

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES



# MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

## MASTER

Spécialité : **PHYSIQUE**

Option : Physique des rayonnements

Par

M. KETEB Mohamed

Sur le thème

**Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du  
composé KO**

Soutenu le 20/06/2018 devant le jury composé de :

M. ZEMOULI Mostefa	<b>Président</b>	M.C.A	U . Saida	<b>Président</b>
M. AMARA Kadda	<b>Rapporteur</b>	M.C.A	U . Saida	<b>Rapporteur</b>
M. BOUTALEB Habib	<b>Co-Rapporteur</b>	M.C.B	U . Saida	<b>Co-Rapporteur</b>
M. EL KEURTI Mohammed	<b>Examineur</b>	Pr	U . Saida	<b>Examineur</b>
M. DJAAFRI Tayeb	<b>Examineur</b>	M.C.B	U . Saida	<b>Examineur</b>

**Année Universitaire 2017 - 2018**

*« L'imagination est plus importante que le savoir »*

**Albert Einstein**

# Remerciement

Ce modeste travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein du laboratoire d'étude physico-chimiques de l'université de Saïda sous la direction conjointe des professeurs Dr. Amara Kadda et Dr. Boutaleb Habib.

Tout d'abord, nous remercions avant tous Allah le tout puissant, de nous avoir guidé toutes nos années d'études et nous avoir données la volonté, la patience et le courage pour terminer notre travail.

Mes premiers remerciements mon encadreur Dr. Amara Kadda et Dr. Boutaleb Habib, mon encadreur, Je tiens à leurs rendre un respectueux hommage pour leurs encouragements, la confiance, leurs patiences et l'aide qu'ils n'ont cessé de m'accorder tout au long de ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je suis très honorée qu'il accepte d'être parmi le jury de ma mémoire, mes très vifs remerciements à Monsieur Pr. El keurti Mohamed, Dr. Zemouli Mostefa et Dr. Saadaoui Fatiha et Dr. DJAAFRI Tayeb.

Dans ces quelques lignes, j'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à nos chers professeurs Dr. Chehrouri M, Dr. Rachdi A, Dr. Hachmaoui, Dr. Hocin H, Dr. Djaafri A, Dr. Boutaleb M, Je remercie également tous mes anciens professeurs, De plus, je remercie tous à l'ensemble des permanents du département de physique et les professionnels de la bibliothèque.

Enfin, nos remerciements les plus chaleureux à tous les membres de nos familles et mes amis, qui nous ont toujours aidé et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.

---

# Dédicace

Grâce à mon Dieu

Je dédie ce modeste travail en signe de reconnaissance et de respect à :

Les plus chères personnes dans la vie : ma mère et mon père.

Toute ma famille ; chacun par son nom.

Tous les professeurs de l'université de SAIDA.

Mes amis et collègues et tous ceux qui m'ont encouragé.

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

**KETEB MOHAMED**



## Résumé

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé binaire KO dans la structure rocksalt (NaCl). Les calculs révèlent que notre composé est plus stable dans la phase ferromagnétique. En utilisant la DFT dans le cadre de la méthode FP-LAPW et de l'approximation GGA-PBE, nous avons établi que le KO dans la phase FM et à l'équilibre est un demi-métal ferromagnétique. Ces résultats ont été confirmés par l'étude de la structure de bande et par les courbes des densités électroniques totale et partielles. Ces calculs montrent également que le magnétisme peut résulter d'une hybridation des orbitales p et s des éléments présents.

**Mots clés :** spin, magnétisme, spintronique, HMF, FP-LAPW, Wien2k, DFT, GGA-PBE.



## **Abstract**

In this work we studied the structural, electronic and magnetic properties of the binary compound KO in the rocksalt (NaCl) structure. The Calculations reveal that our compound is more stable in the ferromagnetic phase. By using DFT as part of the FP-LAPW method and GGA-PBE approximation, we have established that the KO in the FM and equilibrium phase is a ferromagnetic half-metal. These results were confirmed by the study of the band structure and by the curves of the total and partial electronic densities. These calculations also show that the magnetism can result from a hybridization of orbitals p and s of the elements present.

**Keywords :** spin, magnétisme, spintronique, HMF, FP-LAPW, Wien2k, DFT, GGA-PBE.

## ملخص

قمنا في هذا البحث بدراسة الخواص التركيبية والإلكترونية والمغناطيسية لمركب الثنائي KO في بنية الملح الصخري (NaCl). تكشف الحسابات أن مركبنا أكثر استقراراً في طور المغناطيسي الحديدي. باستخدام DFT كجزء من طريقة FP-LAPW وتقريب GGA-PBE، أثبتنا أن KO في طور FM وموازنة هو نصف معدن مغناطيسي. وقد تأكدت هذه النتائج من خلال دراسة بنية النطاق ومنحنيات الكثافة الإلكترونية الكلية والجزئية. تظهر هذه الحسابات أيضاً أن المغناطيسية يمكن أن تنتج عن تهجين المدارات p و s للعناصر الموجودة.

كلمات مفتاحية : Spin, magnétisme, spintronique, HMF, FP-LAPW, Wien2k, DFT, GGA-PBE



# Tables des matières

Remerciments.....	02
Dédicace.....	04
Résumé.....	05
Abstract.....	06
ملخص.....	07
Table des matières.....	08
Liste des figures.....	11
Liste des tableaux.....	13
Introduction Générale.....	15

## Chapitre I. Magnétisme

<b>I.1.</b> Introduction.....	18
<b>I.2.</b> Origine du magnétisme.....	18
<b>I.3.</b> Classification des matériaux selon leurs propriétés magnétiques.....	20
<b>I.3.A.</b> Diamagnétique.....	20
<b>I.3.B.</b> Paramagnétique.....	21
<b>I.3.C.</b> Ferromagnétique.....	21
<b>I.3.D.</b> Antiferromagnétique.....	22
<b>I.3.E.</b> Ferrimagnétique.....	22
<b>I.4.</b> La température de Curie.....	23
<b>I.5.</b> Hystérésis.....	23
<b>I.6.</b> Matériaux magnétiques doux.....	24
<b>I.7.</b> Matériaux magnétiques durs.....	25
<b>I.8.</b> Les demi-métaux.....	25
<b>I.9.</b> La spintronique.....	26
<b>I.10.</b> Conclusion.....	27

## Chapitre II. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

<b>II.1.</b> Introduction.....	29
<b>II.2.</b> Equation de Schrödinger.....	29
<b>II.3.</b> Approximation de Born Oppenheimer.....	30

## Tables des matières

<b>II.4.</b> Approximation de Hartree-Fock .....	31
<b>II.5.</b> Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	33
<b>II.5.1.</b> Théorème de Hohenberg et Kohn .....	34
<b>II.5.1.A.</b> Premier théorème .....	34
<b>II.5.1.B.</b> Deuxième théorème.....	34
<b>II.5.2.</b> L'approche de Kohn et Sham.....	35
<b>II.5.3.</b> Résolution des équations de Kohn-Sham.....	36
<b>II.5.4.</b> La fonctionnelle d'échange et de corrélation .....	37
<b>II.5.5.</b> L'approximation de la densité locale (LDA) .....	38
<b>II.5.6.</b> Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	39
<b>II.6.</b> Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total [FP L/APW+lo].....	39
<b>II.6.1.</b> La méthode des ondes planes augmentées APW .....	39
<b>II.6.2.</b> La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Linearized Augmented Plane Waves ou LAPW) .....	41
<b>II.6.3.</b> La méthode APW+lo.....	42
<b>II.6.4.</b> Principe de la méthode FP-LAPW .....	42
<b>II.7.</b> Le code Wien2k .....	43
<b>II.7.1.</b> Applications .....	43
<b>II.7.2.</b> Les principales étapes du déroulement du code Wien2k .....	44
<b>II.7.2.A.</b> Génération de la structure .....	44
<b>II.7.2.B.</b> L'initialisation .....	44
<b>II.7.2.C.</b> Calculs SCF.....	44
<b>II.7.2.D.</b> Calcul des propriétés physiques .....	45
<b>II.7.3.</b> Les principaux programmes rencontrés dans le code Wien2k.....	45
<b>II.7.4.</b> Programmes pour exécuter un cycle SCF .....	48
<b>II.7.5.</b> Le programme .....	50
<b>II.8.</b> Conclusion.....	50

# Tables des matières

## Chapitre III. Résultats et discussions

<b>III.1.</b> Introduction .....	52
<b>III.2.</b> La structure du type chlorure de sodium (rock-salt) ou NaCl .....	52
<b>III.3.</b> Paramètres de calcul .....	53
<b>III.4.</b> Simulation numérique.....	54
<b>III.5.</b> Tests de convergence.....	55
<b>III.6.</b> Propriétés structurales.....	57
<b>III.7.</b> Propriétés électroniques.....	59
<b>III.8.</b> Propriétés magnétiques.....	63
<b>III.9.</b> L'énergie de formation.....	64
<b>III.10.</b> Conclusion .....	64

# Table des figures

## Chapitre I. Magnétisme

<b>Figure I.1 :</b> La moment magnétique associé avec un électron en orbite et un électron en rotation .....	19
<b>Figure I.2 :</b> Types de magnétisme : (A) Paramagnétisme (B) Ferromagnétisme (C) Antiferromagnétisme (D) ferrimagnétisme .....	23
<b>Figure I.3 :</b> Schéma d'un cycle d'hystérésis de l'aimantation M en fonction du champ magnétique H. Les points Hc et Mrs désignent respectivement le champ coercitif et saturation rémanente .....	24
<b>Figure I.4 :</b> Représentation schématique de la densité d'états pour un demi-métal par rapport aux métaux normaux et aux semi-conducteurs .....	26

## Chapitre II. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

<b>Figure II.1 :</b> Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les équations de Kohn-Sham.....	37
<b>Figure II.2 :</b> Représentation cellule unité comprend Sphères MT et Région Interstitielle ..	40
<b>Figure II.3 :</b> L'organigramme des programmes du code wien2k .....	49

## Chapitre III. Résultats et discussions

<b>Figure III.1 :</b> La structure du cristal de chlorure de sodium en plaçant les ions Na <sup>+</sup> et Cl <sup>-</sup> alternativement sur les nœuds d'un réseau cubique simple .....	53
<b>Figure III.2 :</b> Structure cristalline de KO.....	54
<b>Figure III.3 :</b> Convergence de la différence d'énergie en fonction des nombres de point K.....	56
<b>Figure III.4 :</b> Convergence de la différence d'énergie en fonction des R <sub>MT</sub> ×K <sub>MAX</sub> .....	56
<b>Figure III.5 :</b> L'énergie totale en fonction du volume du KO pour la phase non magnétique et la phase ferromagnétique .....	57
<b>Figure III.6 :</b> Structure de bande du KO. Les spin-up à gauche et spin-down à droite .....	60
<b>Figure III.7 :</b> La densité d'états totales (TDOS) du KO .....	61

## Table des figures

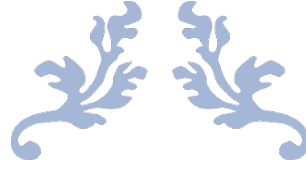
**Figure III.8** : La densité d'états partielles (PDOS) des états s..... 61

**Figure III.9** : La densité d'états partielles (PDOS) des états p..... 62

## Liste des tableaux

### Chapitre III. Résultats et discussions

<b>Tableau III.1</b> : Paramètre du réseau $a_0$ , l'énergie totale minimale $E_0$ à l'équilibre et module de compression $B_0$ sa dérivée $B'_0$ .....	58
<b>Tableau III.2</b> : La contribution pour chaque intervalle .....	63
<b>Tableau III.3</b> : Les moments magnétiques calculés (en magnéton de Bohr $\mu_B$ ) des composés KO .....	63



---

# INTRODUCTION

# GENERALE

---



*« J'ai vu plus loin que les autres parce que je me suis juché sur les épaules de géants »*

**Isaac Newton**

Au cours de ces dernières années, un développement croissant et rapide a été constaté depuis qu'on a commencé à s'intéresser simultanément aux deux propriétés intéressantes de l'électron à savoir sa charge et son spin. Ainsi, une nouvelle technologie, connue sous le nom de la spintronique, est apparue et elle est basée sur l'exploitation de ces deux propriétés pour stocker et manipuler l'information d'une part et d'autre part pour créer des composants à courant (de spin) non dissipatif donc à très basse consommation.

Les premières mises en évidence de la spintronique ont vu le jour vers la fin des années quatre-vingt notamment après la découverte du phénomène de la magnétorésistance géante en 1988 à Orsay par Albert Fert et Peter Grunberg [1, 2]. Une des conséquences directes de la magnétorésistance est l'augmentation spectaculaire de la densité de stockage d'information sur les disques durs. Après cela, un nouveau challenge s'est présenté et qui consiste à trouver de nouveaux matériaux, qui soient capables d'incorporer cette nouvelle technologie.

Un large éventail de matériaux peut être envisagé, par exemple les semi-conducteurs dilués II-VI et III-V [3] et certains alliages [4, 5]. Par ailleurs, une attention toute particulière a été portée sur un type particulier de matériaux et qui est d'actualité ce sont les matériaux magnétiques semi-métalliques (HMF pour Half .....). Ces matériaux sont caractérisés par le fait qu'ils se comportent comme des semi-conducteurs dans un canal de spin et métalliques dans le canal de spin opposé, conduisant à une polarisation de 100% au niveau de Fermi.

Les premières études sur les HMF ont été réalisées sur les demi-Heusler NiMnSb et PtMnSb [6]. Les études théoriques se sont succédées par la suite sur les oxydes de métaux de transition [6, 7], les pnictides [8, 9], les chalcogénures [10, 11], les magnétites pérovskites [8]. Il est à noter que bon nombre de ces composés ont été synthétisés expérimentalement avec succès [12, 13]. On note également que ces composés comportent le plus souvent un métal de transition pour provoquer le magnétisme au sein de ces composés par l'implication des orbitales « d » du métal en question.

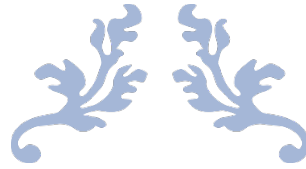
Récemment une nouvelle classe de matériaux possédant les caractéristiques HMF a vu le jour [14, 15, 16]. Cette nouvelle classe de matériaux utilise, au lieu d'un métal de transition, des éléments non transitionnels des colonnes IA, IIA, IVA, VA ou VIA et qui ne possèdent nullement les orbitales « d ». En fait le magnétisme semble exister à cause du couplage des orbitales p et s des éléments présents dans le composé en question et pour lesquels l'énergie de Hund est proche de celle des atomes de métaux de transition. De plus, comme dans le cas des



orbitales d ou f pour les métaux de transitions, les orbitales p et s doivent être partiellement remplies afin de donner naissance au magnétisme.

En se basant sur ces considérations, notre choix est porté sur le matériau KO qui est fraîchement entamé par le chercheur et donc son étude nécessite plus d'approfondissement et d'enrichissement. Nous sommes proposer d'explorer son étude d'un point de vue structurale, électronique et magnétique. Nous avons utilisé pour cela la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans le cadre de la méthode FP-LAPW et implémenté dans un code connu sous le nom de Wien2k.

Pour ce faire, nous avons choisi de rappeler dans le chapitre I les principes de base du magnétisme et de la spintronique. Puis dans le second chapitre, nous avons développé la théorie de la DFT suivi par une description détaillée du code Wien2k. Dans le troisième chapitre nous avons exposé les résultats de notre étude et nous l'avons fait suivre par nos discussions et nos interprétations. Enfin nous avons terminé ce travail par nos conclusions et nos perspectives.



---

# CHAPITRE I.

# MAGNETISME

---



*« Même si la vie semble difficile, il y a toujours quelque chose que vous pouvez faire et réussir »*

**Stephen Hawking**

## **I.1. Introduction**

Le magnétisme est un domaine de la physique qui s'intéresse aux propriétés magnétiques, en raison du moment magnétique des particules composant la matière. Dans ce chapitre, nous allons expliquer les principales notions du magnétisme.

Le magnétisme est un phénomène par lequel un matériau exerce une force attractive ou répulsive sur un autre matériau. La source principale de la force magnétique est le mouvement des particules chargées électriquement. Les électrons dans les atomes ont un mouvement planétaire en ce qu'ils font le tour du noyau, ce mouvement orbital et de spin provoque des moments magnétiques séparés, qui contribuent au comportement magnétique des matériaux. Ainsi, chaque matériau peut répondre à un champ magnétique. Cependant, la manière dont un matériau réagit dépend beaucoup de sa structure atomique, et détermine si un matériau sera fortement ou faiblement magnétique. Il existe plusieurs façons de magnétiser un matériau, c'est-à-dire de nombreux types de magnétisme. Ainsi, les trois types de magnétisme de base sont : le diamagnétisme, le paramagnétisme et le ferromagnétisme. L'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme sont considérés comme des sous-classes du ferromagnétisme. Il est à noter que Les matériaux magnétiques sont d'une grande importance technologique. Ils sont utilisés dans les moteurs électriques, les générateurs, les transformateurs ainsi que dans les appareils modernes qui utilisent la technologie de stockage. Ils sont également utilisés dans les appareils téléphoniques, les télévisions et les superordinateurs. Dans ce qui suit, nous expliquons les principales notions du magnétisme ainsi que les différentes catégories des matériaux, en particulier les matériaux magnétiques doux et matériaux magnétiques durs.

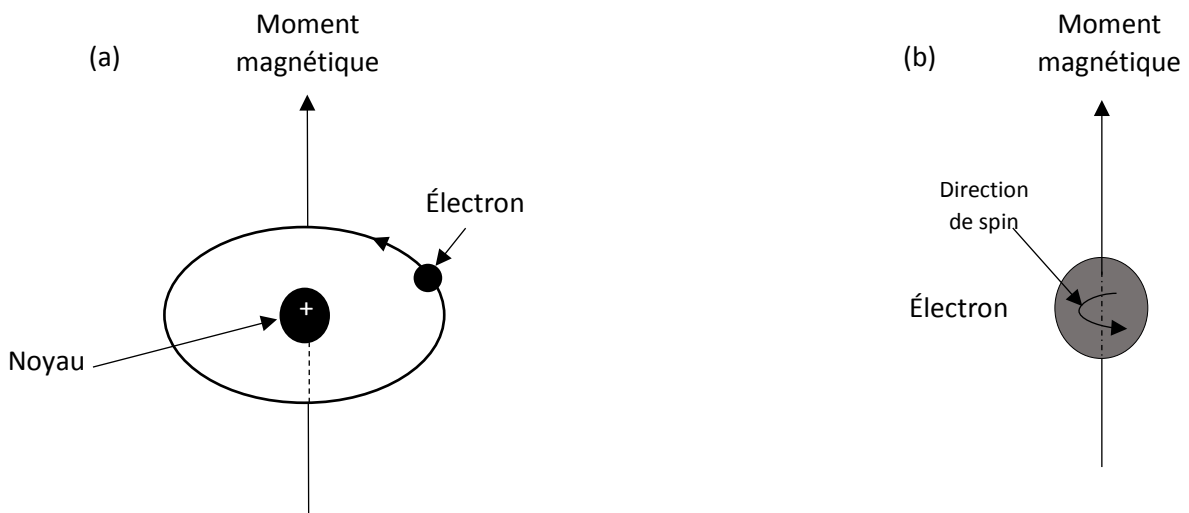
## **I.2. Origine du magnétisme**

Le magnétisme représente un ensemble de phénomènes physiques dans lesquels les objets exercent des forces attractives ou répulsives sur d'autres matériaux. L'explication de l'évolution de la structure magnétique d'un matériau, imposent la nécessité de remonter à l'échelle atomique puis progressivement de passer à l'échelle de l'arrangement d'atomes et enfin du cristal. Pour comprendre l'origine du magnétisme de l'atome, il faut étudier le moment magnétique atomique résultant des électrons non appariés occupant les orbitales localisées des couches incomplètes.

Les propriétés magnétiques macroscopiques des matériaux sont la conséquence de moments magnétiques associés à des électrons. Ce moment magnétique est déterminé par le moment cinétique. Plus explicitement, Chaque électron dans un atome a des moments magnétiques qui proviennent de deux sources. La première est liée à son mouvement orbital autour du noyau.

L'électron, qui est une charge en mouvement, peut être considéré comme une petite boucle de courant générant un très petit champ magnétique et créant ainsi un moment magnétique le long de son axe de rotation. L'autre moment magnétique provenant de cet électron est son spin, qui est dirigé autour de l'axe de rotation.

Les courants électriques et les moments magnétiques des particules élémentaires sont à l'origine du champ magnétique qui engendre ces forces. Tous les matériaux sont influencés, de manière plus ou moins complexe, par la présence d'un champ magnétique. L'état magnétique d'un matériau dépend de sa température (et d'autres variables telles que la pression et le champ magnétique extérieur) de sorte qu'un matériau peut présenter différentes formes de magnétisme selon sa température. [17-18]



**Figure I.1.** Le moment magnétique associé : a) avec un électron en orbite  
b) un électron en rotation

Sous l'effet d'un champ magnétique extérieur  $\vec{H}$ , il se crée dans les matériaux un champ d'induction magnétique  $\vec{B}$  dont la valeur est donnée par :

$$\vec{B} = \mu \cdot \vec{H} \quad (\text{I.1})$$

La densité de flux  $\vec{B}$  est déterminée par la manière dont les dipôles induits et permanents interagissent avec le champ appliqué. Si les moments magnétiques renforcent le champ appliqué, c'est-à-dire qu'un plus grand nombre de lignes de flux est créé, et que le champ est agrandi. Ceci est représenté comme.

$$\mu > \mu_0$$

Où  $\mu_0$  perméabilité magnétique du vide.

Plusieurs paramètres peuvent être utilisés pour décrire les propriétés magnétiques des solides. Parmi eux, la perméabilité relative ( $\mu_r$ ). C'est une mesure du degré auquel le matériau peut être magnétisé.

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (\text{I.2})$$

Une autre grandeur de champ appelée l'aimantation,  $\vec{M}$ , est définie comme

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \mu_0 \vec{M} = \mu_0 \mu_r \vec{H} \quad (\text{I.3})$$

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} \quad (\text{I.4})$$

$\chi_m$  : la susceptibilité magnétique

$$\chi_m = \mu_r - 1 \quad (\text{I.5})$$

Les matériaux sont classés selon plusieurs types en fonction de leur comportement en présence d'un champ d'excitation magnétique.

### I.3. Classification des matériaux selon leurs propriétés magnétiques

La meilleure façon d'introduire les différents types de magnétisme est de décrire comment les matériaux réagissent aux champs magnétiques, où certains matériaux sont beaucoup plus magnétiques que d'autres. La principale distinction est que dans certains matériaux il n'y a pas d'interaction collective des moments magnétiques atomiques, alors que dans d'autres matériaux, il y a une très forte interaction entre les moments atomiques. Ainsi, le comportement magnétique des matériaux peut être classé dans les cinq grands groupes suivants. [19-20]

#### I.3.A. Diamagnétique

Le diamagnétisme est une forme faible de magnétisme qui n'apparaît que lorsqu'un champ externe est appliqué. C'est-à-dire que la magnétisation s'oppose à la force magnétisante. Dans ce cas la susceptibilité est négative comme dans le quartz, l'eau, l'acétone, le cuivre, le plomb. L'origine de ce phénomène provient d'une déformation des orbitales atomiques et cela peut se décrire par l'application de la loi de Lenz. La valeur typique de la susceptibilité magnétique est petite, de l'ordre de ( $\chi_m \sim -10^{-6}$ ). Elle est indépendante de la température. Le vecteur

aimantation  $\vec{M}$  est de sens opposé à celui du vecteur champ magnétique  $\vec{H}$ . Cette forme du magnétisme n'a pas d'importance pratique.

### **I.3.B. Paramagnétique**

Dans ces matériaux, les atomes ou les ions ont des électrons non appariés et remplis partiellement les orbitales. Cela signifie que chaque atome dans une substance paramagnétique a un petit filet moment magnétique. Mais, il n'y a pas d'interaction entre ces aimants atomiques. En présence d'un champ magnétique externe, il y aurait un alignement partiel de ces moments magnétiques atomiques dans la direction du champ magnétique appliqué donnant ainsi une aimantation positive nette et une susceptibilité positive. Quand le champ appliqué est nul, l'aimantation devient également nulle.

Le paramagnétisme ne désigne pas une propriété intrinsèque d'un matériau mais un comportement en réponse à un champ magnétique, comportement qui change selon les conditions considérées, où le matériau perd son aimantation permanente au-dessus d'une température appelée température de Curie, le matériau est dans ce cas dans un état magnétique désordonné. Cette transition de phase est réversible, c'est-à-dire que le matériau retrouve ses propriétés ferromagnétiques quand la température redescend en dessous de la température de Curie. Si la température de la substance paramagnétique augmente, l'alignement des aimants atomiques sera perturbé. Cela signifie que la susceptibilité magnétique dépend de la température. La susceptibilité magnétique est inversement proportionnelle à la température absolue. Cette loi est appelée loi de Curie.

$$\chi_m = \frac{C}{T} \quad (\text{I.6})$$

$C$  : est une constante parfois appelée constante de Curie.

### **I.3.C. Ferromagnétique**

Le ferromagnétisme est un phénomène par lequel un matériau peut présenter une aimantation spontanée et constitue l'une des formes les plus fortes du magnétisme. Il est responsable de la plupart des comportements magnétiques rencontrés dans la vie quotidienne et constitue la base de tous les aimants permanents (ainsi que des métaux qui leur sont visiblement attirés).

Certains matériaux métalliques possèdent un moment magnétique permanent en l'absence d'un champ externe. Ceux-ci sont caractéristiques du ferromagnétisme. (Par exemple le Fe, Co, Ni, et certains métaux terres rares), il résulte de moments magnétiques atomiques dus aux spins

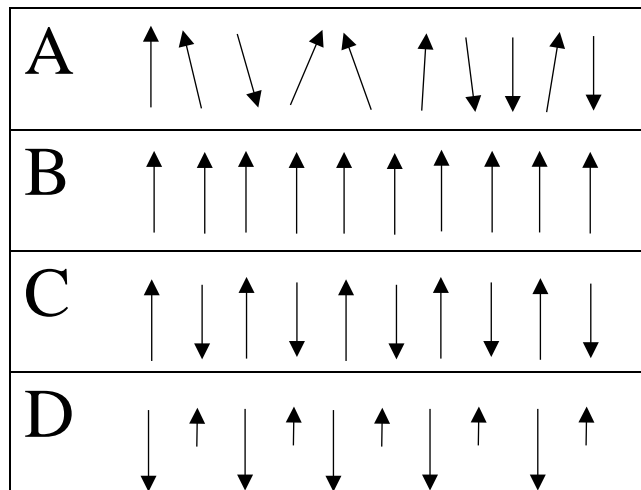
d'électrons. Dans un matériau ferromagnétique, les interactions de couplage provoquent les moments magnétiques de spin des atomes adjacents pour les aligner les uns avec les autres, même en l'absence d'un champ externe.

### **I.3.D. Antiferromagnétique**

La susceptibilité magnétique de ces matériaux est positive mais généralement plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques. De manière similaire à ces derniers, pour des températures supérieures à une température critique, appelée température de Néel  $\theta_N$ , ces matériaux se comportent comme des paramagnétiques. Si le couplage des spins d'électrons aboutit à un alignement antiparallèle, les spins s'annuleront et aucun moment magnétique net ne se produira. C'est ce qu'on appelle l'antiferromagnétisme.

### **I.3.E. Ferrimagnétique**

Ferrimagnétisme, type de magnétisme permanent qui se produit dans des solides dans lesquels les champs magnétiques associés à des atomes individuels s'alignent spontanément, certains parallèlement, ou dans la même direction (comme dans le ferromagnétisme), et d'autres généralement antiparallèles, ou jumelés dans des directions opposées (comme dans antiferromagnétisme). Dans un matériau ferrimagnétique, les directions des moments magnétiques sont parallèles et les sens des moments magnétiques voisins sont opposés, ce qui devrait mener à un magnétisme global nul. Mais ici, les amplitudes des moments magnétiques sont légèrement différentes, de quoi observer une aimantation spontanée du matériau, même en l'absence de champ magnétique extérieur appliqué. Une aimantation est toutefois généralement plus faible que dans le cas d'un matériau ferromagnétique.



**Figure I.2.** Types de magnétisme : (A) Paramagnétisme (B) Ferromagnétisme (C) Antiferromagnétisme (D) ferrimagnétisme

#### I.4. La température de Curie

Dans les matériaux magnétiques, à une certaine température appelée la température de Curie, à laquelle certains matériaux perdent leurs propriétés magnétiques permanentes pour être remplacés par le magnétisme induit, cela produit un effet aléatoire. Mais sous cette température il est contrôlé. Le matériau retrouve ses propriétés ferromagnétiques quand la température redescend en dessous de la température de Curie.

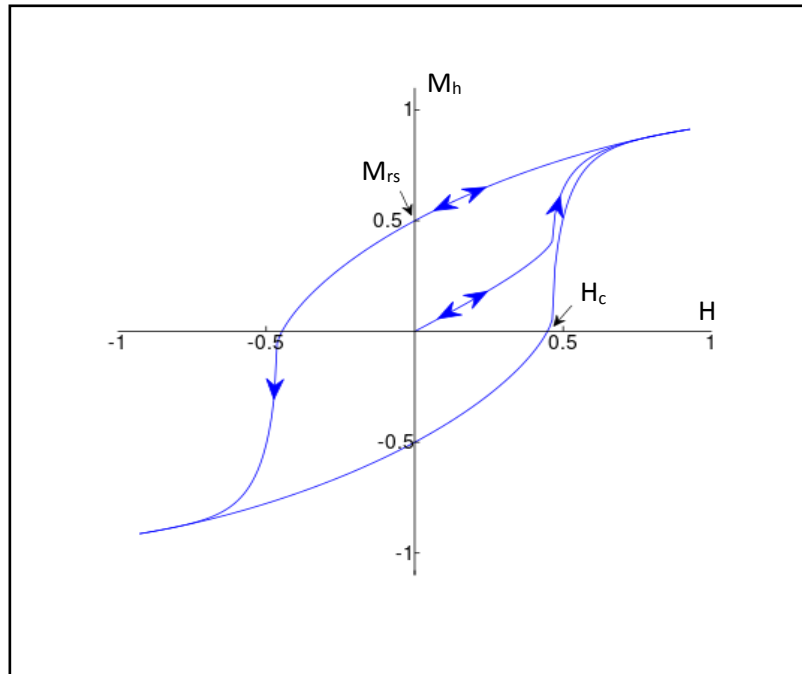
La température de Curie est une propriété intrinsèque et caractéristique d'une substance donnée. Cette température nous aide à identifier les minéraux présents dans un échantillon donné. Mais, cette méthode n'est pas une méthode fiable à 100%, parce que certains matériaux magnétiques peuvent avoir la même température de curie.

#### I.5. Hystérésis

En plus de la température de Curie, l'aimantation de saturation, les ferromagnétiques peuvent conserver une certaine quantité de magnétisme, même après le retrait du champ appliqué. Ce comportement est appelé hystérésis et le graphique donnant la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué est appelé une courbe d'hystérésis. La quantité de magnétisme restant dans l'échantillon ferromagnétique quand le champ appliqué est nul, s'appelle la rémanence. Le champ magnétique inverse qui devrait être appliqué sur l'échantillon ferromagnétique pour réduire l'aimantation de saturation à zéro s'appelle la coercivité.



Les paramètres d'hystérésis comme la rémanence et la coercivité, etc., ne sont pas des propriétés purement intrinsèques.



**Figure I.3.** Schéma d'un cycle d'hystérésis de l'aimantation  $M$  en fonction du champ magnétique  $H$ . Les points  $H_c$  et  $M_{rs}$  désignent respectivement le champ coercitif et saturation rémanente.

## I.6. Matériaux magnétiques doux

Les matériaux ferromagnétiques doux sont une classe de matériau magnétique qui se magnétisent et démagnétisent facilement, ils possèdent un faible champ coercitif. Ce qui signifie qu'ils sont capables de s'aimanter lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique extérieur. L'aimantation d'un matériau peut facilement inverser la direction de lignes de champs magnétique sans trop dissiper l'énergie. En plus de la coercivité faible, la perméabilité et la saturation sont faibles pour Les matériaux ferromagnétiques doux. Les ferromagnétiques doux sont utilisés dans les transformateurs, électro-aimant, moteurs, transformateurs, relais et circuits de commutation, etc.

## **I.7. Matériaux magnétiques durs**

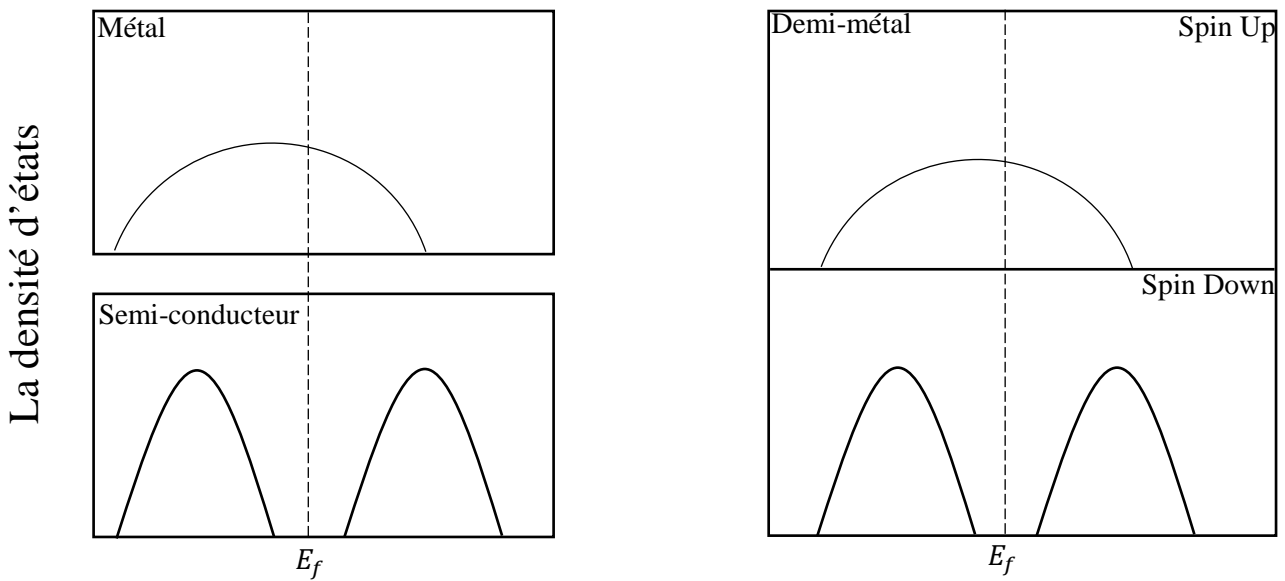
Les aimants durs, également appelés aimants permanents, sont des matériaux magnétiques qui conservent leur magnétisme après avoir été magnétisés. En absence de champ magnétique extérieur ils possèdent une aimantation naturelle. La dureté magnétique est due aux fines particules ayant une forme et une anisotropie cristalline. Les matériaux ferromagnétiques durs sont à la base des aimants permanents, qui doivent avoir une haute résistance à la démagnétisation.

En termes de comportement d'hystérésis, un matériau magnétique dur a une densité de flux de saturation élevé, ainsi qu'une faible perméabilité initiale et des pertes d'énergie d'hystérésis élevées. Les ferromagnétiques durs sont utilisés dans les supports d'enregistrement, moteurs de petite taille, mini-pompes, etc.

## **I.8. Les demi-métaux**

En l'absence de couplage spin-orbite, ou un couplage spin-orbite très faible, un solide peut être décrit par deux densités d'état distinctes, un pour chaque direction de rotation. Si les densités d'états électroniques identiques, le solide est non magnétique, ou ils différents, le solide est magnétique. Les propriétés électriques sont déterminées par la position du niveau de Fermi. Pour les solides non magnétiques, il existe deux possibilités : un conducteur ou un isolant. Cependant, pour les solides magnétiques, il existe une troisième option. Le niveau de Fermi coupe une bande pour une seule direction de rotation. Ces matériaux sont appelés demi-métaux, ils ont été découverts par de Groot en 1983 dans des travaux sur le NiMnSb et ils ont une certaine propriété magnétique. Les électrons d'une orientation de spin donnée (« up » ou « down ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant ou semi-conducteur. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque la contribution à la conduction provient soit des électrons de spin « up » soit des électrons de spin « down ». Parce que la direction de la cellule unité et la direction de spin isolante contiennent un nombre entier d'électrons, les demi-métaux ont nécessairement un moment magnétique entier par unité de cellule. [21]

Les demi-métaux présentent un très grand intérêt pour le développement des applications pratiques pour les dispositifs de mémoire et les processeurs informatiques - sont déjà étudiées, notamment dans le domaine naissant de la spintronique. En combinant les propriétés métalliques et isolantes dans un système unique et à un niveau microscopique dans chaque cellule unitaire, on peut considérer que les demi-métaux est un nouvel état de la matière.



**Figure I.4.** Représentation schématique de la densité d'états pour un demi-métal par rapport aux métaux normaux et aux semi-conducteurs.

## I.9. La spintronique

Les composants électroniques standard basés sur des semi-conducteurs et l'électronique conventionnelle sont exploités en utilisant la charge négative des électrons. L'électron possède également un moment magnétique approprié appelé moment de spin ou le spin. Dans un matériau non magnétique, qu'il soit métallique, isolant ou semi-conducteur, le nombre d'électrons de spin up et de spin down est le même. Dans un matériau magnétique, par contre, le nombre d'électrons de spin up et de spin down est différent, puisque c'est justement cette différence qui donne lieu à l'apparition d'un moment magnétique. [22-23]

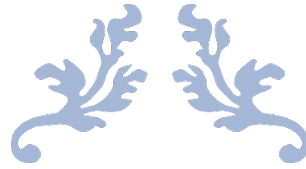
Nous savons que l'électron tourne autour de son axe. Le spin peut être parallèle ou antiparallèle. Ce degré de spin peut être utilisé pour changer la façon dont les données sont changées ou portées. Ce domaine qui utilise le spin des électrons est appelé la spintronique. L'utilisation du spin fournit des fonctionnalités supplémentaires avec une vitesse accrue. Il montre que les propriétés de base des électrons sont utilisées pour la manipulation et le stockage des données. Dans l'électronique actuelle, chaque fonction requise est conçue et fabriqués en puces séparées et ces puces sont interconnectés pour obtenir les fonctionnalités souhaitées avec de nouvelles caractéristiques.

L'objectif principal de la spintronique est d'acquérir des connaissances sur les phénomènes dépendants du spin et de les exploiter pour de nouvelles fonctionnalités. La percée dans ce domaine était la découverte de la magnétorésistance géante (Giant Magnétorésistance ou GMR) par Albert Fert et Peter Grunberg. Elle est observée dans des multicouches métalliques par l'intermédiaire du transport dépendant du spin de l'électron. La découverte de l'effet de la magnétorésistance à effet de tunnel (TMR) était également une étape importante.

Le MRAM (mémoire aléatoire des appels) c'est une application de la magnétorésistance géante et la magnétorésistance tunnel. Elle est devenue de plus en plus intéressante. En fait, le MRAM est pour remplacer la mémoire vive dynamique (DRAM) dans la mémoire RAM des ordinateurs actuels avec des temps d'accès beaucoup plus courts. Contrairement aux DRAM, les informations ne sont plus stockées dans les MRAM sous la forme de charges électriques mais sous la forme de moments magnétiques grâce à la technologie de cintrage des tunnels magnétiques. Ce type de mémoire n'exige pas que les données soient continuellement mises à jour, donc consommer beaucoup moins d'énergie que dans les mémoires DRAM actuelles.

## **I.10. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté quelques généralités sur certains des concepts liés à nos études, où ce chapitre vise l'étude des propriétés magnétiques des matériaux. Nous allons présenter brièvement l'origine du magnétisme puis nous allons citer à ce titre les différents types des matériaux classés selon leur comportement magnétique. Nous décrirons également La température de Curie. Ainsi que les matériaux magnétiques doux et durs. Il nous a également rappelé les demi-métaux et la spintronique.



---

# CHAPITRE II. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

---



*« Que chacun examine ses pensées, il les retrouvera toutes occupées au passé et à l'avenir. Nous ne pensons presque point au présent »*

**Blaise Pascal**

## II.1. Introduction

Le travail que nous présentons dans ce chapitre permet tout d'abord de faire une présentation de l'équation de Schrödinger et d'introduire diverses approximations telles que l'approximation de Born Oppenheimer et celle de Hartree-Fock afin de permettre sa résolution en prenant en plus en considération les corrélations électroniques. Ces approximations semblent insuffisantes pour étudier le comportement de la matière à l'échelle atomique dans des systèmes comprenant jusqu'à plusieurs centaines d'atomes par cellule unitaire [24]. C'est pour cette raison, nous introduisons la Théorie de la Fonctionnel de Densité (Density Functional Theory ou DFT) ainsi que les approximations de la Densité Locale (LDA, Local Density Approximation) et celle du Gradient Généralisé (GGA) afin d'exprimer les fonctionnelles d'échange et corrélation et de façon plus générale simplifier le potentiel cristallin. Par la suite, nous présentons un complément de ce formalisme, à savoir la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total [FP L/APW+lo]. Nous terminons ce chapitre par une brève description du code Wien2k (utilisé dans notre travail) qui reprend point pour point tout le formalisme mathématique utilisé.

## II.2. Equation de Schrödinger

Les solides sont constitués des particules lourdes : des noyaux positivement chargés et des électrons plus légers et négativement chargés. En 1925 le physicien autrichien Erwin Schrödinger [25] proposa une équation très importante dans la mécanique quantique pour étudier les systèmes quantiques. En régime stationnaire, elle est donnée par :

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

Où  $\hat{H}$  est l'opérateur hamiltonien pour un système composé de N noyaux et n électrons défini par :

$$\hat{H}_{total} = \hat{T}_n + \hat{T}_N + \hat{V}_{Nn} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{NN} \quad (\text{II.2})$$

$$\hat{H}_{total} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_i^2 - \frac{1}{2}\sum_{I=1}^N \vec{\nabla}_I^2 - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2}\sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2}\sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (\text{II.3})$$

Dans l'expression précédant, les deux premiers termes sont les énergies cinétiques de l'électron  $\hat{T}_n$  de position  $\vec{r}_i$  et du noyau  $\hat{T}_N$  de position  $\vec{R}_I$ ; et les trois derniers termes sont les énergies potentiels noyau-électron  $\hat{V}_{Nn}$ , électron-électron  $\hat{V}_{nn}$  et noyau-noyau  $\hat{V}_{NN}$ .

$$\text{Où : } \vec{\nabla}_i^2 = \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right)$$

Dans le système en unités atomiques, on n'a :

$$\hbar = m_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$$

Dans un solide, l'équation de Schrödinger est une équation différentielle du deuxième ordre avec un potentiel très complexe de n corps. Ceci rend impossible sa résolution sauf pour les atomes hydrogénoïdes. Donc des approximations sont nécessaires simplifier la forme du potentiel et permettre la résolution de cette équation.

### II.3. Approximation de Born Oppenheimer

Partant du simple constat que la masse des électrons est beaucoup plus faible que celle des noyaux (1836 fois dans le cas de l'hydrogène) et donc se déplacent beaucoup plus rapidement que ces derniers. Ainsi, pendant que l'électron voyage des centaines de fois dans son orbite le noyau bouger à peine. Les électrons verront que les noyaux sont à peu près constants, tandis que les noyaux verront un nuage d'électrons moyen. Born et Oppenheimer [26] ont proposé une approximation qui permet de séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. Ce découplage de la dynamique électronique de celle nucléaire est connu sous le nom d'approximation adiabatique ou approximation de Born-Oppenheimer. La fonction d'onde totale du système s'écrit donc :

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = \Psi_R^{ele}(\vec{r}_i) \Psi^{nuc}(\vec{R}_I) \quad (\text{II.4})$$

$\Psi^{nuc}(\vec{R}_I)$  la fonction d'onde nucléaire

$\Psi_R^{ele}(\vec{r}_i)$  la fonction d'onde électronique

Après cette approximation, l'énergie cinétique nucléaire devient nulle  $\hat{T}_N = 0$  et l'énergie de répulsion noyau-noyau est considérée comme constante  $\hat{V}_{NN} = cst$

L'hamiltonien du système se réduit à :

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_n + \hat{V}_{Nn} + \hat{V}_{nn} \quad (\text{II.5})$$

L'énergie totale est donnée par :

$$E_{tot} = E_{ele} + E_{nuc} \quad (\text{II.6})$$

Avec :

$$E_{nuc} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (\text{II.7})$$

Cependant, cette approximation ne suffit pas pour résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi d'autres approximations sont nécessaires tel que l'approximation de Hartree-Fock.

#### II.4. Approximation de Hartree-Fock

L'équation de Schrödinger à n électrons peut être séparée en n équations à un seul électron. C'est-à-dire la considération que la fonction d'onde multiélectronique d'un système à n électrons s'écrit comme étant le produit des fonctions d'onde à une particule (mono-électronique), désignées par le terme « orbitale ». Ceci est valable pour un modèle de particules indépendantes où le terme de répulsion inter électronique de l'hamiltonien est omis. La répulsion coulombienne est considérée comme un effet moyen, d'où l'appellation du champ moyen, c'est-à-dire qu'on ne tient pas compte des interactions entre les électrons et les états de spins mais on considère l'interaction de coulomb d'un potentiel effectif (potentiel de Hartree) agissant sur chaque électron et traduisant l'effet moyen de l'ensemble des autres électrons [27]. L'hamiltonien s'écrit alors :

$$\hat{H}_{eff}^{(i)} \Psi(\vec{r}_i) = \left( -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{Hartree} + \hat{V}_{ext} \right) \Psi_i(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}_i) \quad (\text{II.8})$$

Le potentiel de Hartree est défini par :

$$\hat{V}_{Hartree}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_j^n \int d\vec{r}_j \frac{|\Psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.9})$$

Où  $\hat{V}_{ext}$  représente l'interaction attractive entre l'électron et les noyaux. On écrit également la fonction d'onde comme le produit des fonctions d'onde mono électronique (produit de Hartree) :

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.10})$$

Hartree a introduit ce qu'il avait appelé méthode du champ auto-cohérente comme moyen qualitatif pour résoudre l'équation de Schrödinger, on détermine, en premier lieu, l'énergie totale E qui se compose de deux parties :

$$E^{(1)} = \sum_{i=1}^n E_{ii} \quad (\text{II.11})$$



$$E_{ii} = \int \Psi_i^*(\vec{r}_i) \left( -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R}) \right) \Psi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \quad (\text{II.12})$$

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n J_{ij} \quad (\text{II.13})$$

$$J_{ij} = \iint \frac{|\Psi_i(\vec{r}_i)|^2 |\Psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (\text{II.14})$$

Où  $E^{(1)}$  est l'énergie due au mouvement d'une seule particule en interaction avec les noyaux du système et  $E^{(2)}$  l'énergie totale incluant la contribution de deux électrons  $i$  et  $j$  (c'est l'énergie de Hartree). Le terme  $J_{ij}$  est appelée l'intégrale de coulomb.

Le produit de Hartree ne satisfait pas au principe de Pauli (les électrons sont des fermions), car il n'est pas antisymétrique sous une permutation de deux électrons. Ce problème est levé en supposant que la fonction d'onde multiélectronique  $\Psi$  peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater à partir de «  $n$  » fonctions d'onde mono électroniques  $\Psi_i$  [28]. La fonction d'onde total est donc :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_n) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_n(\vec{r}_1) & \Psi_n(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_n) \end{bmatrix} \quad (\text{II.15})$$

Si on injecte la nouvelle fonction d'onde, on obtient une nouvelle valeur de l'énergie qui est donnée par :

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{II.16})$$

$$\varepsilon_i = \int \Psi_i^*(\vec{r}) \left( -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \right) \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.17})$$

Avec  $\varepsilon_i$  est l'énergie mono-électronique.

$K_{ij}$  S'appellent les intégrales d'échange :

$$K_{ij} = \iint \frac{\Psi_i^*(\vec{r}_i) \Psi_j^*(\vec{r}_j) \Psi_j(\vec{r}_i) \Psi_i(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (\text{II.18})$$

Nous avons les propriétés :

- $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$
- $J_{ij} = K_{ij}$

Pour déterminer les fonctions  $\Psi_i(\vec{r})$ , on utilise la minimisation de la fonctionnelle d'énergie avec les conditions de normalisation comme contrainte de normalisation des fonctions d'onde :

$$\int \Psi_i^*(\vec{r})\Psi_j(\vec{r})d\vec{r} = \delta_{ij} \quad (\text{II.19})$$

On résout l'équation de Schrödinger en insérant  $\Psi_{HF}(\vec{r})$  sous la forme d'un déterminant de Slater avec un Hamiltonien  $\hat{H}$  tel que :

$$\left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_X(\vec{r})\right)\Psi_{HF}(\vec{r}) = E\Psi_{HF}(\vec{r}) \quad (\text{II.20})$$

Avec  $\hat{V}_X(\vec{r})$  est le potentiel d'échange :

$$\hat{V}_X(\vec{r}) = \sum_j^n \int \frac{\Psi_i^*(\vec{r}_i)\Psi_j^*(\vec{r}_j)\Psi_j(\vec{r}_i)\Psi_i(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j \quad (\text{II.21})$$

Dans la méthode Hartree-Fock, l'énergie totale du système est définie comme une fonctionnelle de la fonction d'onde. Cette méthode prend en compte l'échange électronique, mais ignore la corrélation existante entre le mouvement d'un électron et les mouvements des autres, car l'électron est placé dans un champ moyen et s'adressent à des petits systèmes car elles sont très coûteuses en temps de calculs. Pour les molécules de tailles plus importantes ou pour les solides, la méthode utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional theory) s'avère bien plus adaptée.

## II.5. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche utilisée pour la description des propriétés d'un système de particules interagissant entre-elles à l'état fondamental. L'idée est initiée par l'approche de Thomas et Fermi en 1927 [29-30]. Ils ont montré que l'énergie cinétique d'un gaz homogène d'électrons est une fonction de sa densité électronique. Mais la date de naissance de DFT coïncide avec un manuscrit publié par Hohenberg et Kohn en 1964 dans la revue Physical Review, intitulée « Gaz à électrons inhomogènes », qui relie l'énergie totale d'un système à N électrons en interaction dans son état fondamental et est fonction uniquement de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ .

$$E = E[\rho] \quad (\text{II.22})$$

Le but des méthodes DFT est de déterminer, en appliquant le principe variationnel à une fonctionnelle (une fonction dépendante d'une fonction), l'énergie totale en fonction de la densité électronique. Cette méthode présente plusieurs avantages qui facilitent son utilisation dans différents domaines, surtout en chimie et en science des matériaux. Elle peut être appliquée à des systèmes aussi différents que les matériaux covalents et ioniques.

### II.5.1. Théorème de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn [31]. Cette formulation s'applique à tout système à plusieurs corps situé dans un potentiel externe  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ .

#### II.5.1.A. Premier théorème

La résolution de l'équation de Schrödinger  $\Psi_i(\vec{r})$  où la connaissance du potentiel externe  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$  va permettre de déterminer les différents états électroniques.

Il existe une relation biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité à l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons (atome, molécule, solide), c.à.d. l'énergie totale  $E$  d'un système à  $N$  électrons dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe, peut être déterminée uniquement par sa densité électronique. Celle-ci s'écrit sous la forme :

$$E[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.23})$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.24})$$

$E[\rho(\vec{r})]$	L'énergie totale
$F_{HK}[\rho(\vec{r})]$	Une fonction universelle de la densité électronique
$\hat{T}[\rho(\vec{r})]$	L'énergie cinétique
$\hat{V}_{ee}[\rho(\vec{r})]$	L'énergie d'interaction électron-électron

#### II.5.1.B. Deuxième théorème

Dans l'état fondamental, il est possible de remplacer la fonction d'onde du système par la densité électronique, le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn dit que la densité de l'état fondamentale est la densité qui minimise l'énergie total, c'est-à-dire l'énergie de l'état fondamental  $E$ , et toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité.

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (\text{II.25})$$

Le problème réside donc maintenant dans les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn qui ne fournissent pas une expression bien définie de la fonctionnelle universelle et donc les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues.

### II.5.2.L'approche de Kohn et Sham

En 1965 Kohn et Sham proposent une méthode permettant de décrire la densité électronique comme une somme de densités à une particule indépendante [32]. En d'autres termes on remplace le système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$  (impossible à résoudre analytiquement) par un système fictif d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif  $\hat{V}_{eff}(\vec{r})$  (moins complexe, facilement solvable), tout en ayant la même densité et le même nombre d'électrons.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons sans interaction ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange-corrélation  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ , avec :

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = E_C[\rho(\vec{r})] + E_X[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.26})$$

Kohn et Sham ont introduit le regroupement de tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{ee}[\rho(\vec{r})] + \hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] - \hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})]$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + \hat{V}_{ee}[\rho(\vec{r})] + \underbrace{(\hat{T}_{cin}[\rho(\vec{r})] - \hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})])}_{E_C[\rho(\vec{r})]}$$

$\hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})]$  : est la fonctionnelle de l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons indépendants et  $\Psi_i(\vec{r})$  sont les orbitales de Kohn et Sham.

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + \hat{V}_{ee}[\rho(\vec{r})] + E_C[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_H[\rho(\vec{r})] - \hat{V}_H[\rho(\vec{r})]$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + \hat{V}_H[\rho(\vec{r})] + E_C[\rho(\vec{r})] + \underbrace{(\hat{V}_{ee}[\rho(\vec{r})] - \hat{V}_H[\rho(\vec{r})])}_{E_X[\rho(\vec{r})]}$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + \hat{V}_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.27})$$

$\hat{T}[\rho(\vec{r})]$	L'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction
$E_H[\rho(\vec{r})]$	Le terme de Hartree des électrons
$E_{XC}[\rho(\vec{r})]$	L'énergie d'échange-corrélation (exchange corrélation, XC)

La fonctionnelle de l'énergie totale du système peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + \hat{V}_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(r) \hat{V}_{ext}(r) dr^3 \quad (\text{II.28})$$

Après l'approche de Kohn Sham, on obtient un système de « n » équations appelé les équations de Kohn-Sham, et l'hamiltonien de ce système est appelé l'hamiltonien de Kohn-Sham  $\hat{H}_{KS}$  :

$$\hat{H}_{KS}\Psi_i(\vec{r}) = E_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.29})$$

$$\left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{XC}(\vec{r})\right)\Psi_i(\vec{r}) = E_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.30})$$

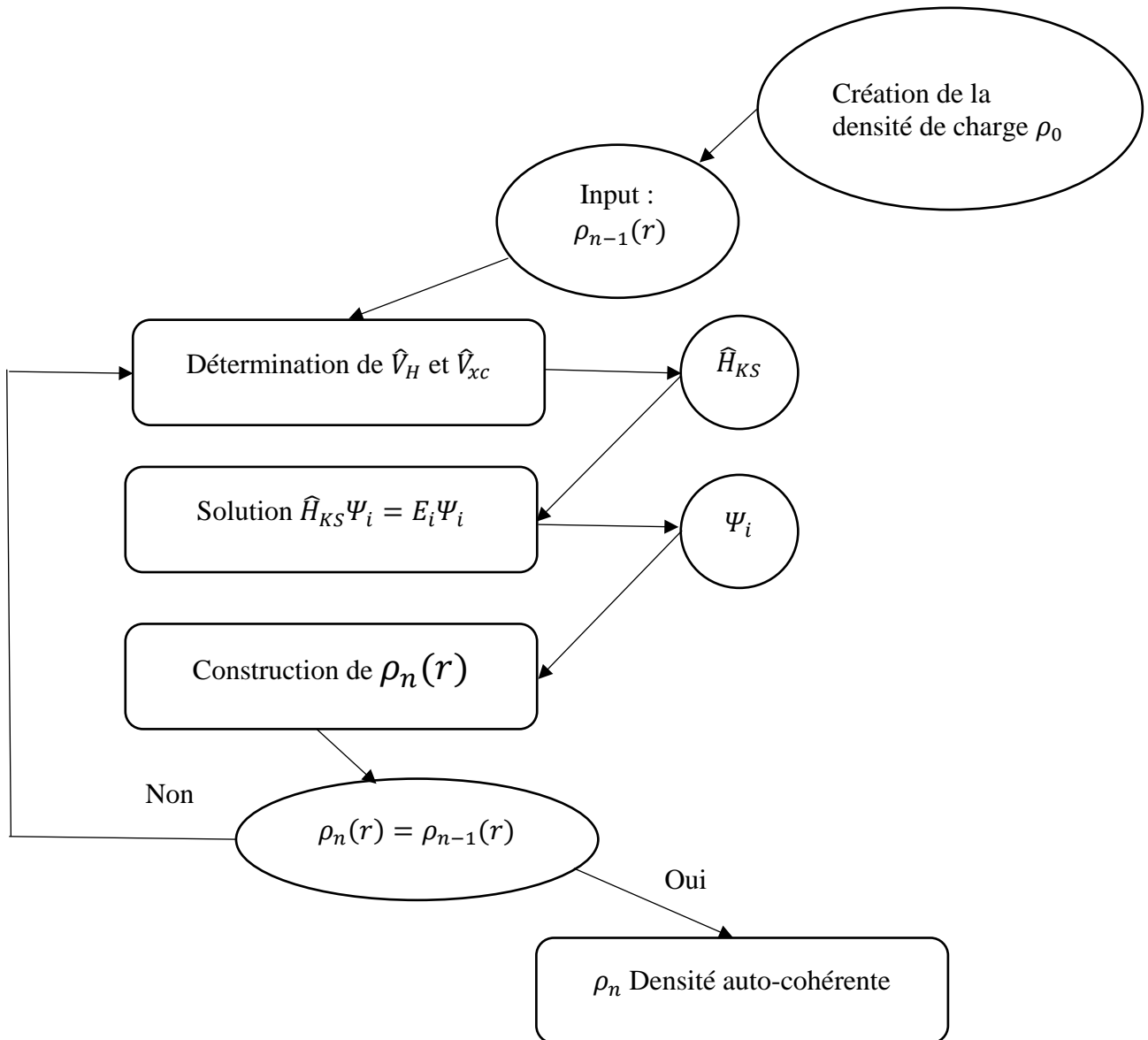
$$\hat{V}_{eff}(r) = \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{XC}(\vec{r}) \quad (\text{II.31})$$

$$\hat{V}_{XC}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.32})$$

$\hat{V}_{eff}(r)$	Le potentiel effectif
$\hat{V}_{XC}[\rho(r)]$	Le potentiel d'échange et de corrélation

### II.5.3. Résolution des équations de Kohn-Sham

Les équations de Kohn-Sham doivent être résolues de façon auto-cohérente. La solution auto-cohérente est obtenue à l'aide d'un processus d'itérations où on introduit une certaine densité de départ  $\rho_0$  pour construire un hamiltonien  $\hat{H}_{KS1}$ , le problème de la valeur propre est résolu, et par conséquent, la densité  $\rho_1$  peut être dérivée. Pour la plupart  $\rho_0$  diffère de  $\rho_1$ . Maintenant le  $\rho_1$  est employé de nouveau pour construire  $\hat{H}_{KS2}$ , qui aboutira à son tour à une densité  $\rho_2$  comme le montre la **Figure II.1**. A la fin de chaque cycle, on réalise le test de convergence et qui consiste à vérifier si  $\rho_n = \rho_{n-1}$  et auquel cas le processus d'itération est arrêté.



**Figure II.1 :** Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les équations de Kohn-Sham.

### II.5.4. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

Pour pouvoir appliquer la DFT, il nous faut maintenant une approximation qui exprime le terme d'échange et de corrélation. L'énergie d'échange et corrélation totale peut être écrite sous la forme :

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}([\rho], r) d\vec{r} \quad (\text{II.33})$$

$\varepsilon_{xc}([\rho], r)$  L'énergie d'échange et de corrélation et qui dépend uniquement de la densité électronique en un point  $r$ .

On remarque que l'expression de l'énergie d'échange et corrélation n'est pas encore précisée, on utilise alors des approximations appropriées telles que l'Approximation de la Densité locale (LDA) ou l'Approximation du gradient généralisé (GGA) selon le cas étudié.

### II.5.5.L'approximation de la densité locale (LDA)

En 1965 Kohn et Sham proposée l'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation) [33-34]. C'est pour calculer le terme d'échange et de corrélation. Elle considère que la densité fluctue assez lentement. Ainsi, pour le cas d'un gaz d'électrons faiblement inhomogène, où la densité d'électrons varie peu de sa valeur dans le cas homogène.

L'énergie totale d'échange-corrélation du gaz réel :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.34})$$

$\varepsilon_{xc}(\rho)$  L'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène de densité  $\rho(\vec{r})$ . On peut deviser cette énergie en deux termes, comme suit :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II.35})$$

Elle est donnée explicitement par la relation suivante [35] :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{3}{4}} \quad (\text{II.36})$$

Où  $\varepsilon_x(\rho)$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c(\rho)$  est l'énergie de corrélation.

Pour calculer les effets de la polarisation de spin, le principe de la LDA a été généralisé pour prendre en compte les deux états de spin pour devenir la LSDA (Local Spin polarized Density Approximation) [36]

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int [\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] d\vec{r} \quad (\text{II.37})$$

Cette approximation trouve son efficacité pour traiter différents systèmes covalents et des métaux simples, mais elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant de fortes délocalisations électroniques. Ses inconvénients est la sous-estimation des paramètres de maille, de l'énergie de gap et des moments orbitaux de spin. En revanche, on peut introduire des

approximations alternatives qui exprime différemment et beaucoup mieux l'énergie d'échange et de corrélation.

### II.5.6. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) est une approximation qui prend en compte les variations de la densité c'est-à-dire son gradient dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système.

Ainsi, la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit [37-38] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|) d\vec{r} \quad (\text{II.38})$$

En général (en tenant compte de spin), la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int [\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \vec{\nabla}\rho_{\uparrow}, \vec{\nabla}\rho_{\downarrow}] d\vec{r} \quad (\text{II.39})$$

Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la DFT, la résolution des équations de Khon et Sham ne peut être entamée sans le choix d'une base de fonction d'onde. Dans la littérature, Parmi les méthodes tout électron, on compte la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Cette méthode est plus précise à l'heure actuelle pour l'étude des cristaux infinis et périodiques [39-40]. C'est ce que nous allons développer dans les paragraphes suivants.

## II.6. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total [FP L/APW+lo]

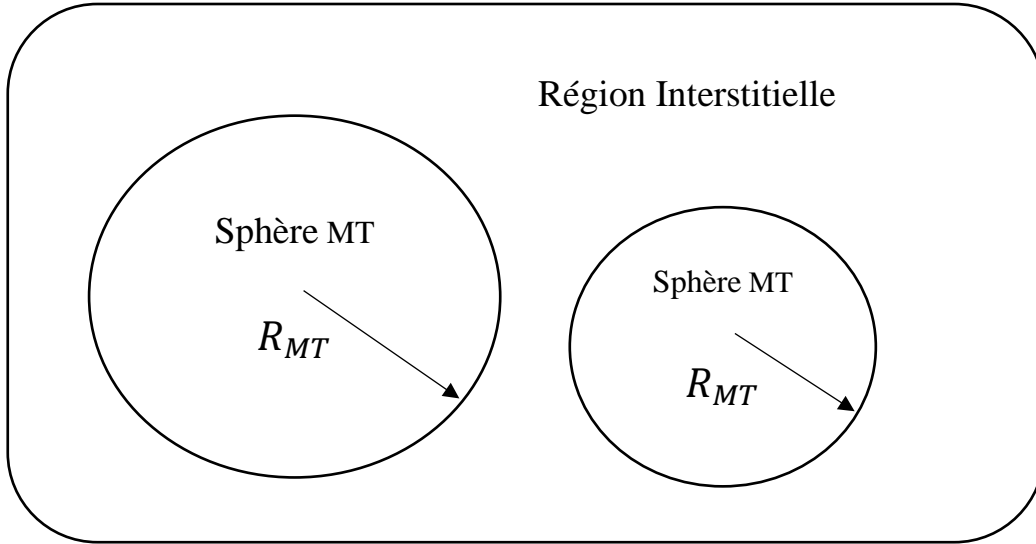
La DFT a besoin d'une base pour exprimer le potentiel et les fonctions d'ondes, il plusieurs méthodes de calcul. Dans ce travail on s'intéresse à la méthode FPLAPW (Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave). Dans les solides les électrons de valence déterminent les propriétés chimiques et les électrons du cœur sont localisés autour des sites du réseau, et ils sont indépendants de l'environnement. On utilise une base d'ondes planes. La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [41], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater.

### II.6.1. La méthode des ondes planes augmentées APW

La méthode APW trouve son origine dans les travaux de Slater [42]. Son principe consiste à séparer l'espace en deux régions pour décrire : une région interne (près de noyau) appelée Muffin-Tin (MT) et région interstitielle (Figure II.2). Les ondes planes sont augmentées par les



harmoniques sphériques pour décrire dans tout l'espace le potentiel cristallin ainsi que les fonctions d'ondes. Plus précisément, on utilise dans la première région (une sphère de rayon  $R_{MT}$  centrée sur le noyau de chaque atome, communément appelée 'sphère muffin-tin') une combinaison d'orbitales de fonctions d'ondes harmoniques sphériques et dans de la deuxième région (l'espace complémentaire à l'extérieur des sphères) on utilise une base d'ondes planes.



**Figure II.2:** Représentation cellule unité comprend Sphères MT et Région Interstitielle

La base de fonctions est définie comme suit

$$\psi_{\vec{K}}^{\vec{K}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{K}+\vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{K}+\vec{K}} U_l^{\alpha}(\vec{r}, E) Y_{lm}(\hat{r}) & \vec{r} \in S \end{cases} \quad (\text{II.40})$$

$\Omega$  Volume de la cellule unitaire

$Y_{lm}(\hat{r})$  Harmoniques sphériques

$A_{lm}^{\alpha, \vec{K}+\vec{K}}$  Coefficients du développement

$U_l^{\alpha}$  Solutions de la partie radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.41})$$

$V(r)$  Représente le potentiel Muffin-Tin

$E_l$  L'énergie de linéarisation

Dans cette méthode, Slater montre que les ondes planes sont solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. [43]

Pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les  $A_{lm}$  ont été définis en termes des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans la région interstitielle.

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R_{mt})} \sum_G C_G J_l(|K + G|R_{MT}) Y_{ml}(K + G) \quad (\text{II.42})$$

$R_{MT}$  Est le rayon de la sphère, et l'origine est prise au centre de la sphère.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_{mt})$ . En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_l(R_{mt})$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

## II.6.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Linearized Augmented Plane Waves ou LAPW)

La méthode LAPW (Linearized Augmented plane Wave), développée par Andersen, est une modification par rapport à la méthode APW de la fonction de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT) pour assurer la continuité à la surface de la sphère atomique (pour une  $E_l$  énergie fixée). L'idée de base est d'ajouter un supplément de liberté variationnel à la base à l'intérieur des sphères muffin-tins. Cela se fait en utilisant la dérivée par rapport à l'énergie [44-45]. Ainsi,  $u_l$  Peut être développé dans une série de Taylor autour  $E_l$

$$u_l(r, E) = u_l(r, E_l) + (E - E_l) \dot{u}_l(r, E_l) + O(E - E_l)^2 \quad (\text{II.43})$$

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

$$\dot{u}_l(r, E_l) = \left. \frac{\partial u_l(r, E_l)}{\partial E_l} \right|_{E_l=E_0} \quad (\text{II.44})$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\dot{u}_l(r, E_0)}$

Les fonctions de base sont alors données par :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & \vec{r} \in S \end{cases} \quad (\text{II.45})$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[ r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[ \varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\varepsilon, r) \quad (\text{II.46})$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

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

### II.6.3. La méthode APW+lo

La méthode APW+lo, méthode des Ondes Planes Augmentées + Orbitales Locales (Augmented Plane Wave + Local Orbitals, APW+lo), est une base indépendante de l'énergie. La taille de cette base est la même que celle de la méthode APW, et le calcul converge rapidement. Cette nouvelle base contient deux types de fonctions d'ondes, Le premier étant les ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergie  $E_l$  fixées. [46]

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E_l) Y_{lm}(r) & \vec{r} \in S \end{cases} \quad (\text{II.48})$$

Le deuxième type est formée par des orbitales locales

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in I \\ \left( A_{lm}^{lo} U_l(r, E_l) + B_{lm}^{lo} \dot{U}_l(r, E_l) \right) Y_{lm}(r) & \vec{r} \in S \end{cases} \quad (\text{II.49})$$

Les deux coefficients sont déterminés par normalisation en considérant que l'orbitale locale ait une valeur zéro en bord de sphère muffin tin (mais sa dérivée est non nulle).

### II.6.4. Principe de la méthode FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées "Full Potentiel Linearized Augmented Plane Waves" (FP LAPW, (1993)) est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham dans deux régions arbitrairement définies dans la maille élémentaire. Les fonctions radiales à l'intérieur de la sphère MT et continu avec les ondes planes de l'extérieur. [47] La base LAPW et la base APW+lo sont utilisées en fonction de la nature des états électroniques du système étudiés.

Le potentiel est développé en harmoniques et en séries de Fourier selon la région

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_K U_K e^{iK\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} U_{lm} Y_{lm}(\vec{r}) & \vec{r} \in S \end{cases} \quad (\text{II.50})$$

L'introduction d'un potentiel de ce type donne à la méthode FP-LAPW la caractéristique « full potentiel » car elle prend en compte la dépendance angulaire dans tout l'espace.

Maintenant que nous exposé le formalisme mathématique de la DFT ainsi que la méthode FP-LAPW, nous allons présenter dans le paragraphe suivant le programme Wien2k qui reprend point pour point ce développement mathématique.

## II.7. Le code Wien2k

Le code Wien2k est un programme informatique écrit en Fortran permettant d'effectuer des calculs quantiques sur les solides périodiques. Il a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par le groupe Blaha P., Schwarz K., Sorintin P. et Trickey S. B. dans *Comput. Phys. Commun.* [39]

Le package Wien2k permet d'effectuer des calculs de structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la DFT introduite par Kohn-Sham et utilisant la méthode FP-LAPW vue précédemment. Actuellement, on compte près de 3000 groupes d'utilisateurs et environ 12 000 citations sur Google scholar. [39]

Depuis son introduction, une multitude de versions ont été développées en commençant par le code WIEN93 puis le WIEN95 ensuite le WIEN97, et tout récemment le code WIEN2k (le 2k pour dire 2000). Cette évolution a permis une amélioration croissante et significative, notamment en termes de rapidité, d'universalité, de convivialité et de nouvelles fonctionnalités. L'installation du code s'effectue seulement dans le système d'exploitation Unix et il s'exécute en utilisant n'importe quel navigateur Web.

### II.7.1.Applications

Parmi les propriétés physico-chimiques des matériaux que le code Wien2k est capable d'effectuer, on peut citer [48] :

- La structure des bandes d'énergies.
- Les Densités d'états électroniques et les densités de spin.
- Énergie totale, les forces, les géométries d'équilibre, ... etc.
- Gradients du champ électrique, déplacements d'isomères, les champs hyperfins.

- La polarisation de spin (structures Ferro- ou antiferromagnétiques), couplage spin-orbite.
- Spectres d'émission et d'absorption des rayons X, spectres de perte d'énergie des électrons.
- Les Propriétés optiques.
- Surface de Fermi.

## **II.7.2. Les principales étapes du déroulement du code Wien2k**

L'utilisation de ce code peut être amorcée en suivant généralement les principales étapes suivantes :

### **II.7.2.A. Génération de la structure**

C'est la définition de la structure étudiée ou bien par l'importation de fichier \*.cif ou bien par l'introduction directe des paramètres comme le groupe d'espace du matériau choisi, le paramètre du réseau, les coordonnées des atomes, la sélection de  $R_{MT}$  "d'atomes convenablement ajustés dans la structure cellulaire unitaire.

### **II.7.2.B. L'initialisation**

Globalement, c'est la génération des entrées guidées et semi-automatiques au code. En plus de ça, on doit introduire certains paramètres relatifs la méthode DFT-FP-LAPW, tels que : Sélection des k-points générés dans la première zone de Brillouin irréductible et l'énergie de séparation minimale requise pour stabiliser la structure de la cellulaire unitaire.

### **II.7.2.C. Calculs SCF**

Nous connaissons maintenant comment calculer l'hamiltonien du système, cependant nous ne savons toujours pas quelle est la fonction d'onde qui correspond au minimum d'énergie. Pour la trouver, nous utilisons une méthode itérative dite "méthode du champ auto-cohérent". Au cours du cycle de calcul, nous devons choisir les paramètres en fonction de la nature des matériaux choisis. Par exemple, pour un matériau non magnétique, il n'est pas nécessaire de choisir l'option polarisée par rotation. Dans le cas où le matériau est magnétique, les étapes suivantes doivent nécessairement être considérées.

- Spin-polarisation
- Couplage Spin-orbite (système électronique fortement localisé)
- Choix de la matrice diagonale dans les systèmes fortement corrélés
- Limite de convergence sur l'énergie et la charge des électrons.

### II.7.2.D. Calcul des propriétés physiques

Une fois le cycle SCF complété, c'est-à-dire l'énergie totale du système à l'équilibre est calculée ainsi que le volume correspondant, on peut envisager l'étude des propriétés qu'on souhaite obtenir. Parmi eux, la structure électronique, les densités d'états, la réponse optique, etc. Certains paquets supplémentaires sont également disponibles afin d'analyser le comportement élastique et thermique des matériaux dans une large plage de pression et de température.

A présent, nous allons expliquer brièvement certains programmes qui sont implémentés dans les différentes étapes qu'on vient de décrire.

### II.7.3. Les principaux programmes rencontrés dans le code Wien2k

On peut distinguer deux parties : la partie initialisation et la partie concernant le cycle SCF. Parmi les principaux programmes qui s'exécutent durant la partie initialisation on trouve :

#### ➤ NN (nearest neighbor distances - distances les plus proches)

Ce programme utilise le fichier *case.Struct* dans lequel sont spécifiées les positions atomiques dans la cellule unitaire. Il calcule les distances proches voisins de tous les atomes et vérifie que les sphères atomiques correspondantes (rayons) ne se chevauchent pas. Si un chevauchement se produit, un message d'erreur s'affiche à l'écran. De plus, les distances les plus proches voisins jusqu'à « f » fois la distance du plus proche voisin (f doit être spécifiée de manière interactive) sont écrites dans un fichier de sortie nommé *case.Outputnn*. Pour les valeurs « f » négatives, seules les distances des atomes non-équivalents sont imprimées, mais les équivalents ne sont pas répertoriés à nouveau. En option, on peut aussi spécifier un paramètre "*dlimit*", qui aide nn à trouver des atomes équivalents dans le cas de données structurelles "*inexactes*".

#### Exécution

Le programme nn est exécuté en utilisant la commande :

*nn nn.def or x nn*

#### ➤ SGROUP

Ce programme utilise les informations de *case.Struct* (constantes de réseau, positions atomiques) et détermine le groupe d'espace ainsi que tous les groupes de points de sites non équivalents. Il utilise les charges nucléaires Z ou le "*label*" à la 3ème place du nom atomique (*Si1*, *Si2*) pour distinguer différents atomes de façon unique. Il est capable de trouver des cellules

unitaires les plus petites possibles, de décaler l'origine de la cellule et peut même produire un nouveau groupe de structure.

### Exécution

Le groupe de programme est exécuté en utilisant la commande :

*sgroup -wi case.struct [-wo case.struct sgroup] case. Outputsgen or x sgroup*

#### ➤ SYMMETRY

Ce programme utilise les informations de *case.struct* (type de motif, positions atomiques). Si *NSYM* a été mis à zéro, il génère les opérations de symétrie du groupe d'espace et les écrit dans *case.structst* pour compléter ce fichier. Sinon (*NSYM* > 0) il compare les opérations de symétrie générées avec celles déjà présentes. Si elles ne sont pas en accord, un avertissement est donné dans la sortie. De plus, le groupe de points de chaque site atomique est déterminé ainsi que les opérations de symétrie respectives et les valeurs *LM* de la représentation des harmoniques de réseau sont imprimées. Cette dernière information est écrite dans *case.in2.sy*, tandis que la matrice de rotation locale, les valeurs *IATNR* positives ou négatives et les paramètres *ISPLIT* appropriés sont écrits dans *case.structst*.

### Exécution

La symétrie du programme est exécutée en utilisant la commande :

*symmetry symmetry.def or x symmetry*

#### ➤ LSTART (atomic LSDA program)

En interne, le programme utilise des unités atomiques Hartree, mais toutes les sorties ont été converties en unités *Rydberg*. Le *Lstart* génère des densités atomiques qui sont utilisées par *dstart* pour générer une densité de départ pour un calcul *scf* et tous les fichiers d'entrées pour l'exécution du cycle *scf*: *in0*, *in1*, *in2*, *inc* et *inm* (en fonction des valeurs propres atomiques). En outre, il crée des potentiels atomiques (qui sont tronqués à leurs rayons atomiques correspondants et pourraient être utilisés pour exécuter *LAPWI*) et des densités de valence atomique facultatives, qui peuvent être utilisées dans *LAPW5* pour un tracé de densité de différence. Les énergies totales atomiques sont également imprimées, mais elles ne peuvent être utilisées que pour les calculs d'énergie cohésive d'éléments légers. Déjà pour les éléments de deuxième ligne, le traitement différent des effets relativistes dans *Lstart* et Lawson donne des données incohérentes et on doit calculer l'énergie atomique totale de façon cohérente par une approche super cellulaire via un calcul de bande passante (Mettre un seul atome dans une unité de type fcc suffisamment grande).

### Exécution

Le programme *lstart* est exécuté en utilisant la commande :

```
lstart lstart.def or x lstart [-sigma]
```

➤ **KGEN (generates k mesh)**

Ce programme génère le *k-mesh* dans le coin irréductible de la zone de Brillouin (IBZ) sur une grille de points spéciale, *kgen* a besoin comme entrée interactive du nombre total de *k-points* dans la zone de Brillouin. Si ce paramètre est défini sur zéro, on doit spécifier les divisions des vecteurs de cellules unitaires réciproques (3 nombres, on doit veiller à ne pas "casser" la symétrie et à les choisir correctement en fonction de la longueur inverse de la réciproque. Si la symétrie d'inversion n'est pas présente, elle sera ajoutée automatiquement sauf si on avait spécifié l'interrupteur "-so" (pour les cas magnétiques avec couplage spin-orbite). Le *k-mesh* est alors créé avec cette symétrie supplémentaire. Si la symétrie le permet, elle demande en outre si le maillage *k* doit être déplacé ou non des directions de symétrie élevées. Le fichier *case.Klist* est utilisé dans *LAPW1* et *case.Kgen* est utilisé dans *tetra* et *LAPW2*, si le commutateur EF est réglé sur *TETRA*.

### Exécution

Le programme *kgen* est exécuté en utilisant la commande :

```
kgen kgen.def or x kgen [-so -fbz -hf]
```

➤ **DSTART (superposition of atomic densities)**

Ce programme génère une densité de charge cristalline initiale *case.clmsum* par une superposition de densités atomiques (*case.rsp*) générées avec *lstart*. Les informations sur les valeurs *LM* de la représentation harmonique du réseau et le nombre de coefficients de Fourier de la densité de charge interstitielle sont tirées de *case.in1* et *case.in2*. Vous pouvez également spécifier une valeur *LUSE* plus grande dans *case.in0* (*LUSE* = 7 par défaut) pour l'intégration angulaire. Dans le cas d'un calcul polarisé en spin, il doit également être utilisé pour la densité de charge de spin-up *case.clmup* et spin-down densité de charge *case.clmdn*.

### Exécution

Le programme *dstart* est exécuté moyennant la commande :

```
dstart dstart.def or x dstart [-up/dn -c -fft -super -lcore -p]
```



### **II.7.4. Programmes pour exécuter un cycle SCF**

Une fois la partie initialisation est finie, le cycle SCF débute par l'utilisation des programmes suivants :

**Le programme LAPW0 (POTENTIEL)** génère le potentiel à partir de la densité.

**Le programme LAPW1 (BANDS)** : calcule les bandes de valence (valeurs propres et vecteurs propres).

**Le programme LAPW2 (RHO)** : calcule les densités de valence à partir de vecteurs propres.

**Le programme LCORE** : calcule les états et les densités de base.

**Le programme MIXER** : lie (mélange) les densités d'entrée et de sortie.

En résumé, on donne ci-dessous le schéma représentatif des différentes étapes qu'on vient de décrire.



Une fois le cycle SCF achevé, c'est-à-dire que l'énergie du système est calculée ainsi que les paramètres structuraux, on peut utiliser ces paramètres pour le calcul des propriétés physiques de notre matériaux. Ceci est possible en utilisant les programmes suivants :

### **II.7.5. Le programme**

**Le programme TETRA** calcule la densité d'état DOS et LDOS (densité d'états locale).

**Le programme SPAGHETTI** calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

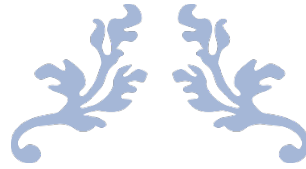
**Le programme OPTIC** calcule les propriétés optiques.

**Le programme XSPEC** calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

Maintenant que nous avons expliqué l'outil primordial pour la résolution numérique de l'équation de Schrödinger pour un solide cristallin, nous allons appliquer cette méthode et ce code wien2k pour l'étude de notre matériau, c'est ce que nous allons voir dans le chapitre suivant.

## **II.8. Conclusion**

Dans ce chapitre, Nous avons montré que l'équation de Schrödinger générale c'est à-dire sous sa forme initiale et sans aucune simplification demeure difficile à résoudre lorsqu'il s'agit d'un cristal (problème à N corps en interaction). Nous avons également montré que les approximations de Born-Oppenheimer et celle de Hartree-Fock ne suffissent pas non plus pour résoudre ce problème. En revanche, la DFT et dans le cadre de la méthode FP-LAPW semble apporté des réponses satisfaisantes au problème de N corp. Les approximations LDA et GGA employée dans le cadre de la DFT sont bien nécessaire pour compléter cette dernière. En fin nous avons vu qu'il existe bien un code informatique appelé Wien2k qui reprend point pour point tout ce formalisme mathématique et il est prêt à être appliqué à l'étude des matériaux.



---

# RESULTATS & DISCUSSIONS

---



*« Vous ne pouvez pas espérer construire un monde meilleur sans améliorer les individus »*

**Marie Curie**

### III.1. Introduction

Jusqu'à présent, nous avons appris que la théorie de la DFT dans le cadre de la méthode FP-LAPW est un outil bien approprié pour la détermination des propriétés physiques des matériaux cristallins. Dans notre cas ça être le matériau binaire KO.

Dans les conditions ambiantes, ce composé se cristallisé dans la structure NaCl (rock-salt) avec un groupe spatial (Fm3m). En fonction de ces données, nous allons débiter ce chapitre par une partie optimisation des paramètres numériques relatifs à la méthode de calcul. Ces paramètres sont l'énergie de coupure et qui est contrôlée par le paramètre  $R_{MT} \times K_{MAX}$  et le maillage dans la zone de Brillouin contrôlé par le paramètre k-point. En fonction de paramètres optimisés, nous entamerons l'étude de la stabilité du notre matériaux en fonction des phases magnétique et non magnétique. Nous poursuivons, dans la phase où notre matériau serait stable, notre étude par l'examen des propriétés électroniques et magnétiques de ce composé, mais commençons d'abord par sa structure cristalline.

### III.2. La structure du type chlorure de sodium (rock-salt) ou NaCl

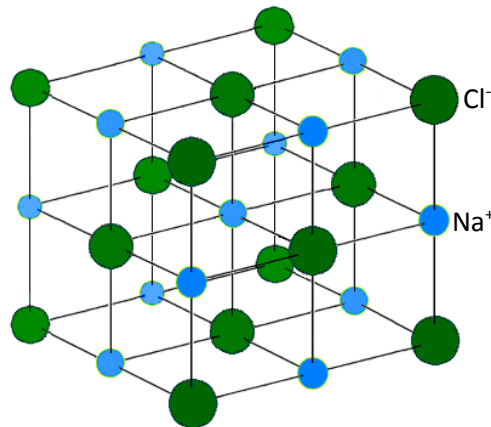
La structure du chlorure de sodium NaCl, est illustrée par le **Figure III.1**. Le réseau de Bravais (la maille) est cubique à faces centrées, la base comporte un atome de Na et un atome de Cl séparés par une demi-diagonale du cube. On retrouve quatre fois cette base dans chaque cube élémentaire, les atomes ayant les positions [49] :

$$\text{Na} : \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) ; \left(0, 0, \frac{1}{2}\right) ; \left(0, \frac{1}{2}, 0\right) ; \left(\frac{1}{2}, 0, 0\right).$$

$$\text{Cl} : (0, 0, 0) ; \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) ; \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right) ; \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right).$$

On peut également définir cette structure autrement, en effet, si  $x$  représente le rapport entre rayon du cation au rayon de l'anion ( $x = r^+ / r^-$ ), un solide ionique de type AB présente une maille cubique faces centrées de type NaCl si  $0,41 < x < 0,73$ .

A titre d'exemples, on donne quelques composés qui ont une structure de type NaCl, KBr, AgCl, AgBr, HgO, CaO, FeO, NiO et SnAs.



**Figure III.1 :** Nous pouvons construire la structure du cristal de chlorure de sodium en plaçant les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  alternativement sur les nœuds d'un réseau cubique simple. Dans ce cristal, chaque ion est entouré de six ions de signe opposé. Le réseau spatial est CFC et la base comprend un ion  $\text{Cl}^-$  en 000 et un ion  $\text{Na}^+$  en  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ . La figure montre une maille cubique conventionnelle. Le diamètre des ions a été réduit par rapport à la maille afin de montrer plus clairement l'arrangement des ions dans l'espace.

#### ➤ Stœchiométrie de la maille

- Dans cette maille, il y a 12 ions sodium (ceux de arêtes) apportant une contribution  $\frac{1}{4}$  à la maille et 1 ion sodium (celui du centre) apportant une contribution de 1 :  $12 \cdot \frac{1}{4} + 1 = 4$ .
- Il y a 8 ions chlorures (ceux des sommets) qui contribuent pour  $\frac{1}{8}$  dans la maille et 6 ions chlorures (ceux des faces) qui contribuent pour  $\frac{1}{2}$  :  $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$ .
- On retombe bien sur une stœchiométrie 1 : 1.

#### ➤ Indices de coordination

Chaque ion sodium est entouré de 6 ions chlorure, et chaque chlorure est entouré de 6 ions sodium. Il s'agit d'une coordination octaédrique 6-6.

### III.3. Paramètres de calcul

Pour nos calculs, nous précisons les données suivantes : le composé KO possède la structure NaCl avec le groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ , et dont les positions atomiques sont (0,0,0) et  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  pour les atomes du potassium K et d'oxygène O respectivement (**Figure III.2**).

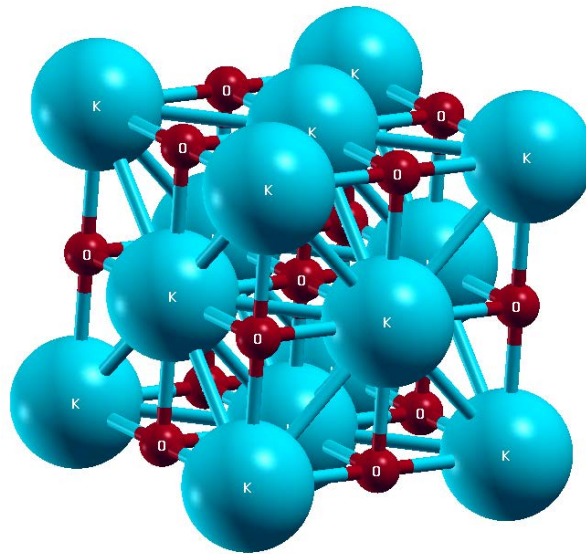


Figure III.2 : structure cristalline de KO.

Les rayons de la sphère "muffin-tin" ( $R_{MT}$ ) sont choisis automatiquement par le code Wien2k à partir de la configuration atomique proposée ; pour l'atome K il est égale 2.4 u.a et pour l'atome O il est égale à 2 u.a. Cette structure possède un seul paramètre de réseau  $a = 5.5593 \text{ \AA}$ .

Les configurations électroniques des éléments présents sont :

K:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

O:  $1s^2 2s^2 2p^4$

### III.4. Simulation numérique

Les résultats que nous avons obtenus sont réalisés en utilisant le code Wien2k dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité, implémenté dans la méthode FP-LAPW. Concernant le potentiel d'échange et corrélation, nous avons choisi l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) paramétrisée par Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE). Pour débiter la simulation, nous commençons par l'étape d'initialisation (détaillée antérieurement) qui consiste en une série de programmes générant des fichiers d'entrées dans le but de définir une densité de départ pour la détermination du potentiel, et permettre ainsi la résolution de l'équation de Schrödinger. Ensuite, ce cycle (opération) est répété jusqu'à ce que les résultats se stabilisent, c'est ce qu'on appelle la convergence et c'est ce que va voir dans le paragraphe suivant.

### III.5. Tests de convergence

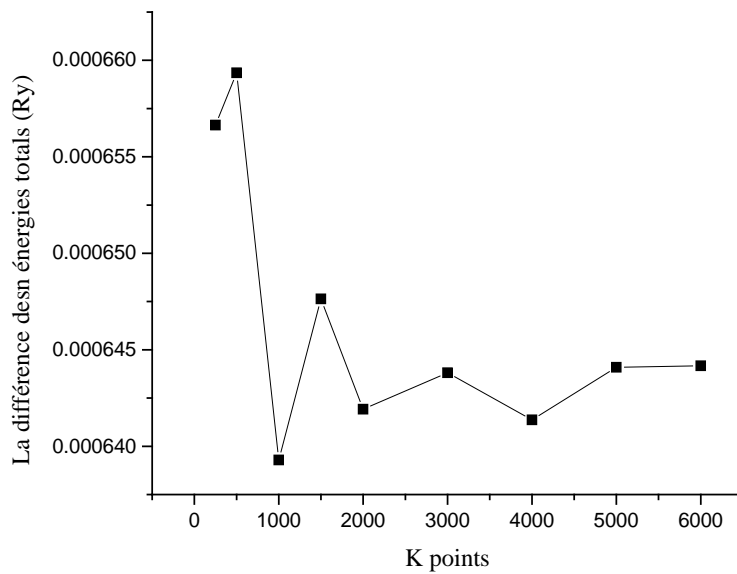
Dans toute étude numérique, il est recommandé d'optimiser les paramètres numériques utilisés lors de la simulation afin d'éviter des calculs longs et coûteux, Dans notre cas, il existe deux paramètres à ajuster :

- La taille de la base qui exprime le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement en série de Fourier, et qui dépend de ce qu'on appelle l'énergie de coupure. Cette base est gouvernée par le paramètre (utilisé dans le code Wien2k) :  $R_{MT} \times K_{MAX}$  ( $R_{MT}$  est le rayon minimum des sphères muffin-tin et  $K_{MAX}$  le vecteur d'onde de coupure dans l'espace réciproque).
- L'échantillonnage dans la zone de Brillouin donné par le nombre de points  $K$ . Dans la littérature, le teste de convergence est réalisée par l'étude de l'énergie total en fonction des deux paramètres à ajuster. Cependant beaucoup de travaux scientifiques [50] montrent que les propriétés physiques dépendent de l'évolution de la variation de l'énergie en fonction des paramètres en question. Pour réaliser ceci, nous avons calculé dans un premier temps la différence d'énergie totale pour deux volumes différents (0% et 5%), en faisant varier  $R_{MT} \times K_{MAX}$  de 5 à 9 avec un pas de 0.5 et tout ceci pour une valeur fixe de  $K$  points égale à 1000.

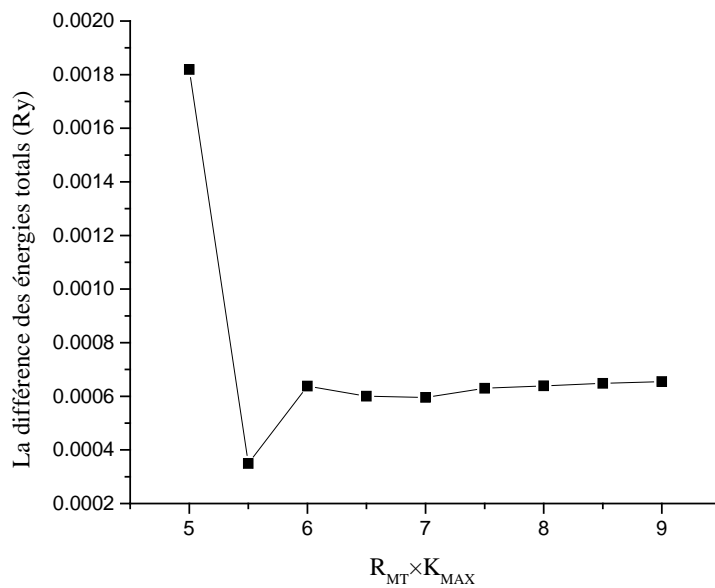
Dans la seconde étape, nous avons fixé le  $R_{MT} \times K_{MAX}$  à la valeur optimale obtenue (8) et nous avons fait varier le nombre de points  $K$  dans l'intervalle [250, 6000]. Les résultats de cette étude sont reportés dans **les figures III.3 et III.4**.

En examinant attentivement ces courbes, nous pouvons retenir que les valeurs optimales obtenues pour le  $R_{MT} \times K_{MAX}$  et le nombre  $K$  points sont égaux aux valeurs 8 et 5000 respectivement. Ce sont ces deux valeurs qui vont être utilisées dans nos calculs ultérieurement.





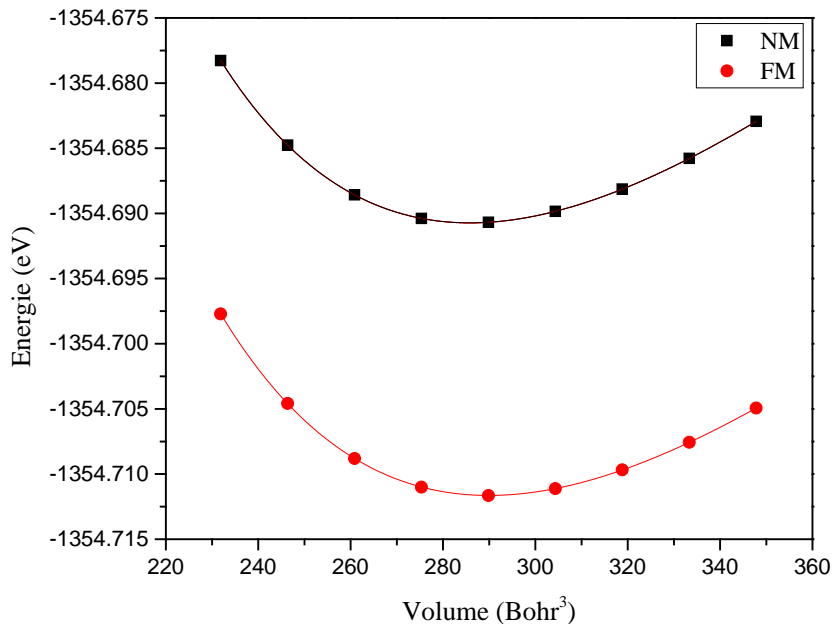
**Figure III.3 :** Convergence de la différence d'énergie en fonction des nombres de point K.



**Figure III.4 :** Convergence de la différence d'énergie en fonction des  $R_{MT} \times K_{MAX}$ .

### III.6. Propriétés structurales

Le calcul des propriétés structurales suit une procédure bien déterminée en commençant par l'initialisation. Celle-ci débute par la création d'un fichier appelé case.struct, tel que case est le nom de ce fichier choisi par notre soin. Ce fichier contient toutes les informations concernant notre matériau KO, comme le paramètre du réseau, le groupe de symétrie, les positions atomiques ainsi que le rayon muffin-tin de chaque atome. Le code Wien2k fait appel aux sous programmes : NN, SGROUP, SYMMETRY, LSTART, KGEN, DSTART. Afin d'examiner les distances proches voisins, la symétrie, le chevauchement des atomes et finalement l'énergie de séparation entre les états du cœur et les états de valence [39]. Si l'étape d'initialisation est terminée sans que des erreurs soient constatées, alors on passe à l'étape d'optimisation de l'énergie en fonction du volume. L'optimisation est effectuée pour différents paramètres de réseaux « a » (différent de volume) au voisinage du paramètre initial (donné précédemment) afin de déterminer les propriétés d'équilibre à l'état fondamental. Cette démarche est réalisée dans les deux cas : ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) (**Figure III.5**).



**Figure III.5** : L'énergie totale en fonction du volume du KO pour la phase non magnétique et la phase ferromagnétique.

Les résultats obtenus sont interpolés par l'équation d'état empirique de Birch-Murnaghan [51], cette équation est donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right]^{\frac{2}{3}} \right\}$$

Les paramètres de cette équation fournissent le volume ( $V_0$ ) à l'équilibre statique, ( $E_0$ ) l'énergie totale par unité de cellule, ( $B_0$ ) est le module de compressibilité à l'équilibre et ( $B'_0$ ) la première dérivée de ( $B_0$ ) par rapport à la pression.

Le module de compression  $B_0$  est déterminé par la relation suivante :

$$B_0 = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{P=0}$$

$B'_0$ : la dérivée du module de compressibilité :

$$B'_0 = \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0}$$

L'équation de Birch-Murnaghan donne un bon fit de l'énergie en fonction du volume de la maille primitive. Pour chacune des courbes réalisées à la phase ferromagnétique FM et à la phase non magnétique NM, nous remarquons que l'énergie présente un minimum pour un volume donnée c'est-à-dire un paramètre de maille donné. Ce dernier correspond au paramètre de maille optimisé. On déduit également le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression à l'équilibre.

Sur le **tableau III.1** nous reportons les valeurs optimisées en question.

KO	Ferromagnétique	Non magnétique
$a_0$ (Å)	5.5598	5.5334
$E_0$ (Ry)	-1354.71164	-1354.690726
$B_0$ (GPa)	23.6532	24.4656
$B'_0$	4.3671	4.5265

**Tableau III.1** : paramètre du réseau  $a_0$ , l'énergie totale minimale  $E_0$  à l'équilibre et module de compression  $B_0$  sa dérivée  $B'_0$ .

L'examen des résultats exposés sur **les figures III.5** et **le tableau III.1** montrent que notre matériau étudié KO est plus stable dans la phase ferromagnétique que dans la phase non magnétique. Donc on peut dire que le KO est un matériau ferromagnétique. Dans ce qui suit, nous allons poursuivre l'étude des propriétés électroniques et magnétiques seulement dans la phase ferromagnétique.

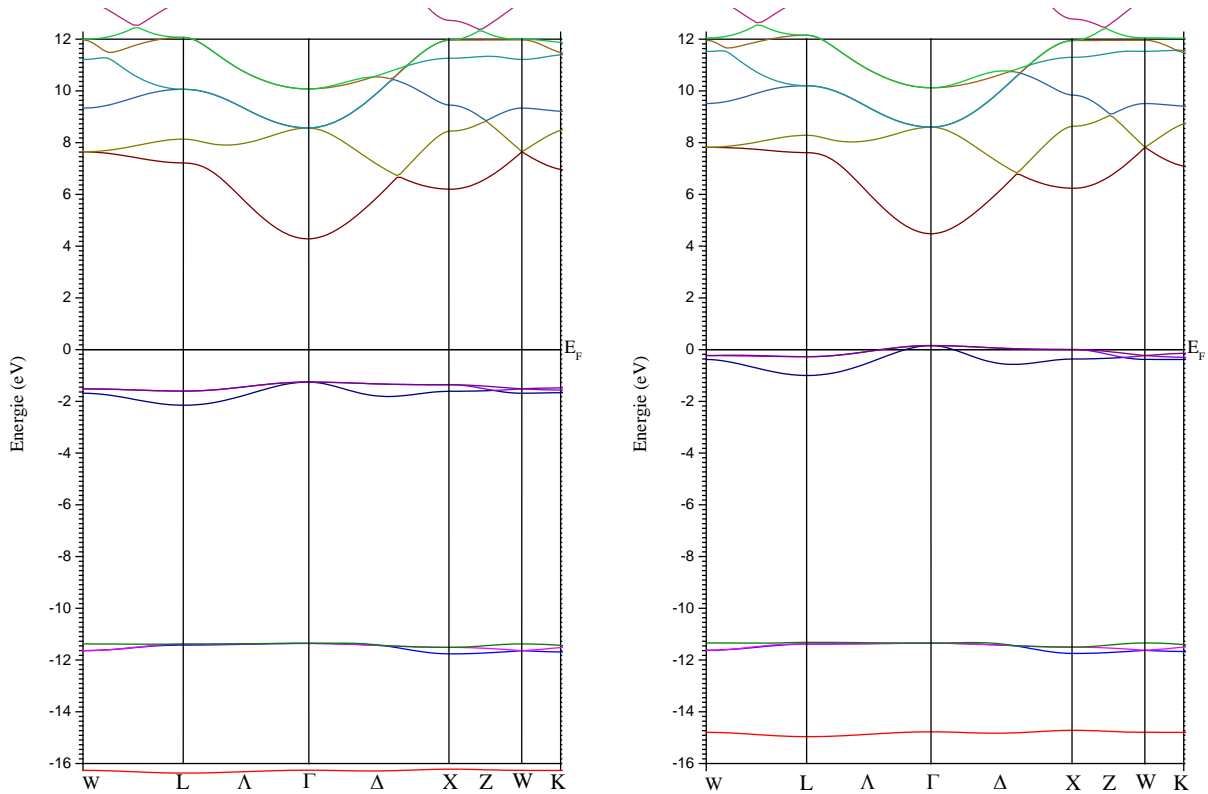
### **III.7. Propriétés Electroniques**

La première partie de notre travail (optimisation) nous a permis de calculer avec plus de précision les paramètres structuraux de notre matériau. Nous allons donc utiliser ces paramètres pour en explorer les propriétés électroniques. Ces propriétés conduisent à une connaissance des propriétés physico-chimiques du matériau, telle que la nature des liaisons chimiques qui se forment entre les différents éléments en question d'une part et d'autre part maîtriser les mécanismes présents dans le transport électronique ainsi que le transfert de charge. Cette étude va être divisée en deux parties, la première est consacrée à l'étude de la structure de bande. Quant à la deuxième, elle est dédiée à la densité d'états électronique.

- **Structures de bande**

Les courbes de structure de bande représentent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Par conséquent, ces courbes sont une présentation dans l'espace réciproque. Généralement, on peut distinguer sur le spectre de ces courbes trois régions différentes, appelée bande de valence, bande de conduction ainsi que la bande qui les sépare et qu'on la nomme bande interdite ou le gap. Du moment que notre composé est plus stable dans la phase ferromagnétique, nous allons présenter des courbes pour les spin-up et d'autre pour les spin-down.

Sur **le figure III.6** nous présentons les structures de bande d'énergies pour les spins up et down respectivement pour le composé KO dans la structure NaCl (rocksalt).

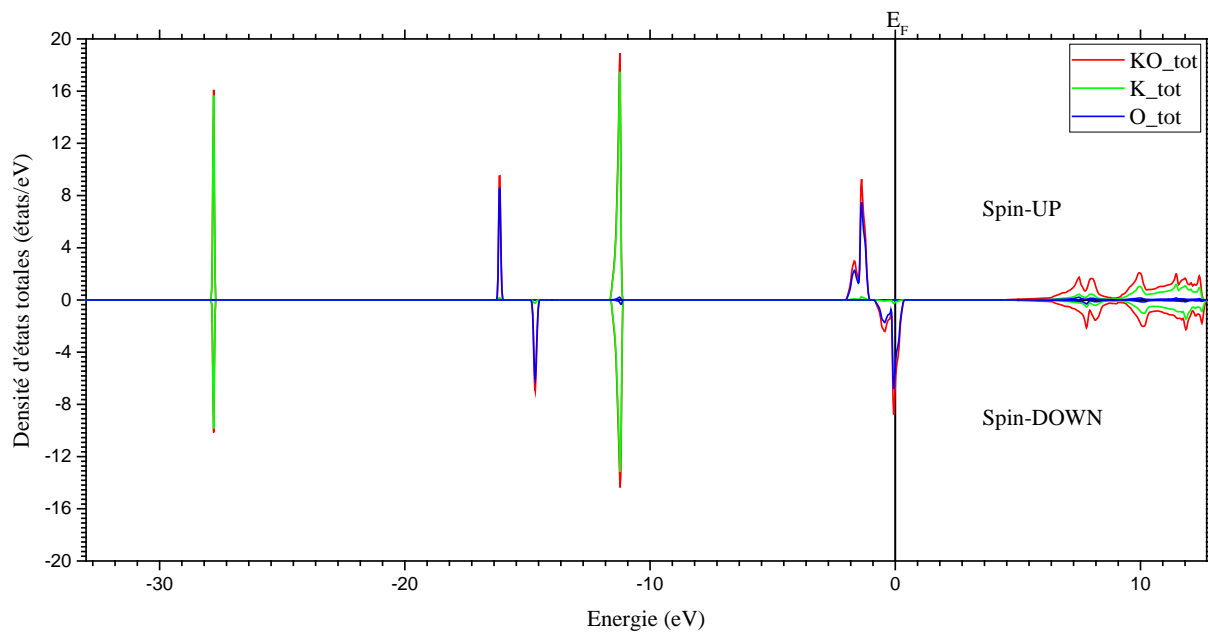


**Figure III.6 :** structure de bande du KO. Les spin-up à gauche et spin-down à droite.

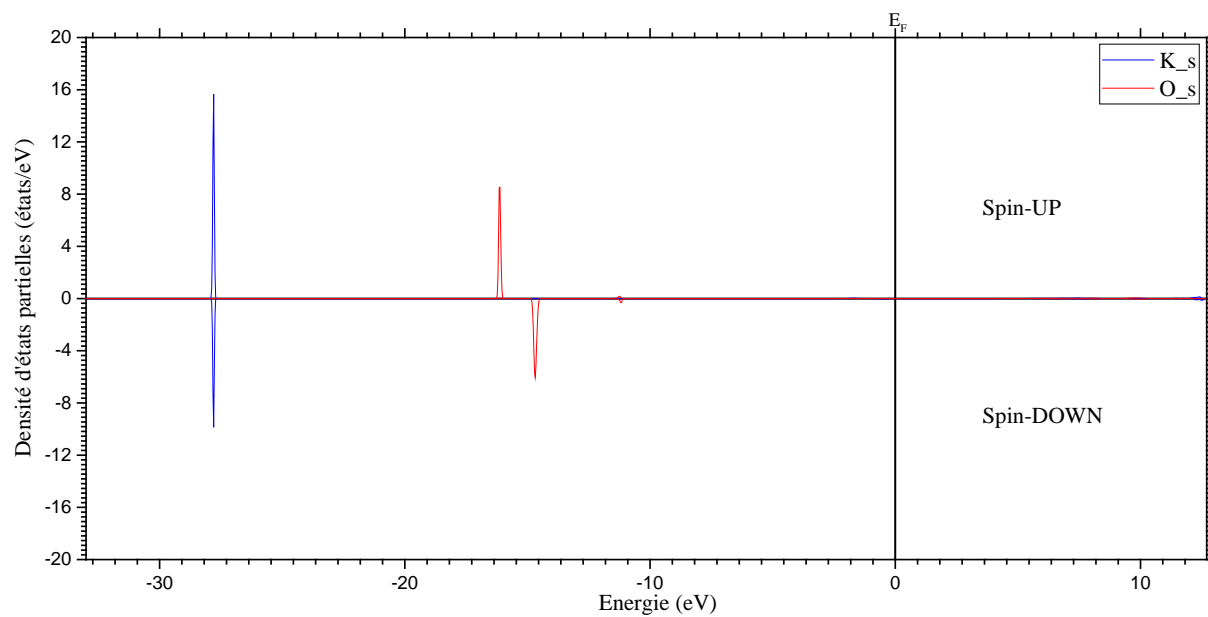
Sur cette figure nous remarquons que les porteurs spin-up présentent un comportement semi-conducteur à grand gap direct dans la direction de haute symétrie  $\Gamma$  estimé à 5.4eV. Par contre, les porteurs spin-down présente un comportement métallique ce qui donne à notre matériau le comportement demi-métallique. Nous allons examiner maintenant la densité d'états (DOS) et si elle va refléter ce comportement.

- **La densité d'états (DOS)**

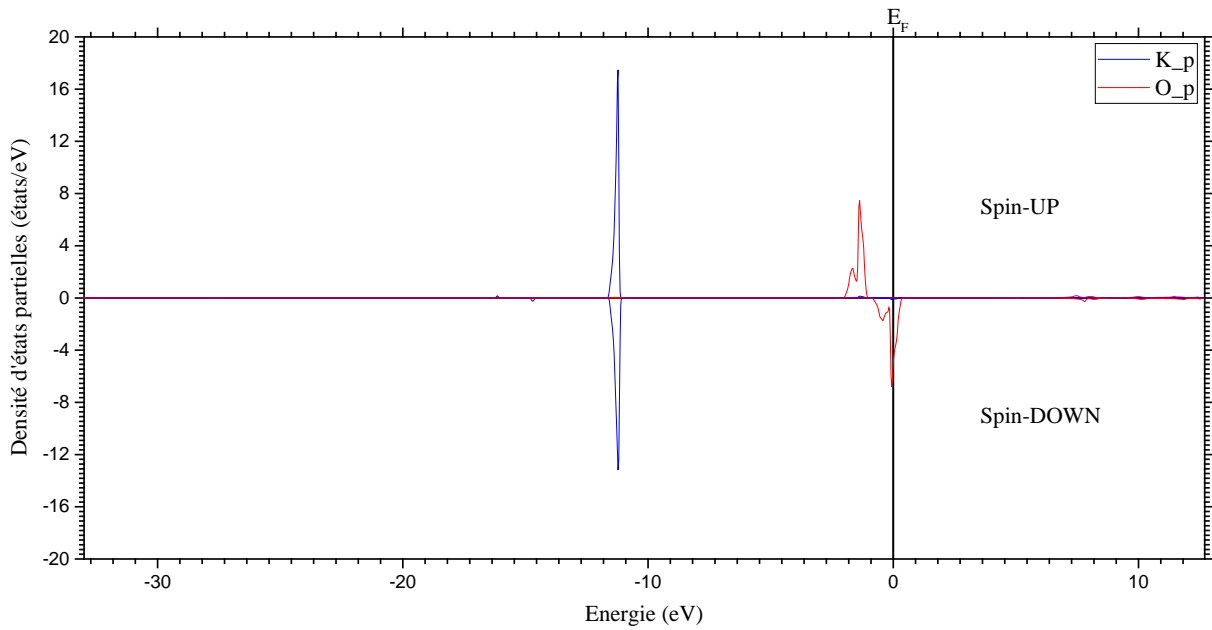
Dans cette partie, nous allons présenter les courbes représentant la densité d'état totale (TDOS) ainsi que les densités d'états partielles (PDOS) relatives aux différents éléments constituant le composé, à savoir le potassium et l'oxygène. Cette dernière est utile pour personnaliser les contributions des orbitales de chaque atome participant. Cette étude est illustrée, dans l'intervalle des énergies [-35, 13] eV et elle sera reportée sur **les figures III.7, III.8 et III.9.**



**Figure III.7 :** Densité d'Etats Totales (TDOS) du KO.



**Figure III.8 :** Densité d'Etats Partielles (PDOS) des états s.



**Figure III.9 :** la densité d'états partielles (PDOS) des états p.

A première vue, les figures montrent que le composé KO se comporte comme un matériau demi-métallique parce que les TDOS des spins-down présentent un caractère métallique alors que les spins-up présentent un caractère semi-conducteur, ce qui confirme bien nos prédictions antérieures.

L'expression de la polarisation  $P$  au niveau de Fermi est donnée par :

$$P = \frac{\eta \uparrow (E_F) - \eta \downarrow (E_F)}{\eta \uparrow (E_F) + \eta \downarrow (E_F)}$$

Le calcul de  $P$  montre une polarisation de 100% au niveau de Fermi, ce qui approuve bien le comportement demi métallique de notre matériau.

En outre, nous pouvons remarquer sur ces figures que nous pouvons distinguer plusieurs régions d'énergies pour lesquels les densités d'états varient de façon particulière. Sur le tableau ci-après, nous résumons ces variations pour les deux types de spin up et down et nous précisons la contribution de chaque orbitales (S ou P) d'élément (K ou O) dans la densité totale.

Spin	Intervalle (eV)	Contribution
Up	[-27.93, -27.71]	Forte contribution des états s de K
	[-16.25, -15.98]	Forte contribution des états s de O
	[-11.65, -11.11]	Forte contribution des états p de K
	[-2.05, -1.01]	Forte contribution des états p de O
	[4.36, 12.55]	Faible contribution de K
Down	[-27.90, -27.71]	Forte contribution des états s de K
	[-14.87, -14.48]	Forte contribution des états s de O
	[-11.63, -11.08]	Forte contribution des états p de K
	[-0.88, 0.39]	Forte contribution des états p de O
	[4.55, 12.66]	Faible contribution de K

**Tableau III.2 :** Contribution des orbitales « s » ou « p » des éléments K et O dans la densité totale du composé KO

Par ailleurs, sur **la figure III.7** on remarque qu'au niveau de Fermi, se produit un décalage (asymétrie) entre les états de spin-up et les spin-down. Ce qui signifie une différence dans le nombre de ces derniers et justement c'est cette différence qui donne naissance au magnétisme. C'est ce que nous étudions dans le paragraphe suivant.

### III.8. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques sont discutées dans ce chapitre, sont effectués à l'aide des approximations PBE-GGA. Les résultats obtenus (**tableau III.3**) montrent que, dans le réseau d'équilibre constante, le moment magnétique total est un nombre entier, égal à  $1\mu_B$  ( $\mu_B$  est le magnéton de Bohr). Pour le composé étudié (KO), l'atome O apporte la contribution principale pour le moment magnétique provient dans l'états p dans l'intervalle [-2.05, 0.39] et le moment magnétique de l'atome K est très petit.

Composé	Le moment magnétique ( $\mu_B$ )			
	K	O	Interstitial	Total
KO	0.01312	0.66809	0.31879	1

**Tableau III.3 :** Les moments magnétiques calculés (en magnéton de Bohr  $\mu_B$ ) des composés KO.



### **III.9. L'énergie de formation**

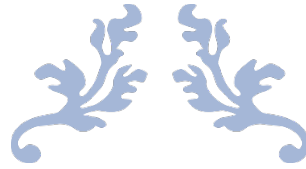
Afin de s'assurer que notre composé peut être fabriqué, nous avons calculé l'énergie de formation ( $\Delta X_{for}^{KO}$ ) de ce composé, l'énergie de formation montre la stabilité du composé. L'énergie de formation est définie comme la différence entre l'énergie totale et la somme des énergies atomiques totales des atomes constituant le composé. L'énergie de formation du composé peut être exprimée par la relation suivante :

$$\Delta X_{for}^{KO} = E_{total}^{KO} - (E_{atom}^K + E_{atom}^O) \quad (III.5)$$

La valeur calculée de l'énergie de formation est -1.165 eV. Ainsi, notre composé est susceptible d'être synthétisé expérimentalement en raison de l'énergie de formation négative.

### **III.10. Conclusion**

Le travail présenté dans ce mémoire a visé à établir une image plus claire de notre composé KO. À partir de présentons et discutons les résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales, propriétés électroniques, propriétés magnétiques, en appliquant pour cela la méthode ab initio FP-LAPW (basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité).



---

# CONCLUSION

# GENERALE

---



*« On ne peut rien apprendre aux gens. On peut seulement les aider à découvrir qu'ils possèdent déjà en eux tout ce qui est à apprendre. »*

Le but de mémoire concerne l'étude ab initio des propriétés structurales, électroniques, magnétique du composé binaire KO. Ce travail a été effectué en utilisant la méthode des Ondes Planes Linéairement Augmentées avec Potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le calcul a été effectué en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) intégré dans le code Wien2k pour le potentiel d'échange-corrélation.

Nous avons expliqué dans le premier chapitre quelques concepts qui concerne des études que nous ferons, comme le magnétisme, les demi-métaux et la spintronique.

La deuxième section de notre travail a été consacrée à la présentation des méthodes de calcul permettent le calcul des propriétés des matériaux. Où nous avons fait étudier l'équation de Schrödinger et les approximations utilisées pour la résoudre, la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses approximations LDA et GGA. Comme nous avons étudié la méthode FP-LAPW, et nous avons donné des informations concernant le code Wien2k

Dans la dernière partie nous avons étudié des propriétés structurales de composé KO, notre composés binaires cristallisent dans la structure rocksalt (NaCl), nous a permis de déterminer : paramètre du réseau «  $a_0$  », les modules de compressibilités  $B_0$  et leurs dérivées premières  $B'_0$  les résultats obtenus montrent que notre matériau est un matériau ferromagnétique.

Et nous avons également étudié les propriétés électroniques de notre composé en déterminant la structure de bande et la densité d'état électronique. Ceci nous a permis de dire que notre composé est un demi-métallique où la chaîne de spin-down est métallique tandis que la chaîne de spin-up est semi-conductrice.

Nous avons déterminé aussi les propriétés magnétiques avec un moment magnétique égal à  $1\mu_B$ . Et en fin nous avons calculé l'énergie de formation ( $\Delta X_{for}^{KO}$ ) de ce composé où il s'avère que notre composé peut être fabriqué .

*« Pour atteindre la vérité, il faut une fois dans la vie se défaire de toutes les opinions qu'on a reçues, et reconstruire de nouveau tout le système de ses connaissances »*

**René Descartes**

## **References Bibliographies**

- [1] A. Barthélemy, A. Fert, and F. Petroff. Giant magnetoresistance in magnetic multilayers. Handbook of Magnetic materials, 12 1 (1999).
- [2] Y. Evgeny, O. Tsymbal, N. Mryasov, and P. LeClair. Spin-dependent tunnelling in magnetic tunnel junctions. J. Phys. Condens. Matter, 15 R109 (2003).
- [3] S. Picozzi, A. Continenza, Yu-Jun Zhao, W. T. Geng, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 65, 094415 (2002).
- [4] L. H. Yu and K. L. Yao, J. Appl. Phys. 109, 016111 (2011).
- [5] L. H. Yu, Comput. Mater. Sci. 65, 287–290 (2012).
- [6] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50, 2024–2027 (1983).
- [7] S. P. Lewis, P. B. Allen, and T. Sasaka, Phys. Rev. B 55, 10253–10260 (1997).
- [8] K. L. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, Nature 395, 677–680 (1998).
- [9] Y. Q. Xu, B. G. Liu, and D. G. Pettifor, Phys. Rev. B 66, 184435 (2002).
- [10] B. G. Liu, Phys. Rev. B 67, 172411 (2003).
- [11] I. Galanakis and P. Mavropoulos, Phys. Rev. B 67, 104417–104418 (2003).
- [12] W. H. Xie, Y. Q. Xu, B. G. Liu, and D. G. Pettifor, Phys. Rev. B 91, 037204 (2003).
- [13] J. P. T. Santos, M. Marques, L. K. Teles, and L. G. Ferreira, Phys. Rev. B. 81, 115209 (2010).
- [14] Gang Lei, Xiao-Xiong Liu, Huan-Huan Xie, LeiLi, Qiang Gao, Jian-Bo Deng, First-principle study of half-metallic ferromagnetism in rocksalt XO (X=Li, K,Rb,Cs), Journal of Magnetism and Magnetic Materials 397 (2016) 176-180.
- [15] G. Jaiganesh, G. Kalpana, First-principles study of structural ,electronic and magnetic properties of AeX (Ae=Be, Mg,Sr,Ba; X=Si, Ge and Sn) compounds, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 326 (2013) 66-74

- [16] <https://materialsproject.org/>
- [17] J. Crangle, Solid-State Magnetism, Springer, 2012.
- [18] M. Dupeux, “Science des matériaux - Aide Memoire”, (2004), ISBN : 2-10-005458-9.
- [19] V. Raghvan, “Material science and engineering: A First course”, Fifth Edition.
- [20] Leszek Malkinski, “Advanced Magnetic Materials” Published by InTech (2012).
- [21] C.Y. Fong, J E Pask, L H Yang, “Half-Metallic Materials and Their Properties”, First Edition, (2013), ISBN: 978-1-908977-12-0.
- [22] Marta Galbiati, “Molecular Spintronics: From Organic Semiconductors to Self-Assembled Monolayers”, First Edition, (2016), ISBN: 978-3-319-22610-1.
- [23] Thomas Chanier, Thèse de doctorat, Université de Provence Aix-Marseille 1 (2008).
- [24] Schwaz K. et Blaha P, Quantum Mechanical Computations at the Atomic Scale for Material Sciences, Fifth World Congress on Computational Mechanics, Vienna, Austria, July 7-12, 2002.
- [25] Schrodinger E, Quantisierung, Ann. D. Physik 79 (1926) 361-376.
- [26] Born M, Oppenheimer J R, Ann. d. Physik. 84 (1927) 457-484.
- [27] Hartree D R, Proc. Camb. Phil. Soc 24 (1928) 89-110.
- [28] Fock V, Z. Phys. 61 (1930) 126-148.
- [29] Thomas L H, Proc. Cambridge, Philos. Soc. 23 (1927) 542.
- [30] Fermi E, Z. Phys. 48 (1928) 73.
- [31] Hohenberg P and Kohn W, Phys. Rev. 136 (1964) 864-871
- [32] Kohn W and Sham L J Phys. Rev. A 140 (1965) 1133–1137.
- [33] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (Plenum, NewYork), (1985).
- [34] P.H.T. Philipsen, E.J. Baerends, Cohesive energy of 3d transition metals: Density functional theory atomic and bulk calculations, Phys. Rev. B 54 (1996) 5326.
- [35] P. A. M. Dirac, Proc. Cam. Phil. Soc. 23, 542, (1927).

- [36] J.P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [37] J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J.Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671 (1992).
- [38] P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [39] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating crystal properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [40] Singh D J and Nordstrom L, *Plane Waves, Pseudopotentials and the LAPW method*, 2<sup>nd</sup> ed. (Springer, New York, 2006), ISBN 10 :0-387-28780-9.
- [41] H. C. Hwang, and J. Henkel, *Phys. Rev. B* 17,4100 (1978).
- [42] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51 (1937) 846.
- [43] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3060.
- [44] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, 661 (1979).
- [45] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991).
- [46] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114, 15 (2000).
- [47] T.L. Loucks, (*The Augmented Plane Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [48] E. Sjostedt, L. Nordstrom and D. J. Singh, *Solid State Comm.* 114 15 (2000).
- [49] Kittel C, “*Introduction to Solid State Physics*”, 7th Edition, (1986), ISBN: 0-471-11181-3.
- [50] Cottenier S, “*Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*” (K.U. Leuven, Belgium, (2002)), ISBN: 90-807215-1-4.
- [51] F. Birch, “*Finite Elastic Strain of Cubic Crystals*”, *Phys. Rev.* 71 (1947) 809.