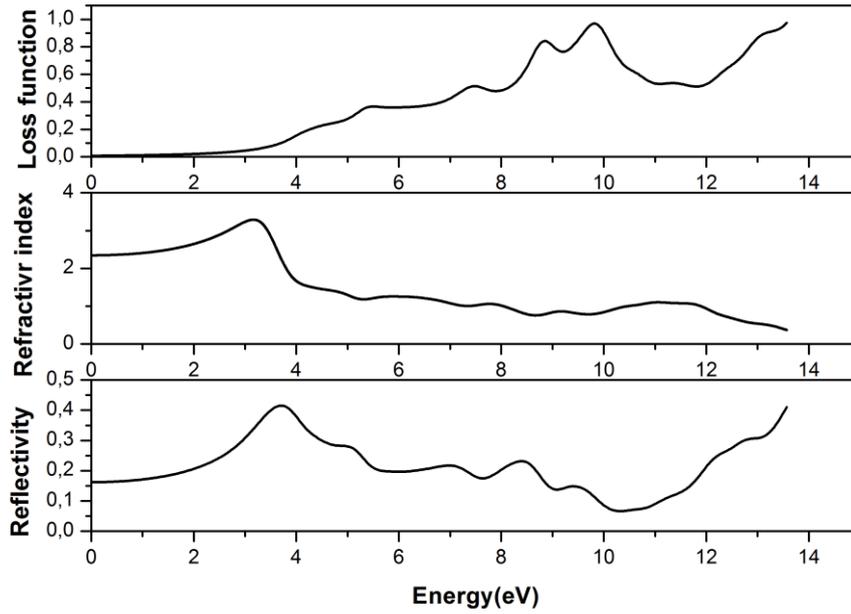


Figure (III. 16a) : Le spectre de perte d'énergie électronique calculé $L(w)$, l'indice de réfraction, et la réflectivité optique $n(w)$ de $Cu_{16}O_8$

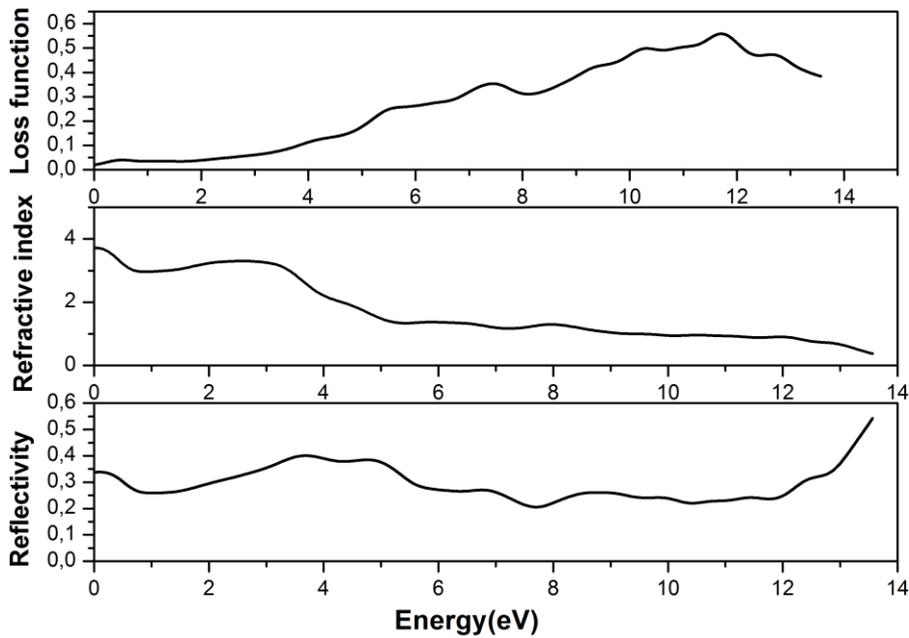


Figure (III.16b) : Le spectre de perte d'énergie électronique calculé $L(w)$, l'indice de réfraction, et la réflectivité optique $n(w)$ de $Cu_{15}Co_1O_8$.

Références

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, K. G. V. Vasnicka and J. Luitz, “(Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria) ISBN. (2001).
- [2] S. OUENDADJI, « Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés binaires semi-conducteurs CdS, CdSe et CdTe et leurs alliages ternaires par la méthode des ondes plane linéarisées (FPLAPW) »...*thèse de doctorat*, (2010) *Université Annaba*.
- [3] F.D. Murnaghan; Proc. Natl. Acad.Sci. USA30,(1944)5390
- [4] J. Katayama, K. Ito, M. Matsuoka and Tamaki, *J Appl. Electrochem.* **34**,(2004) 687.
- [5] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **102**, (2009)22640.
- [6] Y. Guangwei, H. Xiaobo, L. Duo, S. Daliang, L. Jing, Z. Huaijin. L. Hong and W. Jiyang, *Electroanalytical chemistry*.**638**,(2010)225.
- [7] A. Asar, S. Namdeo and J. Gajbhiye, *Sol. State Chemistry*,**183**(2010)3100,
- [8] B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becke, P. Hering, B. Kramm, P. J. Klar, T. Sander, C. Reindl, C. Heiliger, M. Heinemann, C. Müller and C. Ronning *Semiconductors and Semimetals*, **88**(2013)201.
- [9] A. Soon, M. Todorova, B. Delley and Stampfl, *Phys. Rev. B* **75** (2007)125420
- [10] A. Martinez-Ruiz, M. G. Moreno and N. Takeuchi *Solid State Sci.* **5** (2003)291
- [11] W. Y. Ching, Y. N. Xu and K. W. Wong, *Phys. Rev. B* **40** (1989)7684
- [12] A. Soon, M. Todorova, B. Delley and C. Stampfl, *Phys. Rev. B* **73** (2006)165424
- [13] R. Laskowski, P. Blaha, and K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **67**(2003)075102
- [14] M. Sieberer, J. Redinger, and P. Mohn *Phys. Rev. B* **75** (2007)035203.
- [15] J. Ghislen, L. H. Tjeng, J. Elp, H. Eskes, J. Westerink, G. A. Sawatsky and M. T. Czyzyk *Phys. Rev. B* **38** (1988)11322
- [16] J. Ghislen, L. H. Tjeng, H. Eskes, G. A. Sawatsky and R. L. Johnson *Phys. Rev. B* **42** (1990)2268
- [17] Jiang Z Q, G. Yao, X. Y. An, Y. J. Fu, L. H. Cao, W. D. Wu and X. M. Wang *Chin. Phys. B* **23** (2014) 057104
- [18] M. Xinguo, W. Ying, L. Yanhui, and Zh. Yongfa, *Phys. Chem. C* **117** (2013)26029

- [19] L. Li, Y. Cheng, W. Wang, Sh. Ren, Y. Yang, X. Luo and H. Liu *Sol. State Comm.* **151** (2011)1583,
- [20] Y. Ze-Jin, G. Yun-Dong, L. Jin, L. Jin-Chao, D. Wei, Ch. Xin-Lu and Y. Xiang-Dong, *Chin. Phys. B*, **19** (2010)077102
- [21] C. M. I. Okoye, *Phys. Condens. Matter*, **15** (2003)5945
- [22] X.D. Zhang, M.L. Guo, C.L. Liu, L.A. Zhang, W.Y. Zhang, Y.Q. Ding, Q.Wu and X. Feng. *Euro. Phys. B*, **62** (2008)417
- [23] G. Yao, Y. Chen, X. Y. An, Z.Q. Jiang, L.H. Cao, W.D. Wu and Y. Zhao *Chin. Phys. Lett*, **30** (2013)067101
- [24] M.Q. Cai, Z. Yin and M.S. Zhang, *Appl. Phys. Lett*, **83** (2003)2805
- [25] O. L. Anderson, *Phys. Chem. Sol*, **24** (1963)909

Conclusion générale

Cette thèse a permis l'étude de la structure électronique et des propriétés magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués Cu_2O pur ou dopé au Co dans le modèle super-réseaux $(1 \times 1 \times 2)$, $(1 \times 2 \times 2)$ et $(2 \times 2 \times 2)$. Dans cette étude, les approximations LSDA, et LSDA + mBJ ont été réalisés afin d'analyser les propriétés électroniques et optiques de notre composé.

- ✓ Pour les propriétés magnétiques Nous avons étudié de Co insérée dans Cu_2O avec un ou deux atomes de cuivre a été remplacée utilisant l'approximation LSDA + U parce que cette approximation était la meilleure pour cet étude.
- ✓ Les résultats obtenus indiquent que la structure électronique calculée et les propriétés magnétiques sont en accord avec les expériences.
- ✓ Le gap d'énergie de bande est égal à 1,9 eV pour le Cu_2O pur et 0,3 eV pour le Cu_2O dopé au Co qui sont comparables à d'autres résultats expérimentaux et calculés.
- ✓ Pour les propriétés magnétiques, le Co dopé Cu_2O présente un ferromagnétisme stable avec un moment magnétique total de $2\mu\text{B}$.
- ✓ En outre, la fonction diélectrique et les constantes optiques sont calculées pour étudier l'influence de l'impureté Co sur les propriétés optiques de notre composé et les résultats concordent avec les données expérimentales.

Malheureusement, nous avons essayé de préparer l'oxyde de cuivre expérimentalement par deux méthodes : L'électrodéposition chimique et spray mais et nous n'avons pas eu de bons résultats

Structural electronic, optical, and magnetic properties of Co-doped Cu₂O

I Djabri, T Rezkallah, and F Chemam[†]*Laboratoire de la Physique Appliquée et Théorique, Département des Sciences de la matière, Université Laarbi tebessi, tebessa, Algérie*

(Received 19 August 2016; revised manuscript received 30 October 2016; published online 20 December 2016)

We investigate the magnetic properties of Co-doped Cu₂O. We studied first the electronic and structural properties of Cu₂O using the optimization of the lattice constant which is 4.18 Å. The calculated gap is found between 0.825 eV and 1.5 eV, these values are in good agreement with the experimental results. The Co atoms are inserted in Cu₂O by means of the density functional theory (DFT) using LSDA, LSDA + *U*, and LSDA + MBJ approximations in the WIEN2k code, based on the supercell model by setting up 12, 24, and 48 atoms in (1 × 1 × 2), (1 × 2 × 2), and (2 × 2 × 2) supercells respectively with one or two copper atoms being replaced by cobalt atoms. The energy difference between the ferromagnetic and anti-ferromagnetic coupling of the spins located on the substitute Co has been calculated in order to obtain better insights to the magnetic exchange coupling for this particular compound. The studied compound exhibits stable integer magnetic moments of 2 μ_B and 4 μ_B when it is doped with 2 atoms of Co. Optical properties have also been worked out. The results obtained in this study demonstrate the importance of the magnetic effect in Cu₂O.

Keywords: Cu₂O, electronic structure, magnetic properties, optical properties**PACS:** 71.15.Mb, 71.20.-b, 75.50.Pp, 78.66.-w**DOI:** 10.1088/1674-1056/26/2/027102

1. Introduction

Much recent effort is put in exploring new semiconductors which can be suitable as hosts new DMS system because of the importance in their potential applications in spintronic devices and also for their importance in basic magnetism.

Cuprous oxide Cu₂O as a p-type oxide-based diluted magnetic semiconductors (DMSs) is attracting increasing attention because of its advantages, such as simple structure and composition, no toxicity and low production cost. Its energy gap is 2.1 eV,^[1,2] there for it has been used in the field of solar cell,^[3–6] photocatalytic water splitting^[7–9] or photo degradation of pollution,^[10,11] spin transistors,^[12–15] and DMS.^[16] Cu₂O has four different states depending on the various combinations of valence band holes and conduction band electrons.

Due to the important effect of the magnetic atom in semiconductor, transition metals like Mn-, Fe-, Ni-, and Co-doped into semiconducting oxide hosts such as Cu₂O, TiO₂, and ZnO to form diluted semi conducting material.^[17] Large studies reported that the doping could improve the electronic, magnetic, and optical properties,^[18,19] like Mn-, Fe-, Co-, and Ni-doped Cu₂O by Sieberer,^[20] Mn-doped Cu₂O epitaxial films reported by Liu *et al.*^[21,22] and Co-doped Cu₂O by Antony *et al.*^[23] Kale *et al.* also found that Co-doped Cu₂O films could be ferromagnetic by co-doping with Al.^[24] On other hand, there are still some reports indicating that no sign of ferromagnetism is seen in Mn-doped Cu₂O films.^[25]

In this paper, we did a systematical study on the structural, electronic properties of Cu₂O, and the main motivation

of our work is to explore the possibility of inducing ferromagnetism in cuprous oxide by doping a few percents of cobalt atoms to understand and practice the spintronic or the electron spin. In other side, to investigate the optical properties such us reflectivity and refraction index of various compound which is not much studied as it should be although the great importance in applications of optoelectronic materials.

All the properties are calculated theoretically by using the full potential linearized augmented plan wave (FL PLAW) within the density functional theory (DFT) with the the local spin density approximation (LSDA), LSDA + *U* method within density functional theory, we explicitly includes the on-site Coulomb interaction term in the Hamiltonian, which describes strongly correlated systems which contain transition metal (3d electron) and LSDA + mBJ methods to used the modified Becke–Johnson potential (MBJ) to allow the calculation of band gaps with accuracy. Many useful results have been obtained and compared with other calculated or experimental ones. Our investigated results may offer theoretical data for the applications of Co doped Cu₂O in magnetic or optoelectronic sides.

2. Computational details

Cu₂O crystallizes in a cubic structure with a lattice constant of $a = 4.2696$ Å and space group of $Pn3N$, its unit cell contains six atoms. The four copper atoms are situated in a face centered cubic lattice and the two oxygen atoms are tetrahedral sites forming a body centered cubic sub-lattice. The constants of lattice are $a = b = c$, and $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$.^[26]

[†]Corresponding author. E-mail: fchemam@gmail.com

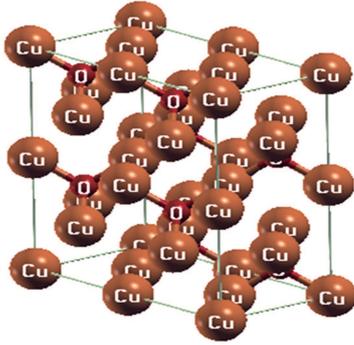


Fig. 1. (color online) The $1 \times 2 \times 2$ supercell of Cu_2O in cubic structure.

All the calculations are based on the supercell model. We choose to study $(1 \times 1 \times 2)$, $(1 \times 2 \times 2)$, and $(2 \times 2 \times 2)$ supercells which contain 12, 24, and 48 atoms, using mesh number of 100. The calculations were performed with wien2k code,^[27] which is based on the density functional theory (DFT) with the LSDA, LSDA+ U , and LSDA+mBJ approaches.

For the magnetic properties two kinds of doping concentrations are created by replacing one or two copper atoms with

transition metal atoms. Two special arrangements are considered with the first transition metal atom being fixed at the site (0 0 0) and the second atom being put at the first or the second neighbor site.

3. Results and discussion

The optimized lattice constant of a pure Cu_2O and Co-doped Cu_2O is 4.18 Å, this result is in reasonable agreement with the experimental value.^[28] We found almost the same in both cases because the Co radius is very close to the Cu one.

3.1. Electronic properties

In order to analyze the magnetic and the optical properties of Co-doped Cu_2O , we first investigate its electronic properties based on the optimization. The energy band structure and total density of states (DOS) of pure and Co-doped Cu_2O are shown in Figs. 2(a), 2(b), and 2(c). We chose to study $(1 \times 2 \times 2)$ superlattice model. The top of the valence band (VB) and the bottom of the conduction band (CB) are composed of Cu 3d and O 2p states respectively.

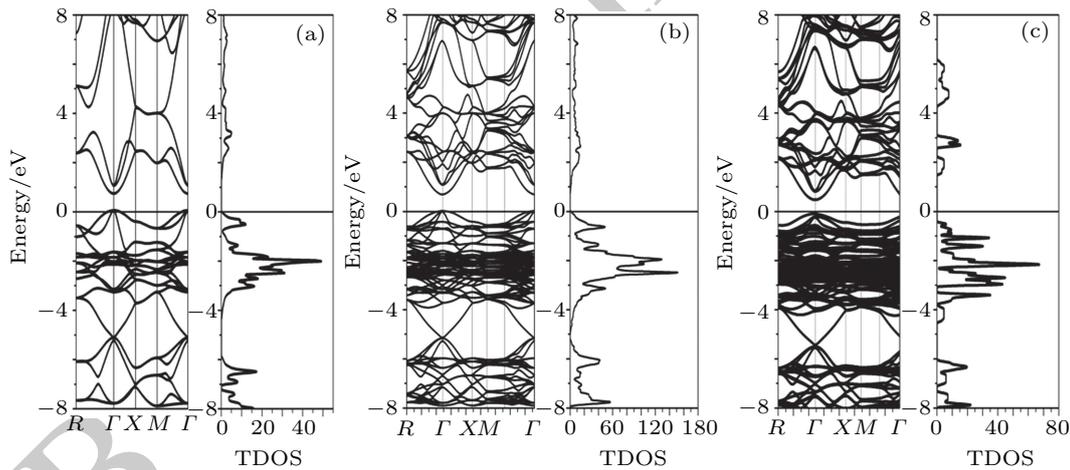


Fig. 2. The $1 \times 1 \times 1$ and $1 \times 2 \times 2$ total densities of states and band structure of pure Cu_2O [(a) and (b)], Co-doped Cu_2O (c).

We calculated the gap energy of a pure Cu_2O with LSDA and LSDA+mBJ approximations based on the density functional theory in order to find the best approximation for our study. The results are listed in Table 1.

Table 1. Values of calculated gap energy in Cu_2O obtained at the optimized lattice parameter $a = 4.18$ Å.

Gap energy/eV	LSDA	LSDA+mBJ	Exp value/eV
Cu_2O mono-crystal	1.33	1.324	
$(1 \times 1 \times 2)$	1.931	2.160	
$(1 \times 2 \times 2)$	2.20	2.26	2.1
$(2 \times 2 \times 2)$	1.220	1.454	
Other works	1.34 eV, 0.99 eV, and 1.8 eV (Ref. [29])		

In all cases, both of LSDA and LSDA+mBJ calculations give values in good agreement with the experimental ones. So

we chose the LSDA approximation for the rest of our work.

The total densities of states of Cu_4O_2 , Cu_{16}O_8 , and $\text{Cu}_{15}\text{Co}_1\text{O}_8$ are shown in Figs. 2(a), 2(b), and 2(c). In comparison with experimental data,^[20,30,31] the total densities of states of all made up of two groups of phonon states (low- and high-frequency states) separated by a gap. There is a distribution between -8 eV and 0 eV caused by the Co 4d states. The Co 4d and Cu 3d form a new orbital with O 2p which drives to a new distribution of energy of Co-doped Cu_2O and the conduction band moves to the Fermi level.^[20]

The band structure of both pure and Co-doped Cu_2O present a direct band gap but for Co-doped Cu_2O our results underestimates the real band gap of Cu_2O . The reason of the under-estimated band gap is the exchange–correlation energy; Co is a transition metal, the spin exchange between local spin

states and the sp band result in the valence and bands conduction shifting to a low energy zone, and the shift of valence band is larger than conduction band,^[32] so when the interaction between 4d of cobalt and 2p of oxygen increases while the band gap decreases as shown in Table 2.

Table 2. Values of calculated gap energy in Co-doped Cu₂O obtained at the optimized lattice parameter $a = 4.18 \text{ \AA}$.

Energy gap/eV	LSDA/eV	LSDA+U/eV	(LSDA+mBJ)/eV
(1 × 1 × 2)	0.115	0.258	1.585
(1 × 2 × 2)	0.232	0.107	1.90
(2 × 2 × 2)	0.112	0.101	1.30

3.2. Magnetic properties

As pointed out in the introduction, the idea developed in this work is to dope Cu₂O with impurities to change their properties. This approach can be followed to introduce magnetic elements into non magnetic semiconductors to make it magnetic. In this part we investigate the effect of the magnetic impurity in the Cu₂O structure. A study of Co inserted in Cu₂O with one or two copper atoms being replaced has been carried out but in this study the LSDA+U approximation was the best. the Hubbard U used in the magnetic properties of doped superlattices with value of $U_{\text{eff}} = U - J = 85 \text{ eV}$ used too.^[33] The results were calculated using 4% and 8% of cobalt concentration. The compound considered in this study exhibits a stable integer magnetic moment of $2 \mu_B$,^[20] the results are given in Table 3.

In order to estimate the stability of the ferromagnetic (FM) against an anti-ferromagnetic (AFM) alignment of the spins, the energy difference between a ferromagnetic and an anti-ferromagnetic spin arrangement has been calculated for two Co atoms in Co₂Cu₁₄O₈. One Co atom was put at the origin (0 0 0), and the other one was assumed to occupy the (1/2, 1/2, 1/2) site. The ground state magnetic properties have been calculated using the total energy difference between FM and AFM ground state ($\Delta E = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$), as shown in Table 4 the AFM state is lower than that of the FM state, so that indicates that the compound is more stable with FM alignment.^[20,34]

Table 3. Values of total and partial magnetic moment of Co-doped Cu₂O.

112 supercell	LSDA	LSDA+U	LSDA+mBJ
MMT/(μ_B /cell)	2.00014	2.00046	2.000
On Co/(μ_B /atom)	1.61487	1.81043	1.88063
On O/(μ_B /atom)	0.03048	0.02212	0.02028
122 supercell			
MMT	1.97694	2.00011	2.000
On Co	1.61368	1.98441	1.88832
On O	0.02281	0.00731	0.01121
222 supercell			
MMT	2.01714	2.00154	2.000
On Co	1.70322	1.88312	1.88121
On O	0.02216	0.00152	0.02001

Table 4. The magnetic coupling modes of two atoms of Co-doped Cu₂O in unit Rydberg.

Approximation	Supercell structure	E_{FM}	E_{AFM}	ΔE	Coupling
LSDA	1 × 1 × 1	-12473.52577	-12473.49544	+0.03032	FM
	1 × 1 × 2	-25992.44382	-25992.43331	+0.01051	FM
	1 × 2 × 2	-53030.33100	-53030.32115	+0.009849	FM
LSDA+mBJ	1 × 1 × 1	-12472.70891	-12472.70084	+0.00807	FM
	1 × 1 × 2	-25990.84125	-25990.83939	+0.01998	FM
	1 × 2 × 2	-53027.44250	-53027.39271	+0.04979	FM
LSDA+U	1 × 1 × 1	-12473.03589	-12473.06665	+0.03076	FM
	1 × 1 × 2	-25992.29765	-25992.29763	+0.00002	FM
	1 × 2 × 2	-53030.3338	-53030.3336	+0.0002	FM

3.3. Optical properties

The optical properties are studied through the dielectric function, refractive, index, reflectivity, and energy loss function. At low energy and considering only the electric dipole approximation, the total dielectric function is:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega), \quad (1)$$

where ε_1 is the real part of the complex dielectric function while ε_2 corresponds the imaginary part. The imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ can be calculated from the momentum matrix element

between the occupied and unoccupied wave functions within the selection rules while the real part $\varepsilon_1(\omega)$ of the complex dielectric function can be obtained using the Kramers–Kronig relationship.^[35,36] The imaginary and real parts of the dielectric function $\varepsilon(\omega)$ are given respectively^[36–40]

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int_k \langle i|M|j \rangle^2 f_i(1-f_j) \times \delta(E_{i,j} - E_{i,k} - \omega) d^3k, \quad (2)$$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{(\omega'^2 - \omega^2)}. \quad (3)$$

All other optical constants such as the refractive index $n(\omega)$, reflectivity $R(\omega)$, and energy loss $L(\omega)$ can be found using $\epsilon_1(\omega)$, and $\epsilon_2(\omega)$, where^[36-40]

$$n(\omega) = \left[\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{1/2}, \quad (4)$$

$$L(\omega) = \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2}, \quad (5)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1} \right|^2. \quad (6)$$

The optical constants are calculated to study the influence of cobalt impurity on the optical properties of Cu_2O for $(1 \times 2 \times 2)$ supercell. The calculated real and imaginary parts of the dielectric function of pure and Co-doped Cu_2O are displayed in Fig. 3.

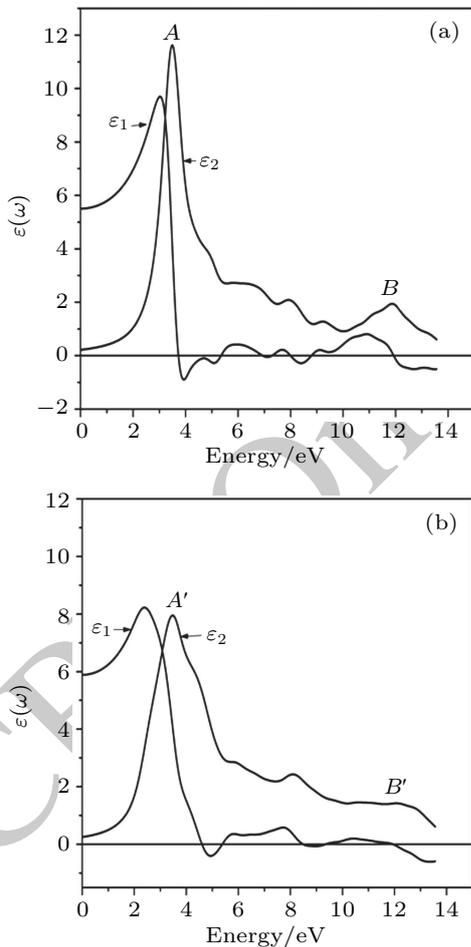


Fig. 3. Real $\epsilon_1(\omega)$ and imaginary $\epsilon_2(\omega)$ parts of the dielectric function for (a) pure Cu_2O and (b) Co-doped Cu_2O .

The curve of the imaginary part $\epsilon_2(\omega)$ for pure Cu_2O consists of two peaks: A (11.58, 3.5 eV) corresponds to the transition from Cu 3d states to the O 2p states at Γ point while the B (2, 11.85 eV) peak derives from transition from Cu 4s to O 2p states.^[32] The A peak also appears in the curve of $\epsilon_2(\omega)$ for Co-doped Cu_2O but with weaker intensities A' (7.94, 3.44 eV)

and B' (1.41, 11.93 eV) vanishes due to the split of energy levels after the Co doping. The valence bands shifts to the Fermi level and the transitions are forbidden at higher energy level.

In the curve of $\epsilon_1(\omega)$, the static dielectric constants at zero frequency limit of Cu_2O and Co-doped Cu_2O are 9.67 and 8.22 respectively. A negative distribution appears in (4 eV) and in (4.85 eV) respectively. It indicates that both Cu_2O and Co-doped Cu_2O show a metallic behavior in this frequency region.

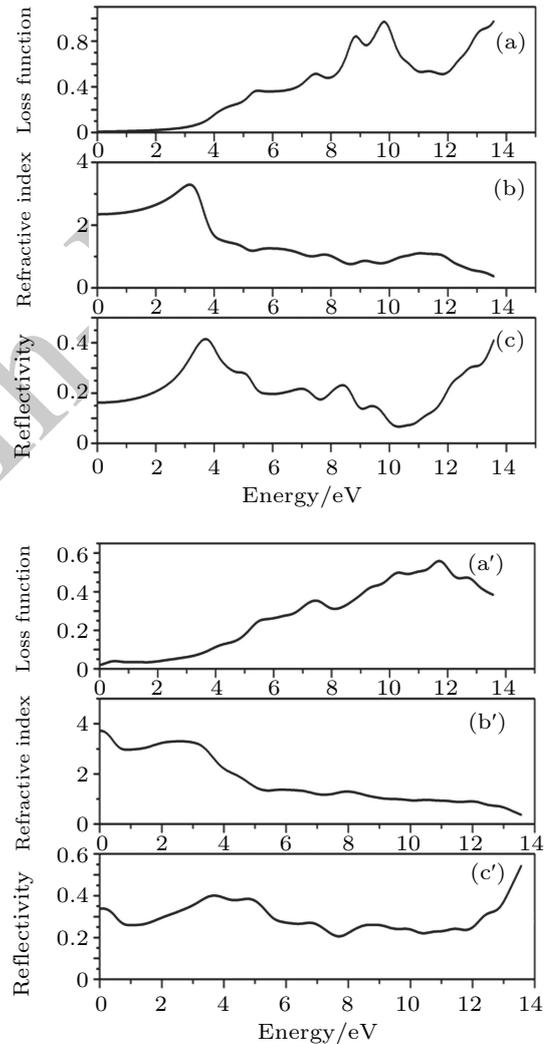


Fig. 4. The calculated electron energy loss spectrum $L(\omega)$ [(4a) and (4a')], refractive index [(4b) and (4b')], and the optical reflectivity $n(\omega)$ [(4c) and (4c')] of Cu_{16}O_8 and $\text{Cu}_{15}\text{Co}_1\text{O}_8$.

The calculated values of the energy loss function, the refractive index, and the reflectivity of Cu_2O and Co-doped Cu_2O are shown in Figs. 4(a), 4(b), 4(c) and Figs. 4(a'), 4(b'), 4(c') respectively. The loss function describes a fast electron traveling in a material; the higher value in $L(\omega)$ spectra represents the characteristic associated with plasma resonance.^[40] The resonant energy loss are located at about (9.80 eV) for Cu_2O and about (11.76 eV) for Co-doped Cu_2O . In addition the static refractive index $n(0)$ of pure Cu_2O is 2.5, while for Co-doped Cu_2O it is higher ($n(0) = 3.8$). This increase is caused by the doping impurity.

4. Conclusion

In this study, the LSDA, LSDA + U , and LSDA + mBJ have been performed in order to analyze the electronic and magnetic properties of pure and Co-doped Cu₂O supercell. The results obtained indicate that the calculated electronic structure and magnetic properties are in good agreement with the experiments ones. The band gap is equal 1.9 eV for pure Cu₂O and 0.3 eV for Co-doped Cu₂O which are comparable with other experimental and calculated results. For the magnetic properties the substance shows a stable ferromagnetism with a total magnetic moment of 2 μ_B . Also the dielectric function and optical constants are calculated to study the influence of Co impurity on the optical properties of our compound and the results agree well with the experimental data.

Acknowledgment

We are grateful to the Prof. A Layadi from Setif University which have participated in the discussions of this paper.

References

- [1] Guangwei Y, Xiaobo H, Duo L, Daliang S, Jing L, Huaijin Z Hong L and Jiyang W 2010 *J. Electroanal. Chem.* **638** 225
- [2] Asar A, Namdeo S and Gajbhiye J 2010 *Solid State Chem.* **183** 3100
- [3] Ogwu A A, Bouquerel E, Ademosu O, Moh S, Crossan E and Placido F 2005 *Physica D* **38** 266
- [4] Mittiga A, Salza E, Sarto F, Tucci M and Vasanthi R 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 163502
- [5] Wei H M, Gong H B, Chen L, Zi M and Cao B Q 2012 *Phys. Chem. C* **116** 10510
- [6] Malerba C, Azanza Ricardo C L, D'Incau M, Biccari F, Scardi P and Mittiga A 2012 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **105** 192
- [7] Hu C C, Nian J N and Teng H 2008 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92** 1071
- [8] De Jongh P E, Vanmaekelbergh D and Kelly J 1999 *Chem. Commun.* **10** 69
- [9] Hara M, Kondo T, Komoda M, Ikeda S, Kondo J, Domen K, Shinohara K and Tanaka A 1998 *Chem. Commun.* 357
- [10] Zheng Z, Huang B, Wang Z, Guo M, Qin X, Zhang X, Wang P and Dai Y 2009 *Phys. Chem. C* **113** 14448
- [11] Huang W C, Lyu L M, Yang Y C and Huang M H 2012 *Am. Chem. Soc.* **134** 1261
- [12] Han X F, Han K H and Tao M 2009 *Electrochem. Solid State Lett.* **12** H89
- [13] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, Daughton J M, Molnár S V, Roukes M L, Chtchelkanova A Y and Treger D M 2001 *Science* **294** 1488
- [14] Herrig T S, Lau S P, Yu S F, Yang H Y, Ji X H, Chen J S, Yasui N and Inaba H 2006 *Appl. Phys.* **99** 086101
- [15] Sato K and Katayama-Yoshida H 2002 *Semicond. Sci. Technol.* **17** 367
- [16] Delatorre R G, Munford M L, Zandonay R, Zoldan V C, Pasa A A, Schwarzacher W, Meruvia M S and Hümmelgen I A 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 3504
- [17] Brandt I S, Lima E, Tumelero M A, Acuna J J S, Viegas A D C, Zysler R D and Pasa A A 2011 *IEEE Trans. Mag.* **47** 2640
- [18] Zhao Z Y, Yi J and Zhou D C 2014 *Chin. Phys. B* **23** 017401
- [19] Chieh-Cheng Ch and Hsuan-Chung W 2016 *Materials* **9** 164
- [20] Sieberer M, Redinger J and Mohn P 2007 *Phys. Rev. B* **75** 035203
- [21] Wei M, Braddon N, Zhi D, Midgley P A, Chen S K, Blamire M G and MacManus-Driscoll J L 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 072514
- [22] Lui Y L, Harrington S, Yates K A, Wei M, Blamire M G, MacManus-Driscoll J L and Liu Y C 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 222108
- [23] Antony J, Qiang Y, Faheem M and Meyer D 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 013106
- [24] Kale S N, Ogale S B, Shinde S R, Sahasrabudde M, Kulkarni V N, Greene R L and Venkatesan T 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2100
- [25] Pan L Q, Zhu H, Fan C F, Wang W G, Zhang Y and Xiao J Q 2005 *Appl. Phys.* **97** 10D318
- [26] Kirfel A and Eichhorn K D 1990 *Acta Crystal. A* **46** 271
- [27] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D and Luitz J 2001 WIEN2K, "an Augmented-Plane-Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal properties", ed. Schwarz K (Wien: Technische Wien)
- [28] Katayama J, Ito K, Matsuoka M and Tamaki J 2004 *Appl. Electrochem.* **34** 687
- [29] Meyer B K, Polity A, Reppin D, Becke M, Hering P, Kramm B, Klar P J, Sander T, Reindl C, Heiliger C, Heinemann M, Müller C and Ronning C 2013 *Semiconductors and Semimetals* Vol. **88** (Elsevier Inc.) p. 201
- [30] Ghislen J, Tjeng L H, Elp J, Eskes H, Westerink J, Sawatsky G A and Czyzyk M T 1988 *Phys. Rev. B* **38** 11322
- [31] Ghislen J, Tjeng L H, Eskes H, Sawatsky G A and Johnson R L 1990 *Phys. Rev. B* **42** 2268
- [32] Jiang Z Q, Yao G, An X Y, Fu Y J, Cao L H, Wu W D and Wang X M 2014 *Chin. Phys. B* **23** 057104
- [33] Xinguo M, Ying W, Yanhui L and Yongfa Zh 2013 *Phys. Chem. C* **117** 26029
- [34] Li L, Cheng Y, Wang W, Ren Sh, Yang Y, Luo X and Liu H 2011 *Solid State Commun.* **151** 1583
- [35] Yang Z J, Guo Y D, Li J, Liu J C, Dai W, Cheng X L and Yang X D 2010 *Chin. Phys. B* **19** 077102
- [36] Okoye C M I 2003 *J. Phys.: Condens. Matter* **15** 5945
- [37] Zhang X D, Guo M L, Liu C L, Zhang L A, Zhang W Y, Ding Y Q, Wu Q and Feng X 2008 *Eur. Phys. J. B* **62** 417
- [38] Yao G, Chen Y, An X Y, Jiang Z Q, Cao L H, Wu W D and Zhao Y 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 067101
- [39] Cai M Q, Yin Z and Zhang M S 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 2805
- [40] Anderson O L 1963 *Phys. Chem. Sol.* **24** 909