

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université "Dr. Moulay Tahar" DE SAIDA
Faculté des sciences
Département de physique



MÉMOIRE

présenté en vue de l'obtention du diplôme de

Master

Spécialité : Physique

Option : Physique Computationnelle

par

HOCINI M'hamed

Sur le thème

**Investigation théorique des propriétés structurales,
électroniques et magnétiques du composé binaire NaO
dans les phases zincblende et rocksalt**

Soutenu le 21 Juin 2018 devant le jury composé de :

Président : Mr ZEMOULI Mostefa Maître de Conférences A à l'université de Saida
Rapporteur : Mr ABADA Ahmed Maître de Conférences B à l'université de Saida
Examineurs : Mr KOUIDRI Ismain Maître de Conférences A à l'université de Saida
M^{me} SAADAOUI Fatiha Docteur à l'université de Saida

Année universitaire 2017/2018

Remerciement

Tout d'abord, je remercie **ALLAH** le tout puissant qui m'a donné la foi, qui m'a guidé durant toute ma vie et qui m'a donné la volonté de continuer mes études.

J'exprime aussi ma gratitude, la plus profonde à Monsieur **ABADA Ahmed** qui a bien voulu me confier ce sujet, et qui a assuré l'encadrement de ce travail, je lui reconnais son aide inestimable et ses conseils sans lesquels ce travail n'aurait pas aboutir.

J'adresse également le plus sincères remerciement à Monsieur **ZEMOULI Mostefa MCA** à l'université Dr Moulay Tahar qui m'a fait l'honneur de présider le jury, ainsi que **Mr. KOUIDRI Ismain MCA** à l'université Dr Moulay Tahar et *M^{me}* **SAADAoui Fatiha** Docteur à l'université de Saida qui ont bien voulu assurer la tâche d'examineurs de mon travail ; je les remercie donc de m'avoir consacré une partie de leur temps.

Je souhaite également remercier l'ensemble de mes enseignants durant toutes les années qui m'ont conduit à l'obtention de mon Master ; leurs entières disponibilités, Leurs aides et leurs conseils ont été pour moi un point fort dans la réussite de mes études !!

MERCI...

Dédicace

Rien n'est aussi beau à offrir le fruit d'un labeur qu'on dédie du fond du cœur à ceux qu'on aime et qu'on remercie en exprimant la gratitude et la reconnaissance durant toute notre existence.

Je dédie ce mémoire :

À *mon cher père* qui a souhaité vivre pour longtemps juste pour nous voir qu'est-ce que nous allons devenir, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie, que dieu le protège.

À la bougie qui a éclairé mon chemin depuis ma naissance, à celle don j'ai prononcé le premier mot, source de ma vie et de mon bonheur, à *ma mère* que dieu la protège.

Table des matières

Introduction générale	1
1 L'intérêt des demi-métaux	3
1.1 Introduction	3
1.2 Magnétorésistance	4
1.3 Électronique de spin	6
1.4 Demi-métallicité	6
1.5 L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin	8
2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	10
2.1 Les méthodes de chimie quantique	10
2.2 Contexte théorique sur l'hamiltonien	10
2.2.1 Équation de Schrödinger	10
2.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer	12
2.2.3 Méthode Hartree-Fock	14
2.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	14
2.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	14
2.3.2 Les équations de Kohn et Sham	15
2.3.3 La fonctionnelle d'échange et de corrélation	16
2.3.4 Résolution des équations de Kohn et Sham	18
3 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)	20
3.1 Introduction	20
3.2 Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)	20

3.3	Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)	22
3.4	Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées avec Orbitales Locales (FP-LAPW+lo)	23
3.5	Méthode APW+lo	23
3.6	Effet de l'énergie de linéarisation	24
3.7	Construction des fonctions radiales	25
3.8	Amélioration de la méthode FP-LAPW	25
3.8.1	Fenêtres d'énergie multiples	25
3.8.2	Développement en orbital local	26
3.9	Code WIEN2k	27
4	Résultats et discussions	29
4.1	Détails de calcul et description des structures du composé	29
4.1.1	Méthode de calcul	29
4.1.2	Description des structures	30
4.2	Propriétés structurales	32
4.2.1	Paramètres structuraux d'équilibre	32
4.2.2	Énergie de cohésion	35
4.3	Propriétés électroniques	36
4.3.1	Structures de bandes	36
4.3.2	Densité d'états électroniques (DOS)	40
4.4	Propriétés magnétiques	42
4.5	Effet du paramètre de réseau sur la demi-métallicité	44
	Conclusion générale	46

Liste des figures

1.1	Magnétorésistance géante dans une structure à base de multi couches d'alliage cobalt-fer avec du cuivre.	5
1.2	Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) demi-métallique.	7
1.3	diagramme expliquant l'origine de la magnétorésistance dans le cas d'un matériau ferromagnétique « classique » avec une polarisation en spin de 40%, et dans le cas d'un demi-métal donc avec une polarisation en spin de 100%.	9
2.1	Schéma de cycle auto-cohérent (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham.	19
3.1	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle	21
3.2	Exemple de fenêtre avec un état semi-cœur.	26
3.3	La structure du programme WIEN2k.	28
4.1	Structure cristalline du composé NaO dans la phase Zinc-Blende.	31
4.2	Structure cristalline du composé NaO dans la phase NaCl.	31
4.3	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la phase Zinc-Blende du composé NaO dans les deux états NM et FM.	32
4.4	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la phase NaCl du composé NaO dans les deux états NM et FM.	33
4.5	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des deux structures Zinc-Blende et NaCl du composé NaO dans l'état FM.	33
4.6	Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre du composé NaO pour des spins minoritaires dans la phase RS.	36
4.7	Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre du composé NaO pour des spins majoritaires dans la phase RS.	37

4.8	Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre du composé NaO pour des spins minoritaires dans la phase ZB.	37
4.9	Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre du composé NaO pour des spins majoritaires dans la phase ZB.	38
4.10	Densités d'états totales du composé NaO dans la phase NaCl à l'équilibre. . . .	40
4.11	Densités d'états partielles de l'atome O du composé NaO dans la phase NaCl à l'équilibre.	41
4.12	Densités d'états partielles de l'atome Na du composé NaO dans la phase NaCl à l'équilibre.	42
4.13	Variation du moment magnétique total en fonction des paramètres de maille. . .	45
4.14	Variation des moments magnétiques partiels en fonction des paramètres de maille.	45

Liste des tableaux

4.1	Les valeurs du paramètre de maille à l'équilibre α (Å), le module de compression B (GPa), la dérivée du module de compression B' , la différence d'énergie ΔE_1 (eV) entre les deux états FM et NM ($\Delta E_1(eV) = E_{FM} - E_{NM}$), la différence d'énergie ΔE_2 (eV) entre les deux structures NaCl et ZB ($\Delta E_2(eV) = E_{NaCl} - E_{ZB}$) et l'énergie de cohésion E_{coh} (eV) du composé NaO.	34
4.2	Les valeurs calculées des gaps G_{MAJ} (eV) et G_{HM} (eV) pour les spins majoritaires dans la phase NaCl.	39
4.3	les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels et interstitiels du composé NaO pour les deux phases cristallines Zinc-Blende et NaCl. Toutes les valeurs sont en magnéton de Bohr ($\mu\vec{B}$).	44

Introduction générale

Depuis l'apparition du premier transistor en 1954, la micro électronique s'est révélée comme un bouleversement technologique majeur de la fin du vingtième siècle. L'amélioration des performances des puces des ordinateurs a pu se réaliser grâce à une diminution accrue des tailles de composants qui sont à l'heure actuelle de l'ordre de quelques distances atomiques. A cette échelle, des obstacles physiques fondamentaux apparaissent et il est nécessaire de prendre en compte la nature quantique des électrons. Parmi les alternatives intéressantes se trouve la spintronique qui utilise non seulement la charge mais le spin des électrons pour coder l'information.

La découverte de la magnétorésistance géante en 1988 par Albert Fert et Peter Grunberg (Prix Nobel 2007) a suscité au sein de la communauté scientifique un très vif intérêt pour la spintronique. Elle promet en effet des performances encore non égalées en matière d'intégrabilité, de temps de commutation et de consommation. La manipulation simultanée du spin et de la charge des électrons requiert des matériaux innovants en vue de réaliser de nouveaux composants pouvant répondre aux contraintes de performance et de miniaturisation.

Parmi ces matériaux, on trouve les demi-métaux ferromagnétiques [1] qui ont attiré l'attention pour leurs applications potentielles en spintronique. Ils ont un gap énergétique dans une direction de spin au niveau de Fermi et un caractère métallique pour l'autre direction de spin. Ceci résulte de la polarisation de spin des électrons de conduction. Ils présentent de ce fait de bons candidats pour être utilisés comme des injecteurs de spin pour les MRAM (Magnetic Random Access Memories) et d'autres dispositifs spintroniques [2].

Les demi-métaux (DM) en phase zinc blende (ZB) sont des matériaux promoteurs en spintronique à cause de leurs températures de Curie élevées et de leur compatibilité structurale avec les semi conducteurs conventionnels.

Généralement, les DM en phase ZB comportent un métal de transition qui donne une contribution importante au moment magnétique dans ces matériaux. Ils sont appelés DM $3d$. Il existe une autre classe des DM dans la structure ZB qui ne contient aucun métal de transition et le moment magnétique résulte principalement des électrons p de l'anion. Ils sont appelés DM sp . Le moment magnétique des composés ZB DM $3d$ est généralement $3\mu_B$ ou $4\mu_B$ [3], qui est plus large que $1\mu_B$ ou $2\mu_B$ pour les composés ZB DM sp [4], [5]. Dans les applications, les ferromagnétiques conventionnels créent des champs larges et donc mènent à des pertes d'énergie considérables. Alors, les DM sp sont plus pratiques à cause des petites valeurs du moment magnétique [6].

Objectifs et plan du mémoire

Ce mémoire aura pour objectif principal de comprendre et de se familiariser avec l'outil théorique et d'investir le système demi-métalliques proposé. En premier lieu, nous devons commencer par maîtriser et comprendre les méthodes théoriques basées sur les concepts de la mécanique quantique. Ayant maîtrisé les fondements de ces théories, nous étudierons et déterminerons les propriétés physiques du composé binaire hypothétique NaO dans les deux phases Zinc Blende et Rocksalt (NaCl). L'absence des métaux de transition rend ce composé comme modèle important pour comprendre l'origine du ferromagnétisme demi-métallique. Dans ce mémoire, nous allons étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé demi-métallique ferromagnétique NaO.

Ce mémoire est organisé comme suit :

- Le premier chapitre donne des généralités sur la spintronique, les demi-métaux et leurs intérêts.
- Dans le second chapitre, on expose les méthodes de calcul utilisées dans notre travail, à savoir la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).
- Dans le troisième chapitre, on décrit la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW) ainsi que le code Wien2k utilisé.
- Dans le quatrième chapitre, nous citerons les étapes de notre travail et nous discuterons les résultats de nos calculs.
- En dernier lieu, une conclusion résume l'essentiel des points abordés et liste les résultats les plus intéressants, tout en proposant des voies d'explorations futures.

Chapitre 1

L'intérêt des demi-métaux

1.1 Introduction

L'électronique de spin profite du spin de l'électron pour transporter l'information. Les jonctions magnétiques tunnels sont considérées comme des candidats prometteurs pour la prochaine génération de composants spintroniques car elles présentent de larges taux de magnétorésistance tunnel (TMR) à température ambiante. Récemment, des taux de TMR excédant les 500% ont été obtenus en utilisant des barrières tunnels. D'autre part, ces dernières années le retournement de l'aimantation par courant polarisé en spin, en utilisant le couple de transfert de spin, a été mis en évidence.

Dans ce mode de retournement à base de transfert de spin, la densité de courant est proportionnelle à la constante d'amortissement de Gilbert et inversement proportionnelle à la polarisation en spin. Le développement de la spintronique nécessite par conséquent l'utilisation de matériaux à forte polarisation en spin et ayant de faibles coefficients d'amortissement. Les demi-métaux, caractérisés par un taux de 100% de polarisation en spin au niveau de Fermi (**Figure 1.2.b**) présentant ainsi une faible résistance pour un type de spin et une grande résistance pour l'autre type de spin, possèdent donc un énorme potentiel pour être utilisés dans les composants spintroniques comme la logique magnétique et les mémoires magnétiques à accès aléatoires (MRAM). Ces matériaux sont donc des sources idéales pour les courants fortement polarisés en spin permettant de réaliser des taux de magnétorésistance très élevés, une faible densité de courant de retournement d'aimantation dans les dispositifs à base de transfert de spin, et pour une injection efficace de spin dans les semi-conducteurs.

Théoriquement, certains types de matériaux, tels que Fe_3O_4 [7],[8] CrO_2 [9] les pérovskites à valence mixte [10] et les alliages de Heusler [11], [12], ont été prédits comme étant des demi-métaux. En outre, cette propriété demi-métallique a été démontrée expérimentalement à basse température. Toutefois, les oxydes demi-métaux ont une faible température de Curie et donc la polarisation en spin doit être dérisoire à température ambiante. Les alliages Heusler, par contre, sont des matériaux prometteurs pour les applications spintroniques, parce qu'un certain nombre d'entre eux ont généralement des températures de Curie très élevées [13] et offrent donc une possibilité de posséder le caractère demi-métallique même à température ambiante. De plus, ils jouissent d'une structure cristallographique compatible avec celle des matériaux semi-conducteurs utilisés dans l'industrie et leurs champs coercitifs sont très faibles.

1.2 Magnétorésistance

Le premier effet caractéristique de la spintronique a été la magnétorésistance géante (GMR pour GiantMagneto-Resistance). Elle a été découverte en 1988 à Orsay par l'équipe d'Albert Fert [14]. Dans des structures alternant un métal magnétique et un métal non magnétique, un changement de résistance important est observé lorsque, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle. La figure (1.1) montre la variation de la résistance dans une telle structure entre les deux cas extrêmes d'alignement. Des structures plus complexes ont ensuite été développées pour augmenter la sensibilité de l'élément magnétorésistif. Il s'agit de ce qu'on appelle des vannes de spin.

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

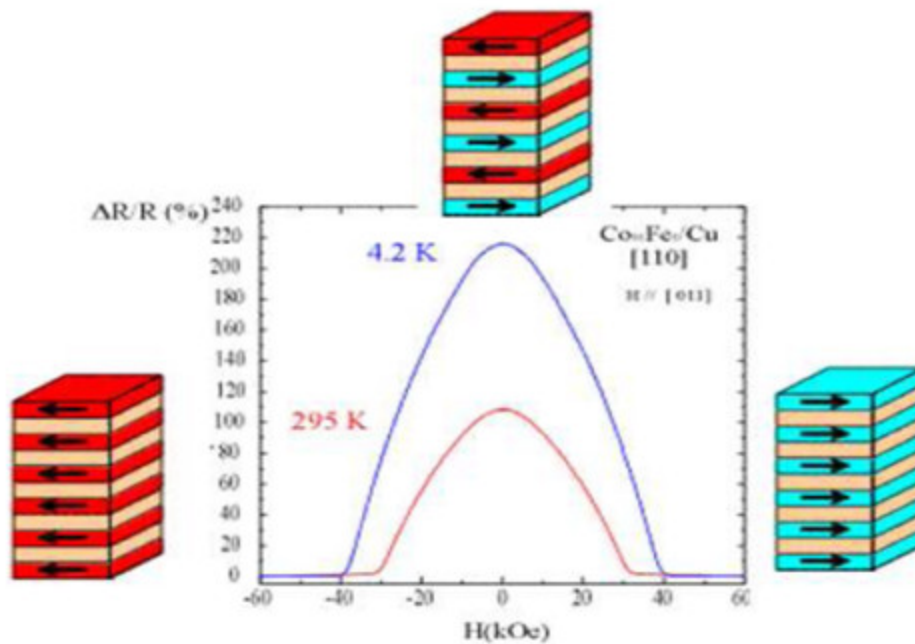


FIGURE 1.1 – Magnétorésistance géante dans une structure à base de multi couches d’alliage cobalt-fer avec du cuivre.

Un autre effet de magnétorésistance similaire à la GMR a été observé dans des jonctions tunnel métal/ isolant/ métal, dans lesquelles les deux électrodes métalliques sont magnétiques, d’où le nom de magnétorésistance tunnel (TMR pour Tunnel Magneto-Resistance) [15]. Une variation importante de la résistance de la jonction est observée lorsque les directions relatives des aimantations des couches ferromagnétiques varient.

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

Paradoxalement, en parallèle avec l’expansion vertigineuse des composants (spin)- électroniques, les mécanismes physiques en jeu sont encore mal compris. Bien que le comportement « macroscopique » de la GMR et de la TMR soit identique, le mécanisme physique à l’origine de chacun est différent. Il apparaît que la magnétorésistance tunnel dépend principalement de l’asymétrie de spin,

mais également de la structure électronique de l'isolant et du caractère des liaisons électroniques à l'interface métal / isolant. Un autre enjeu important émerge alors qui concerne la recherche de matériaux ferromagnétiques semi-métalliques, dans lesquels un seul type de spin est présent, et donc une asymétrie de spin de 100%.

1.3 Électronique de spin

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

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

1.4 Demi-métallicité

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par de Groot et al [16], en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages demi-Heusler : NiMnSb [16]. Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique ($N(E_F)$) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (up : $N_{\uparrow}(E_F)$) et de spin minoritaires (down : $N_{\downarrow}(E_F)$). Nous pouvons alors définir la polarisation P en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, par l'expression [17] :

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \quad (1.1)$$

Les matériaux demi-métalliques ($P = 1$) montrent des propriétés de conduction complètement différentes entre spins minoritaires et spins majoritaires. Ils présentent ainsi une propriété métallique pour une direction de spin (densité d'état non-nulle au niveau de Fermi) et une propriété semi-conductrice ou même isolante pour l'autre direction de spin et par conséquent un taux de polarisation en spin de 100%.

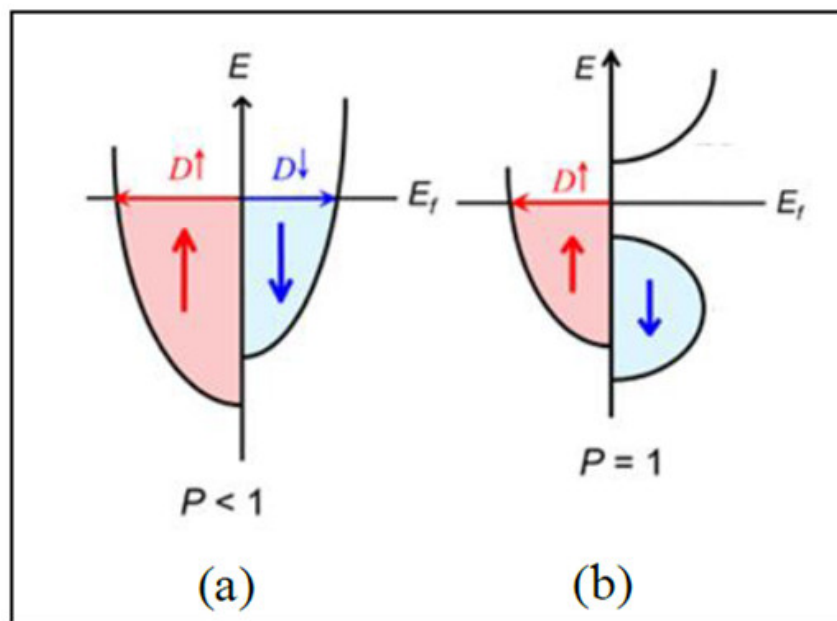


FIGURE 1.2 – Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) demi-métallique.

Depuis l'étude de Groot [16], un grand nombre de composés, tels que les alliages Heusler, CrO_2 [18] ou le graphène [19] sont prédits comme étant des demi-métaux. Grâce aux propriétés de conduction, les matériaux demi-métalliques peuvent potentiellement posséder une polarisation en spin de 100%, envisageant alors de forts effets magnétorésistifs (magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante).

1.5 L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin

Dans ce paragraphe, nous allons montrer quel est l'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin. Intéressons-nous au cas des jonctions tunnel magnétiques, dans le cas où les deux électrodes sont des électrodes ferromagnétiques classiques (non demi-métalliques) et dans le cas où ces deux électrodes ferromagnétiques sont demi-métalliques.

Si l'on considère que le spin de l'électron est conservé lors du processus tunnel, les électrons de spin « up » et de spin « down » peuvent traverser la barrière tunnel de manière indépendante. On peut donc modéliser la conduction dans la jonction tunnel par un réseau de deux résistances électriques en parallèle, où chaque résistance correspond à un canal de spin (Tisuan 2000). La résistance totale va différer selon que les aimantations des deux électrodes sont en configuration parallèle ou antiparallèle. On suppose également que la conductivité est proportionnelle au produit des densités d'états de chaque côté de la barrière sans tenir compte de la probabilité de transmission par effet tunnel pour les électrons de chaque direction de spin.

Intéressons-nous à la Figure (1.3) : dans le cas d'un matériau ferromagnétique classique, pour lequel les deux électrodes ont leur aimantation dans une configuration parallèle (**Figure 1.3.A**), les densités d'états de spin « up » sont majoritaires dans les deux électrodes. Le courant de spin est donc important et la résistance de ce canal est faible. Les densités d'états de spin « down » sont minoritaires dans les deux électrodes, ainsi le courant de spin est faible et donc la résistance est élevée pour ce canal de spin. La résistance totale de la jonction, qui provient des résistances des deux canaux de spin mises en parallèle, est donc faible.

Dans la configuration antiparallèle (**Figure 1.3.B**), les électrons de spin «up» ou «down» sont majoritaires pour une électrode, mais minoritaires pour l'autre, et vice-versa. Les résistances correspondant à chaque canal de spin sont élevées, ainsi que la résistance totale de la jonction. C'est l'existence de ces deux états de résistance, faible ou élevée, qui permet l'utilisation des jonctions tunnel magnétiques dans des mémoires ou des capteurs.

Dans le cas où les deux électrodes sont demi-métalliques, et en configuration parallèle (**Figure 1.3.C**), il existe un canal de spin permettant le passage des électrons. La résistance est donc faible. Par contre, dans le cas d'une configuration antiparallèle (**Figure 1.3.D**), il n'y a aucun courant de spin car il n'y a pas d'état disponible soit au départ, soit à l'arrivée. La résistance est alors infinie en

théorie. Ainsi, dans le cas d'un demi-métal, on s'attend en théorie à une magnétorésistance tunnel infinie.

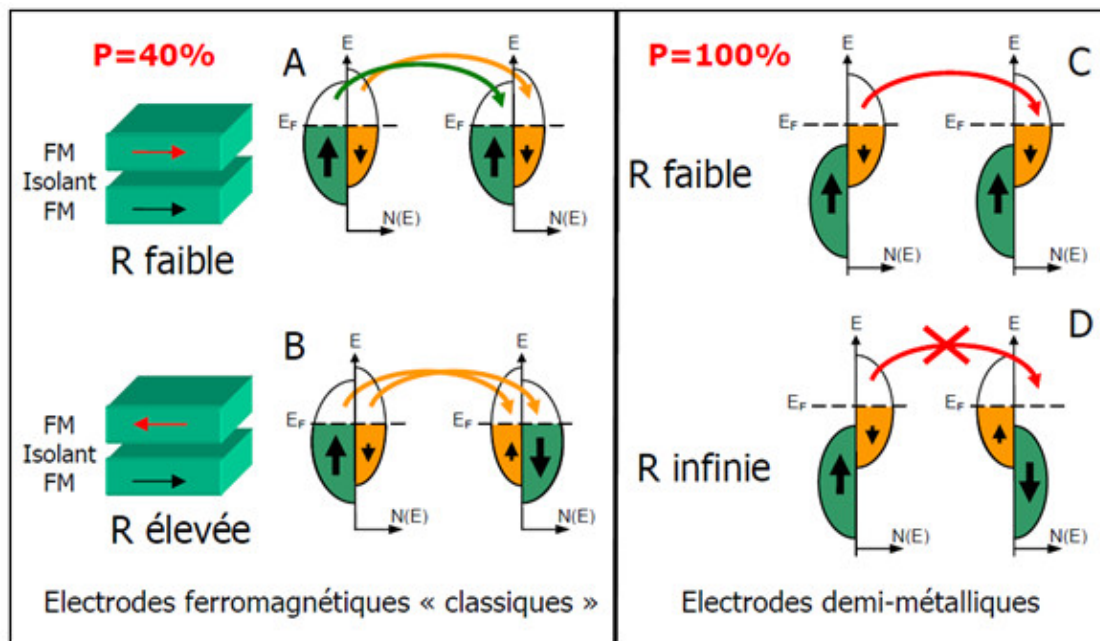


FIGURE 1.3 – diagramme expliquant l'origine de la magnétorésistance dans le cas d'un matériau ferromagnétique « classique » avec une polarisation en spin de 40%, et dans le cas d'un demi-métal donc avec une polarisation en spin de 100%.

Les densités d'états sont représentées pour des électrodes ferromagnétiques « classiques », et pour des électrodes demi-métalliques, dans le cas où les deux électrodes ont leurs aimantations soit parallèles soit antiparallèles. Dans le cas parallèle, on observe une résistance faible entre les deux électrodes pour les deux types de matériaux, « classiques » ou demi-métalliques. Cependant, dans le cas antiparallèle, la résistance devient élevée dans le cas du ferromagnétique « classique » alors qu'elle devient infinie (en théorie) dans le cas du demi-métal. La magnétorésistance est donc infinie en théorie dans le cas des électrodes demi-métalliques.

Chapitre 2

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

2.1 Les méthodes de chimie quantique

Les méthodes de chimie quantiques sont basées sur la distribution des électrons dans l'espace. Ces électrons sont décrits par une fonction d'onde Ψ , qui peut être déterminée en même temps que l'énergie du système, par la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces informations nous donnent après quelques manipulations plusieurs propriétés. Comme le moment dipolaire, la polarisabilité, la charge portée par chaque atome.

2.2 Contexte théorique sur l'hamiltonien

2.2.1 Équation de Schrödinger

La mécanique quantique postule la dualité onde-particule de la matière et définit une particule comme une onde, c'est à dire, distribuée à travers l'espace plutôt que possédant une trajectoire bien définie. L'état de la particule est complètement bien décrit par la donnée de sa fonction d'onde, le physicien autrichien Schrödinger [20] proposait une équation pour trouver la fonction d'onde d'un système. L'évolution au cours du temps t du système de N particules avec leurs positions symbolisées par r , décrit par sa fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, r_3)$ est déterminée par l'équation suivante :

$$H\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

qui est appelée équation de Schrödinger dépendante du temps, avec H l'hamiltonien du système. Il s'agit là d'une équation différentielle du deuxième ordre très difficile à résoudre dans le cas général. Elle représente l'équivalent en mécanique quantique de l'équation de Newton en mécanique classique ($F = m\gamma$) et permet de connaître l'évolution dans le temps d'un système donné. Pour un atome ou une molécule isolée (pas de champs externes variables en fonction du temps, forces gravitationnelles faibles et négligeables, interaction entre les électrons et les spins nucléaires non prise en considération), les forces qui sont à l'origine d'un potentiel ne dépendent que des coordonnées des particules et sont indépendantes du temps. Dans ce cas les solutions $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)$ peuvent s'écrire :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t) = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) e^{iEt/\hbar} \quad (2.2)$$

Où E est l'énergie associée à la fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$, obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2.3)$$

qui n'est autre que l'équation aux valeurs de l'hamiltonien H . Les fonctions Ψ_i solutions de l'équation 2.3 énergies E_i . L'état Ψ_0 associé à l'énergie la plus basse E_0 est appelé état fondamental du système.

l'équation 2.3 de Schrödinger, pour un système de N noyaux et n électrons indépendante du temps, où E est l'énergie et H l'hamiltonien du système, correspond l'hamiltonien non relativiste du système de charges ponctuelles :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_v^n \frac{Z_v e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{kv}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{l \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{kl}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_v^N \frac{\nabla_v^2}{M_v} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_\mu^N \frac{Z_v Z_\mu e^2}{4\pi \epsilon_0 R_{kl}} \quad (2.4)$$

$$H = T + V_{ne} + V_{ee} + T_n + V_{nn} \quad (2.5)$$

où ∇_k^2 est le Laplacien du k^{me} électron :

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \quad (2.6)$$

Le même formalisme est appliqué à ∇_k^2

$\hbar = h/2\pi = 1,0545718 \times 10^{-34}$ J s où h est la constante de Planck ;

ϵ_0 est la constante de permittivité du vide, avec $4\pi\epsilon_0 = 1,11265 \times 10^{-10} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$; m est la masse de l'électron, e est la charge de l'électron ;

M_ν est la masse du noyau ν ;

$r_{k\nu}$ est la distance séparant le k^{ime} électron du n^{ime} noyau ;

r_{kl} est la distance séparant le k^{ime} électron du l^{ime} noyau ;

$R_{\mu\nu}$ est la distance séparant les noyaux μ et ν dont les charges sont respectivement $Z_{\mu e}$ et $Z_{\nu e}$.

Les cinq termes de l'équation 2.5 sont respectivement :

1. Énergie cinétique des électrons, (T)
2. Énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux, (V_{ne})
3. Énergie de répulsion électrostatique entre électrons, (V_{ee})
4. Énergie cinétique des noyaux, (T_n)
5. énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux, (V_{nn}) Par la suite les unités atomiques seront utilisées ; l'unité de longueur est le Bohr $a_0 = 0.5292$, l'unité des charges est relative à l'électron e , l'unité de masse est la masse de l'électron m_e ; on obtient alors $m_e = 1$, $e = 1$ et $4\pi\epsilon_0 = 1$.

2.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approche de Born-Oppenheimer [21] est fondée sur le fait que les électrons, dont la masse est beaucoup plus faible que celle des noyaux, se déplacent beaucoup plus rapidement que ces derniers. En d'autres termes, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux. Leur comportement n'est donc pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux, que l'on peut considérer comme figés dans leurs positions instantanées. On considère donc que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux figés, ce qui permet de poser :

$$H = T + V_{ne} + V_{ee} \quad (V_{nn} = cst, T_n = 0) \quad (2.7)$$

donc

$$\Psi(r, R) = \Psi_R(r) \phi_r(R) \quad (2.8)$$

avec

$$H_e \Psi(r, R) = E_e \Psi(r, R) \quad (2.9)$$

et

$$H_n \varphi_r(r, R) = E_n \varphi_r(r, R) \quad (2.10)$$

où $\Psi(r, R)$ est la fonction d'onde totale à n électrons et N noyaux ; $\Psi_R(r)$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions R de noyaux figés, mais pas forcément à l'équilibre ; $\varphi_r(R)$ est la fonction d'onde nucléaire, décrivant le mouvement des noyaux ; r et R symbolisant les coordonnées des électrons et des noyaux, respectivement [22].

La fonction d'onde électronique $\Psi(r)$ ne dépend pas du mouvement des noyaux, mais seulement de leurs positions.

Dans cette approche, l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée, tandis que la répulsion entre les noyaux peut être considérée comme constante. Ainsi, si l'on remplace $\Psi(r, R)$ par $\Psi_R(r)\varphi(R)$ dans l'équation de Schrödinger (équation 2.3), on obtient :

$$\begin{aligned} H \Psi_k(\vec{r}) \varphi(R) = & -\frac{1}{2} \frac{\partial \Psi_R(\vec{r})}{\partial r^2} \varphi(\vec{r}) + V_{ne} \Psi(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) + V_{ee} \Psi_R(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) - \sum_{\mathbf{v}}^N \frac{1}{2M_{\mathbf{v}}} \frac{\partial \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{R}} \Psi_R(\vec{r}) \\ & - \sum_{\mathbf{v}}^N \frac{1}{2M_{\mathbf{v}}} \left(2 \frac{\partial \Psi_R(\vec{r})}{\partial(\vec{r})} \frac{\partial \varphi(\vec{r})}{\partial(\vec{R})} + \frac{\partial^2 \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{R}^2} \varphi(\vec{r}) \right) + V_{nn} \Psi_R(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} H \Psi_R(\vec{r}) \varphi(R) &= (T_e + V_{ne} V_{ee}) + \Psi_R(\vec{r}) \varphi_r(\vec{r}) + (T_{nn} + V_{nn}) \Psi_R(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) \\ &= (E^e + T_{nn} + V_{nn}) \Psi_R(\vec{r}) \varphi_r(\vec{r}) = E \Psi_R(\vec{r}) \varphi_r(\vec{r}) \end{aligned}$$

$$H^e \Psi_R(\vec{r}) = E^e \Psi_R(\vec{r}) \quad (2.12)$$

avec

$$H^e = - \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_{\mathbf{v}}^N \frac{Z_{\mathbf{v}}}{r_{k\mathbf{v}}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{l \neq k}^N \frac{1}{r_{kl}} \quad (2.13)$$

Cette équation ne contient plus que des termes cinétiques relatifs aux électrons, des termes d'interactions électron-noyau et électron-électron.

La résolution de l'équation de Schrödinger pour ce hamiltonien électronique mène aux fonctions d'ondes électroniques. Une fonction d'onde électronique donnée dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires, dans le sens où, pour un différent choix de ces paramètres, on obtient différentes fonctions d'ondes électroniques.

2.2.3 Méthode Hartree-Fock

L'approximation orbitélaire décrit la fonction d'onde à n électrons comme un produit de n fonctions d'espace et de spin associées à chaque électron (ou spin-orbitales). Ceci est valable pour un modèle de particules indépendantes où le terme de répulsion inter électronique de l'hamiltonien est omis. L'équation de Schrödinger à n électrons peut être séparée en n équations à un électron. Cependant la fonction d'onde à n électrons décrite de cette manière ne satisfait pas au principe de Pauli [23], [24] (les électrons sont des fermions), car elle n'est pas asymétrique sous une permutation de deux électrons. Ce problème est levé par la description de la fonction d'onde comme un déterminant de Slater construit à partir des n spin-orbitales (les n spin-orbitales proviennent des $n/2$ orbitales spatiales combinées avec deux fonctions de spin α et β).

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) & \dots & \Psi_1(n) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Psi_n(1) & \Psi_n(2) & \dots & \Psi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.14)$$

2.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique. Historiquement, les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas [25] et Fermi [26] en 1927. Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964 [27] qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

2.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [27]. Dans le premier théorème, les auteurs ont montré que l'énergie totale

E d'un système à N électrons dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ peut être déterminée uniquement par sa densité électronique et peut être écrite sous la forme :

$$E(\rho) = F(\rho) + \int (\rho)V_{\text{ext}}(r)dr \quad (2.15)$$

ou

$$F[(\rho)] = T[(\rho)] + V_{ee}[(\rho)] \quad (2.16)$$

F est une fonction universelle de la densité électronique, T est l'énergie cinétique et V_{ee} l'énergie d'interaction électron-électron.

Dans le second, Hohenberg et Kohn montrent que la vraie densité de l'état fondamental n'est que celle qui minimise l'énergie E et toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité.

$$E(\rho) = \min E(\rho) \quad (2.17)$$

C'est la densité de l'état fondamental.

Malheureusement, la fonctionnelle F n'est pas connue et les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues.

2.3.2 Les équations de Kohn et Sham

En 1965 Kohn et Sham (KS) [28] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces auteurs ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V(r)$ et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif V . Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + \int V_{\text{exc}}(r)\rho(\vec{r})d^3r \quad (2.18)$$

Où : $T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction $E_H[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme de Hartree des électrons, $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation.

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, $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$

Donc l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham de façon cohérente est de la forme :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(r)\right)\varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (2.19)$$

où le potentiel effectif est défini par :

$$V_{\text{eff}}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{\text{ext}}[\rho(r)] + V_{XC}[\rho(r)] \quad (2.20)$$

Avec :

$$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (2.21)$$

est le potentiel de Hartree de électrons

$$V_{XC}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.22)$$

est le potentiel d'échange et de corrélation

et $\varphi_i(r)$ sont les états d'une seule particule et la densité électronique $\rho(r)$ et donnée par la somme des orbitales occupées comme suit :

$$\rho(r) = \sum_{\text{occup}} \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) \quad (2.23)$$

Pour résoudre le système d'équations 2.20 il faut donner une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation E_{XC} .

2.3.3 La fonctionnelle d'échange et de corrélation

La résolution des équations de Kohn et Sham n'est possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation. Les approximations les plus utilisées sont : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

2.3.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) [29], [30], [31], [32] consiste à traiter un système inhomogène, comme localement homogène (gaz uniforme d'électrons en interaction où ρ est constante); par suite l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point r , négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système (on considère que la densité varie très lentement).

Elle s'exprime en fonction de l'énergie d'échange et de corrélation par particule ε_{xc} .

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(r)] \rho(r) d^3r \quad (2.24)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle de ε_{XC} est purement locale. Cette énergie est divisée en :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (2.25)$$

Où ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation.

Il existe plusieurs formes pour le terme d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons homogène, entre autre celles de Kohn et Sham [28], Wigner [33], Ceperly et Alder [34], Perdew et Wang [35] Hedin et Lundqvist [36].

2.3.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA.

Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ mais aussi de son gradient pour $|\nabla\rho(r)|$ prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons. Elle s'écrit comme suit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f[(\rho(r), \nabla\rho(r))] d^3r \quad (2.26)$$

La GGA est donnée pour différentes paramétrisations parmi elles celle de Perdew et ses Collaborateurs [37], [38].

2.3.4 Résolution des équations de Kohn et Sham

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et particulièrement les orbitales de Kohn et Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le coût de calcul en maintenant une précision suffisante.

Les orbitales de Kohn et Sham sont données par :

$$\varphi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (2.27)$$

Où $\phi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et les C_i sont les coefficients de l'expansion.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Son application aux points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin simplifie énormément le calcul. Elle se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations autocohérent (figure 2.1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (2.28)$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (équation 2.12).

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{n+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^n + \alpha \rho_{out}^i \quad (2.29)$$

i représente la i^{me} itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

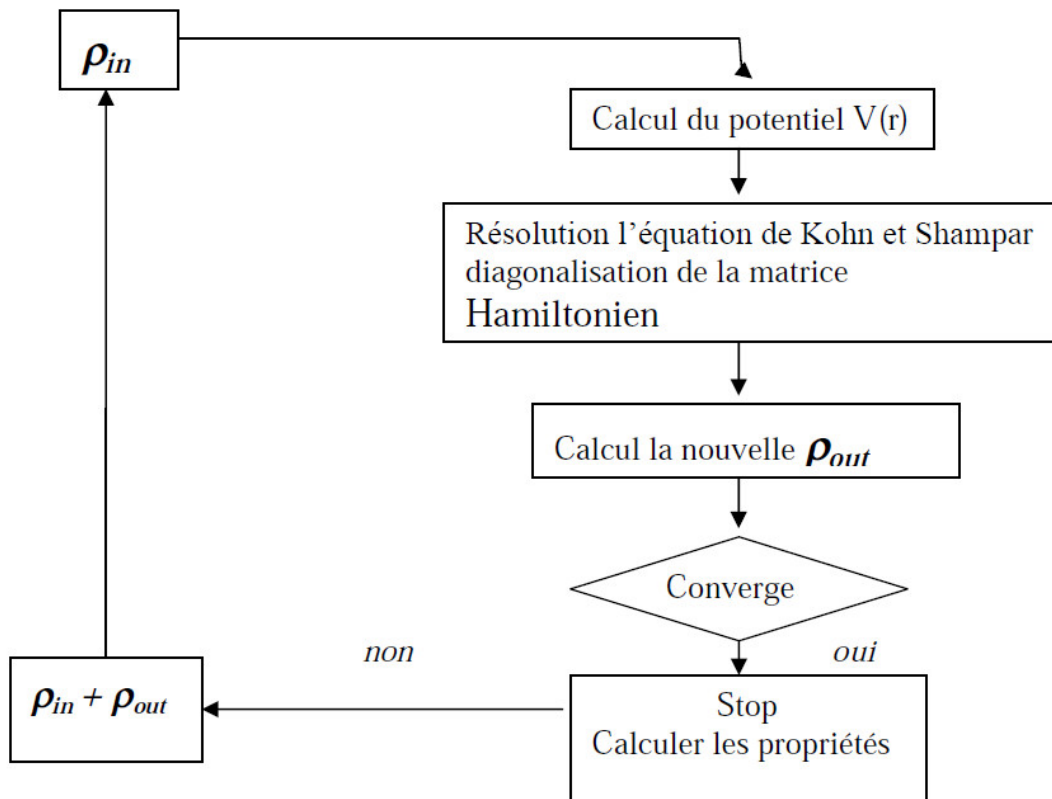


FIGURE 2.1 – Schéma de cycle auto-cohérent (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

Chapitre 3

Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)

3.1 Introduction

Il existe plusieurs méthodes utilisant le formalisme de la DFT. Ces méthodes diffèrent par les représentations utilisées pour le potentiel, la densité de charge et la base d'ondes sur laquelle sont développées les fonctions d'onde. Elles se distinguent également par le traitement des électrons de cœur car elles utilisent le fait qu'on peut séparer les états électroniques en deux : les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls électrons de valence, les électrons de cœur sont traités soit par un calcul atomique séparé (méthodes tous électrons) soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur sont ainsi éliminés (méthode du pseudo-potentiel), parmi ces méthodes on rencontre celle utilisée dans nos calculs : la méthode des ondes planes augmentées linéarisées "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP-LAPW) [39].

3.2 Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) [40], on considère que l'espace est divisé en deux types de régions, région de cœur (près de noyau) et région interstitielle. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «*Muffin-Tin*» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_{MT} . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérées comme étant lisses. En conséquence, les

fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (voir Figure 3.1).

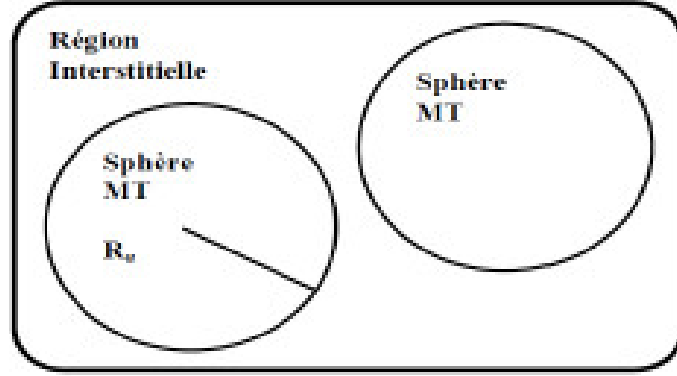


FIGURE 3.1 – Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle

La base de fonctions est définie comme suit :

$$\psi_{\vec{K}} = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} U_l^\alpha(r', E) Y_{lm}(r') & r < R_{MT}^\alpha \\ \Omega^{-1/2} \exp \left[i \left(\vec{k} + \vec{K} \right) \vec{r} \right] & r \in I \end{cases} \quad (3.1)$$

Où R_{MT} représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (3.2)$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [41] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (3.3)$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation 3.3 et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l une valeur propre.

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

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

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$. En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [42] et par Andersen [41]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\varphi(r)$ l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

3.3 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP LAPW, (1993)) [39], est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Khon-Sham dans deux région arbitrairement définies de la maille élémentaire, la région I étant formée de sphères atomiques de rayon arbitraire R_{mt} ($mt = muffin-tin$), et la région II de l'espace interstitiel entre les sphères. Le potentiel $V(\vec{r})$ et la densité de charge $\rho(\vec{r})$ sont décrits par des séries de fonctions radiales et angulaires pour les régions I et d'ondes planes pour la région II. Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP= Full potentiel) qui ne se restreint pas à la composante sphérique comme dans la méthode ASA-LMTO [43].

Contrairement aux méthodes utilisant des pseudo-potentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau, ce qui permet le calcul des EFG et permettrait la détermination des déplacements isotropes en RMN par interaction de contact de Fermi. C'est la méthode la plus précise mais elle est lourde en temps de calcul, principalement parce que les ondes planes ne sont pas bien adaptées à la description d'une fonction d'onde. Il faut donc utiliser une base relativement grande. Le programme utilisé dans ce travail est le programme WIEN2k développé par Blaha et Schwars [44], basé sur la méthode FP-LAPW.

3.4 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées avec Orbitales Locales (FP-LAPW+lo)

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin d'éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [45], Smrcka [46], Petru [47] et Schanghnessy [48].

Récemment Singh [49] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

3.5 Méthode APW+lo

Le problème avec la méthode APW résultait en la dépendance en énergie de la base utilisée. Cette dépendance peut être écartée dans la méthode LAPW+LO, au prix de l'utilisation d'une base légèrement plus grande. Dans la méthode APW+lo abordée à présent, la base utilisée est indépendante de l'énergie tout en préservant une taille identique à celle de la méthode APW. Dans ce sens, la base APW+lo combine les meilleures caractéristiques de celle des APW et LAPW+LO. La base APW+lo contient deux types de fonctions. Le premier étant les APW's, avec un ensemble d'énergies fixées.

$$\psi_{\vec{K}} = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} U_l^\alpha(r', E) Y_m^l(\hat{r}') & r < R_{\text{MT}}^\alpha \\ \Omega^{-1/2} \exp \left[i \left(\vec{k} + \vec{K} \right) \vec{r} \right] & r \in I \end{cases} \quad (3.4)$$

Comme on a pu le constater avec l'utilisation d'énergies fixées, cette base ne permet pas une bonne description des fonctions propres. Elle est donc augmentée par un deuxième type de fonctions. Ces dernières ne sont autres que les orbitales locales (lo), cependant elles diffèrent de celles employées avec la base LAPW (LO). Elles sont définies comme suit :

$$\psi_{\alpha', l_0}^{l, m} = \begin{cases} \left(A_{l, m}^{\alpha', l_0} U_l^{\alpha'}(r', E_l^{\alpha'}) + B_{l, m}^{\alpha', l_0} \dot{U}_l^{\alpha'}(r', E_l^{\alpha'}) \right) Y_m^l(\hat{r}') & r \in S_{\alpha'} \\ 0 & r \notin S_{\alpha'} \end{cases} \quad (3.5)$$

Les deux coefficients sont déterminés par normalisation, et en considérant que l'orbitale locale ait une valeur zéro en bord de sphère muffin tin (mais sa dérivée est non nulle). Désormais, l'APW ainsi que l'orbitale locale sont continues en bord de sphère, tandis que leurs dérivées ne le sont pas.

3.6 Effet de l'énergie de linéarisation

Pour obtenir de bons résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie E_l soit au centre de la bande du spectre d'énergie, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde, ainsi que dans les énergies de bandes sont de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et $(E - E_l)^4$ respectivement. Dans le cas où le paramètre d'énergie E_l est égal à la valeur E , la méthode LAPW est réduite à la méthode APW.

On optimise ce paramètre E_l , on calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l , et en sélectionnant le paramètre qui donne l'énergie la plus basse. La condition d'orthogonalité des fonctions radiales aux états du cœur est satisfaite que si ces états du cœur ont le même paramètre d'énergie de linéarisation, donc la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW dépend du choix de E_l .

Le chevauchement entre les états du cœur et les bases LAPW apparaitre des faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes, Cependant si le paramètre d'énergie de linéarisation est égal à l'énergie de l'état du cœur, ce problème sera résolu.

3.7 Construction des fonctions radiales

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle et elles sont développées numériquement sous la forme de fonctions radiales à l'intérieur des sphères MT on tenir compte que les fonctions de base et leurs dérivées soient continuées à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$
- Les coefficients $A_{l,m}$ et $B_{l,m}$ qui satisfont aux conditions aux limites et aux conditions de normalisation.

3.8 Amélioration de la méthode FP-LAPW

L'objectif de la méthode FP-LAPW est d'acquérir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [41]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : Par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [50],[51] et les éléments des métaux de transition [52], [53], [54]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales.

3.8.1 Fenêtres d'énergie multiples

La technique la plus couramment utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre d'énergie en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [51], [54]. Cette technique de traitement est illustrée dans la Figure 3.2. Dans cette procédure, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais simultanément sous le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est fondée sur le fait que les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a l'apparition des bandes «fantômes» entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

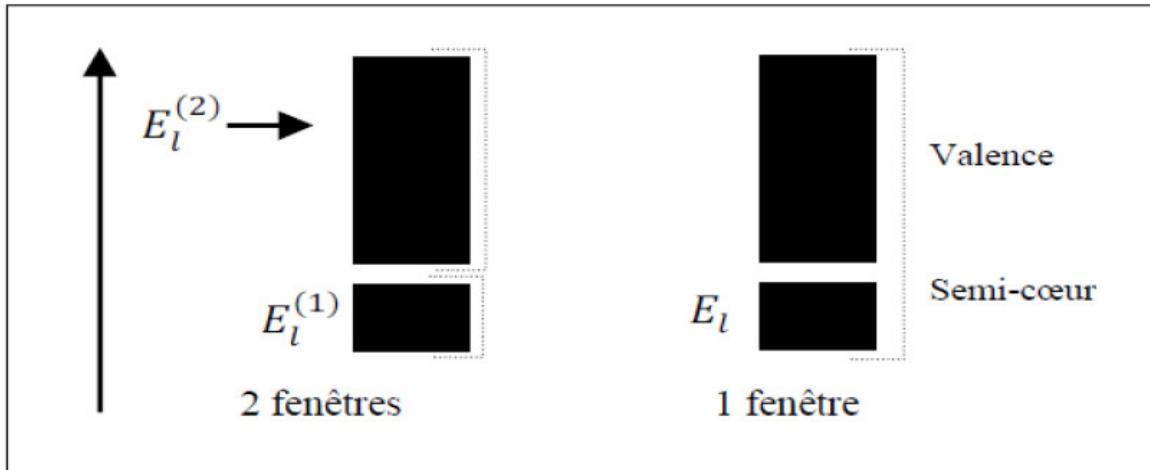


FIGURE 3.2 – Exemple de fenêtre avec un état semi-cœur.

3.8.2 Développement en orbital local

Le développement de la méthode LAPW est fondé sur une modification des orbitales locales de sa base afin d'éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulier l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites qui ont proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\varphi_{l,m} = [A_{l,m} U_l(r, E_{1,l}) + B_{l,m} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{l,m} U_l(r, E_{2,l})] Y_{l,m}(r) \quad (3.6)$$

Où les coefficients $C_{l,m}$ ont la même nature que $A_{l,m}$ et $B_{l,m}$. Par ailleurs, cette approche réduit l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

3.9 Code WIEN2k

Dans cette section sera présentés l'architecture et les différents programmes qui s'exécutent lors d'un calcul auto-cohérent effectué avec le code WIEN2k. En partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densités atomiques, WIEN2k va donc exécuter une série de programmes pour converger de façon auto cohérente.

Tout d'abord les différents potentiels vont être générés à partir de la densité électronique (programme *lapw0*), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (*lapw1*). Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de Fermi (*lapw2*), ainsi que la densité de charge des états de cœur (*lcore*). La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme mixer qui va réunir les densités de charge pour les électrons de cœur, de semi-cœur et de valence pour chaque type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé en spin, *lapw1*, *lapw2* et *lcore* sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin). La Figure 3.3 résumé le fonctionnement et la structure de WIEN2k.

Un paramètre essentiel est $R_{\text{MTmin}} * K_{\text{Max}}$ qui correspond au produit entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de K . Les vecteurs K qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont choisis dans une sphère de rayon K_{Max} . Le paramètre $R_{\text{MTmin}} * K_{\text{Max}}$ permet donc de définir la taille de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de Brillouin avec un nombre de vecteurs de Bloch assez important.

Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce à WIEN2k d'avoir accès à diverses propriétés physiques (moments magnétiques, énergie totale....) ainsi que de tracer différents spectres, les densités d'états, la structure de bandes,.....

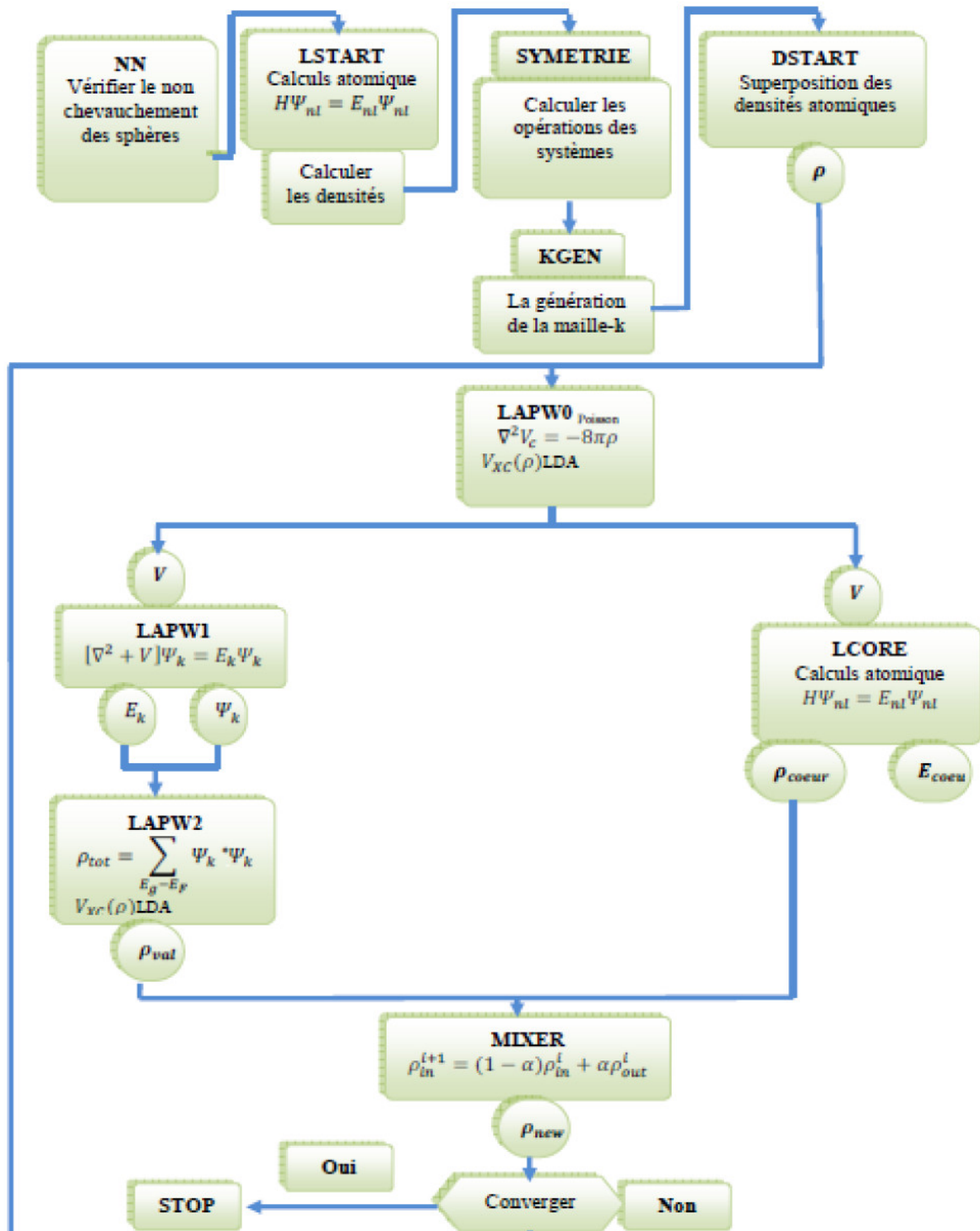


FIGURE 3.3 – La structure du programme WIEN2k.

Chapitre 4

Résultats et discussions

4.1 Détails de calcul et description des structures du composé

4.1.1 Méthode de calcul

Dans notre travail, nous avons étudié le composé binaire NaO en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec le potentiel total (FP-LAPW).

Cette méthode de premiers principe basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [55] est implémentée dans le code Wien2k [56]. Nous avons utilisé l'approximation GGA-PBEsol 2008 [57] pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation. La résolution des équations de Kohn et Sham est effectuée en deux étapes : l'initialisation et le cycle auto-cohérent.

L'initialisation se présente sous une série de programmes qui génèrent des fichiers d'entrée dans le but de définir une densité de départ, qui est utilisée par la suite dans le cycle auto-cohérent pour la détermination du potentiel et ainsi la résolution de l'équation de Schrödinger qui donne les valeurs propres et les fonctions propres. Ensuite, une nouvelle densité est générée à partir des fonctions propres calculées. Ce cycle est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. En outre, les calculs spin polarisés sont réalisés avec deux différentes densités de spin haut et de spin bas, ce qui implique la résolution de deux séries d'équations de Kohn-Sham d'une particule simple de façon auto-cohérente.

Dans nos calculs, nous avons traité les états $Na : [Ne] 3s^1$ et $O : [He] 2s^2 2p^4$. La valeur du rayon muffin-tin utilisée dans le calcul est de 1.9 pour les atomes Na et O .

Les fonctions de base et les potentiels sont développés en combinaisons des harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire les sphères atomiques avec un cutoff $k_{max} = 10$. Dans la région interstitielle, ils sont développés en séries de Fourier des ondes planes avec un cutoff $R_{MT} K_{max} = 8$ où R_{MT} est le rayon moyen des sphères de muffin-tin et K_{max} le cutoff des ondes planes. Ce produit détermine les fonctions de base ou la taille de la matrice et le nombre des points k utilisés dans l'intégration de la première zone de Brillouin.

On a utilisé 3000 points dans la première zone de Brillouin correspondant à 104 points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin avec une grille de $14 \times 14 \times 14$ pour échantillonner les points k dans l'espace réciproque.

Dans nos calculs, l'optimisation structurale nécessite la convergence de chaque calcul self-consistant, donc le procédé d'itérations est répété jusqu'à ce que la différence entre les densités de charge d'entrée et de sortie soit inférieure à 10^{-5} eV.

4.1.2 Description des structures

4.1.2.1 Structure Zinc-blende (ZB)

La structure Zinc-Blende connu par la structure du sulfure de Zinc (ZnS) est cubique de paramètre « a » constituée de deux cubes faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale, les atomes de Zn sont disposés sur l'un des réseaux c.f.c et les atomes de S sur l'autre. La maille conventionnelle est cubique définie par les positions atomiques de type $Zn (0, 0, 0)$ et $S (0.25, 0.25, 0.25)$ avec un groupe d'espace correspond à $F\bar{4}3m$. Le réseau est c.f.c avec 4 molécules de ZnS par maille conventionnelle. Autour de chaque atome, on trouve 4 atomes équidistants de l'espèce opposée, disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier. La figure 4.1 représente la structure cristalline du composé NaO dans la phase Zinc Blende.

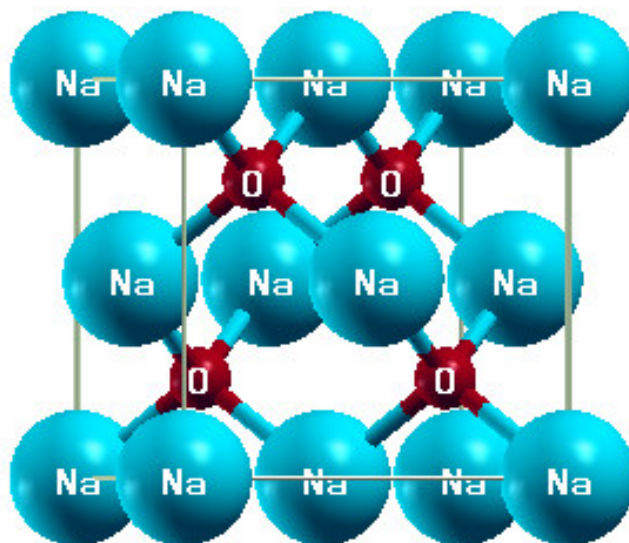


FIGURE 4.1 – Structure cristalline du composé NaO dans la phase Zinc-Blende.

4.1.2.2 Structure Rocksalt (RS)

Ce composé binaire peut être aussi cristallisé dans la structure rocksalt (NaCl). Cette phase est décrite par un système cubique à faces centrées. La structure NaCl est définie par les positions atomiques de Na (0, 0,0) et Cl (1/2 ,1/2, 1/2), ce qui correspond au groupe d'espace 225 ($Fm\bar{3}m$). La figure 4.2, représente la structure cristalline du composé NaO dans la phase NaCl.

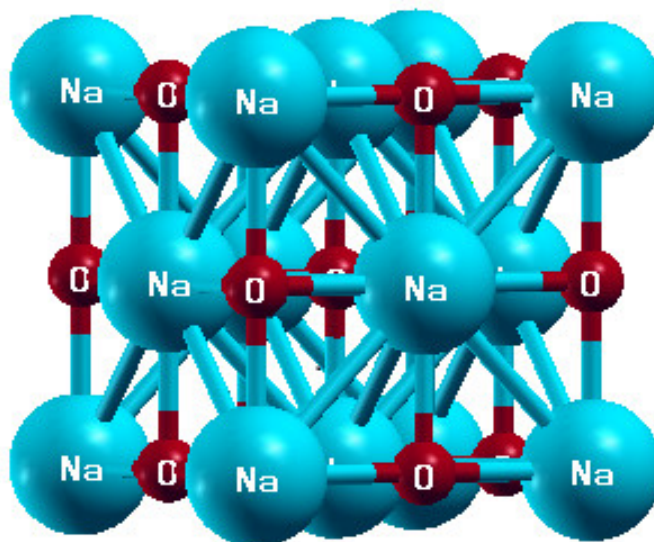


FIGURE 4.2 – Structure cristalline du composé NaO dans la phase NaCl.

4.2 Propriétés structurales

4.2.1 Paramètres structuraux d'équilibre

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

La figure 4.3 représente la variation de l'énergie totale du système en fonction du volume dans la phase (ZB) du composé NaO dans les deux configurations magnétiques ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM). Nos calculs indiquent que l'état ferromagnétique est le plus stable par rapport à l'état non magnétique dans cette phase.

La figure 4.4 représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans la phase (NaCl) du composé NaO dans les deux états : spin non polarisé (NM) et spin polarisé (FM). On remarque aussi, d'après cette figure, que la phase magnétique est la plus stable dans la structure NaCl.

La figure 4.5 représente la variation du paramètre de maille du composé NaO dans les deux phases Zinc-Blende et NaCl. D'après cette figure, nous constatons que la structure la plus stable est la structure NaCl vu que l'énergie correspondante est la plus basse.

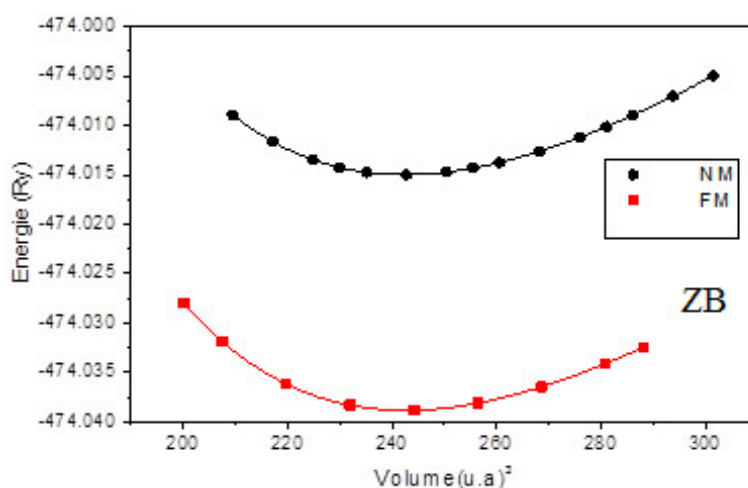


FIGURE 4.3 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la phase Zinc-Blende du composé NaO dans les deux états NM et FM.

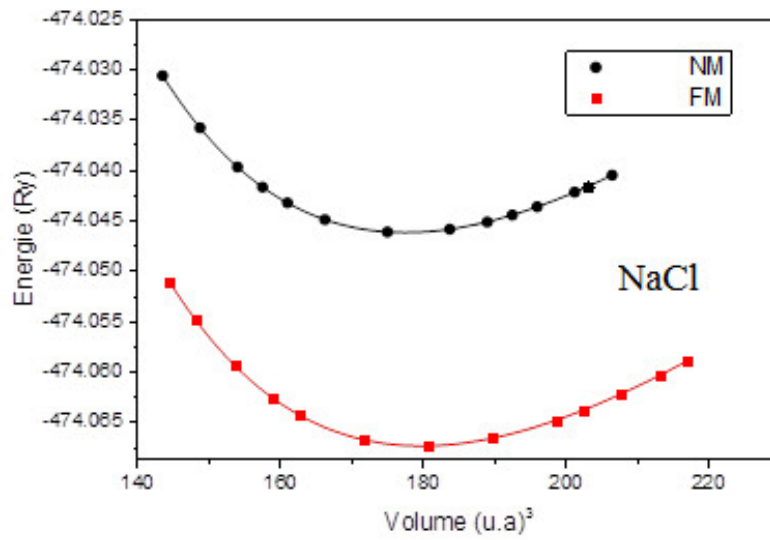


FIGURE 4.4 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la phase NaCl du composé NaO dans les deux états NM et FM.

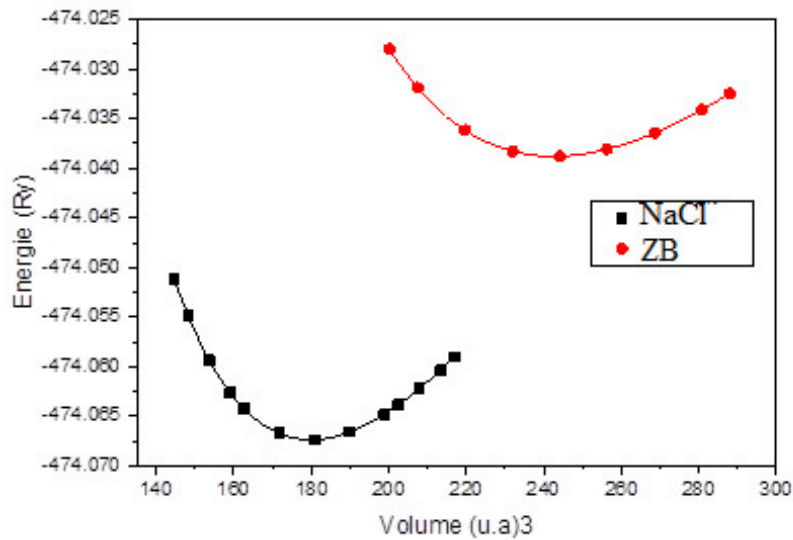


FIGURE 4.5 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume des deux structures Zinc-Blende et NaCl du composé NaO dans l'état FM.

Par la suite nous avons obtenu le paramètre de maille et le module de compression ainsi que sa première dérivée en ajustant les points d'énergie totale en fonction du volume à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan [58] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right) - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (4.1)$$

Avec : E : l'énergie totale, E_0 : l'énergie de l'état fondamental, B_0 : le module de compression, B'_0 : la dérivée première du module de compression par rapport à la pression, V : le volume de la maille élémentaire et V_0 : le volume initial de la maille.

Les paramètres structuraux du composé NaO pour les deux phases ZB et NaCl sont regroupés dans le tableau 4.1 avec les résultats théoriques disponibles.

Tableau 4.1 – Les valeurs du paramètre de maille à l'équilibre α (Å), le module de compression B (GPa), la dérivée du module de compression B' , la différence d'énergie ΔE_1 (eV) entre les deux états FM et NM (ΔE_1 (eV) = $E_{FM} - E_{NM}$), la différence d'énergie ΔE_2 (eV) entre les deux structures NaCl et ZB (ΔE_2 (eV) = $E_{NaCl} - E_{ZB}$) et l'énergie de cohésion E_{coh} (eV) du composé NaO.

Composé NaO		α (Å)	V_0 ($\alpha.u^3$)	B(GPa)	B'	ΔE_1 (eV)	ΔE_2 (eV)	E_{coh} (eV)
Phase ZB	FM	5.2387 5.33 [59]	242.5597	30.17 27.81[59]	4.53 3.83[59]	-0.32	-0.39	- 5.66
	NM	5.2372	242.3508	30.45	4.54	-0.3[59]		
Phase NaCl	FM	4.7426 4.83 [59]	179.9687	45.74 43.18[59]	4.62 3.79[59]	-0.29	-0.39	- 6.05
	NM	4.7223	177.6589	46.95	4.67	-0.28[59]		

D'après ce tableau, on constate que dans la configuration FM, les paramètres de maille calculés avec l'approximation GGA-PBEsol 2008 sont inférieurs aux calculs théoriques [59] obtenus par l'approximation GGA-PBE96 [60]. Tandis que nos valeurs du module de compression B et sa dérivée première B' sont supérieures puisque le module de compression B décroît en ordre inverse du paramètre de réseau vu que B soit proportionnel à V_0^{-1} où V_0 est le volume de la maille élémentaire.

A cet effet et sachant que la GGA surestime le paramètre de maille par rapport à l'expérimental, nous pouvons prévoir que c'est possible que nos résultats seront proches aux valeurs expérimentales. Ceci reste à vérifier expérimentalement puisque le composé n'est pas encore synthétisé selon nos connaissances.

Les différences d'énergie ΔE_1 (eV) entre les deux états FM et NM ($\Delta E_1 = E_{FM} - E_{NM}$) pour chaque phase sont données dans le tableau 4.1. Les résultats obtenus montrent que l'état FM est le plus stable.

La différence d'énergie ΔE_2 (eV) entre les deux structures NaCl et ZB ($\Delta E_2 = E_{NaCl} - E_{ZB}$) est aussi reportée dans le tableau 4.1. La valeur négative de ce paramètre confirme que la phase NaCl est la plus stable.

4.2.2 Énergie de cohésion

L'énergie de cohésion des solides est également calculée afin d'étudier la stabilité physique de la phase. C'est une mesure de la force qui lie l'ensemble des atomes à l'état solide. L'énergie de cohésion dans une phase donnée est définie comme la différence entre l'énergie totale de la phase particulière et la somme des énergies atomiques totales des atomes constituant le cristal

$$E_{coh} = E_{totale}^{AB} - \left(E_{atom}^A + E_{atom}^B \right) \quad (4.2)$$

Où E_{totale}^{AB} se réfère à l'énergie totale du cristal ou de la maille primitive utilisée dans le calcul actuel. E_{atom}^A ou E_{atom}^B est l'énergie totale des constituants élémentaires purs. Les valeurs calculées de l'énergie de cohésion E_{coh} pour les deux structures étudiées sont données dans le tableau 4.1.

Nous pouvons constater aussi que les valeurs de l'énergie de cohésion sont négatives, dans les deux phases RS et ZB, ce qui signifie l'existence et la stabilité physique de ce composé binaire. On

note que la valeur absolue de l'énergie de cohésion de la phase RS (6.05 eV) est supérieure à celle de la phase ZB (5.66 eV). Ceci confirme aussi que la phase RS est plus stable que la phase ZB.

4.3 Propriétés électroniques

4.3.1 Structures de bandes

On va calculer, aux paramètres d'équilibre, les structures de bandes le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour les directions des spins minoritaires et majoritaires du composé NaO dans les phases RS et ZB.

Les structures de bandes d'énergie du composé NaO dans les directions des spins minoritaires et majoritaires pour les deux phases RS et ZB sont représentées sur les figures (4.6; 4.7) et (4.8; 4.9) , respectivement.

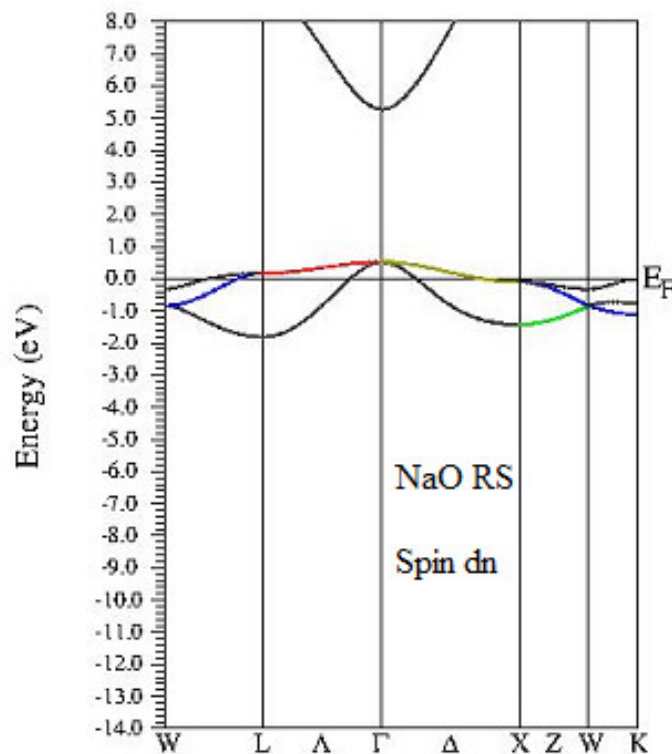


FIGURE 4.6 – Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre du composé NaO pour des spins minoritaires dans la phase RS.

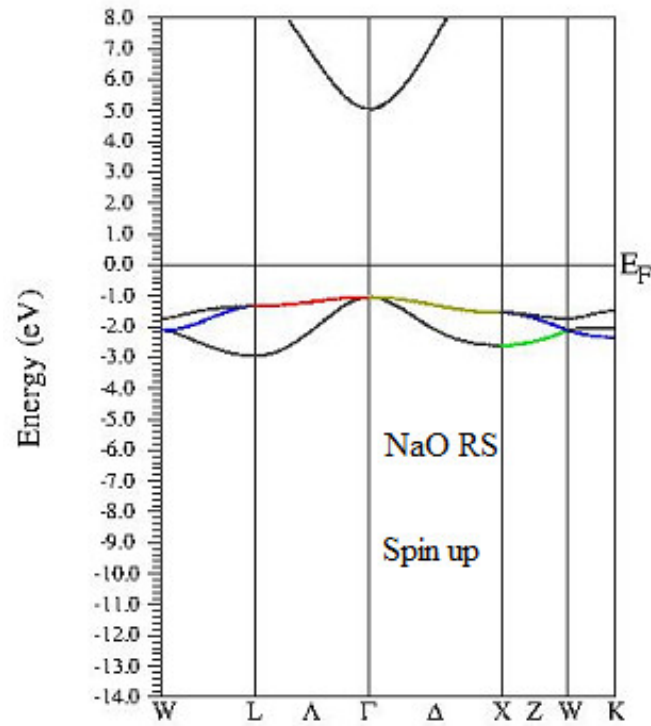


FIGURE 4.7 – Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre du composé NaO pour des spins majoritaires dans la phase RS.

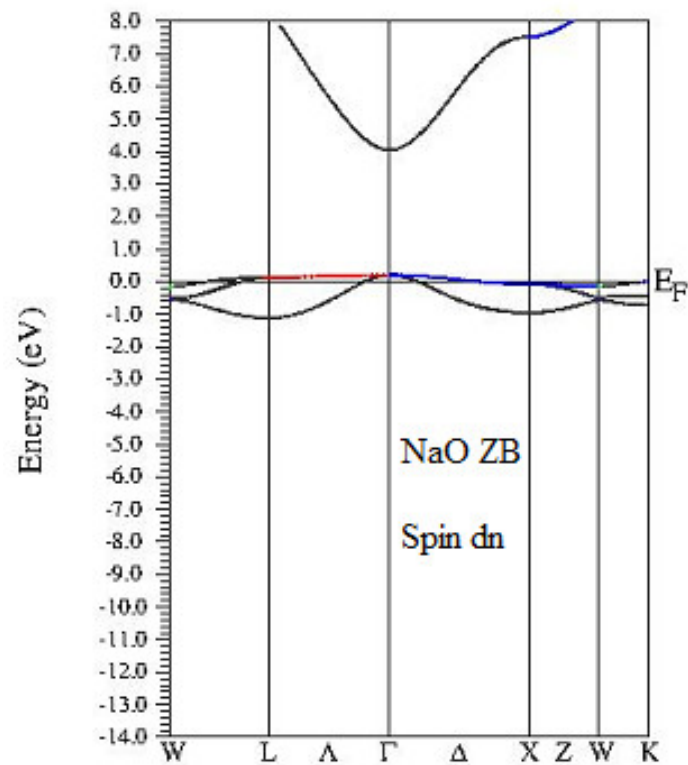


FIGURE 4.8 – Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre du composé NaO pour des spins minoritaires dans la phase ZB.

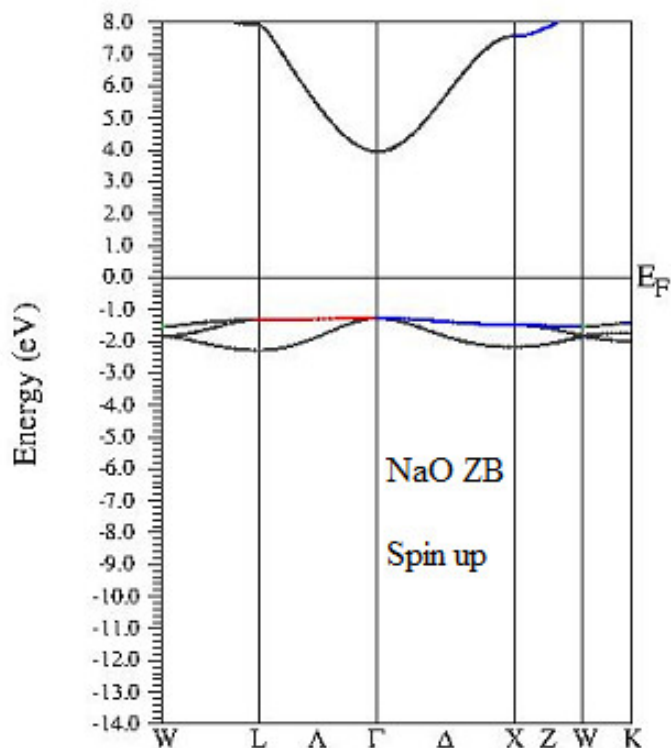


FIGURE 4.9 – Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre du composé NaO pour des spins majoritaires dans la phase ZB.

A partir des figures 4.6 et 4.8, on constate que la structure de bande électronique dans la direction des spins minoritaires est métallique et cela peut être observé par l'intersection des états de valence avec le niveau de Fermi.

Tandis que les figures 4.7 et 4.9 montrent que la structure de bande électronique dans la direction des spins majoritaires possède un gap d'énergie indiquant la nature semi-conductrice au niveau de Fermi.

Par conséquent, on peut déduire que le composé NaO est un vrai demi-métal ferromagnétique (DMF) dans les deux phases RS et ZB à l'équilibre.

En comparant les structures de bandes des phases RS et ZB, on constate que les états électroniques autour du niveau de Fermi dans la phase ZB sont légèrement plus localisés que ceux de la phase RS. Ceci peut être expliqué par le fait que le paramètre de maille dans la phase ZB est un peu large que celui de la phase RS et donc le comportement des atomes de la phase ZB est presque atomique comparé avec celui des atomes dans la phase RS.

Consacrons maintenant notre étude à la phase d'équilibre RS. A partir de la figure 4.7, c'est-à-dire, dans la direction des spins majoritaires, le gap d'énergie G_{MAJ} est direct. Ce gap d'énergie se produit entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction au point Γ . Il est de valeur 6.09eV. Le gap demi-métallique G_{HM} est déterminé comme le minimum entre la plus basse énergie de bande de conduction par rapport au niveau de Fermi et la valeur absolue du top de la bande de valence des spins majoritaires. La valeur du gap G_{HM} est 1,045 eV. Elle est en bon accord avec le résultat théorique [59]. La valeur considérable du gap demi-métallique G_{HM} est favorable pour les applications technologiques. Ce gap calculé est plus large que les gaps demi-métalliques de certains demi-métaux connus comme CrTe (0.88 eV) [61], CrSe(0.61 eV) [61] et CrSb (0.77 eV) [62].

Les valeurs des gaps G_{MAJ} et G_{HM} comparées avec d'autres calculs théoriques sont listées dans le tableau 4.2. On peut constater que notre gap est supérieur à celui de la référence [59] calculé par la GGA-PBE96 tout en sachant que cette dernière sous-estime les valeurs des gaps. Par conséquent, on peut prévoir que c'est possible que nos résultats seront proches aux valeurs prédites expérimentalement. Ceci reste à vérifier puisque le composé n'est pas encore synthétisé selon nos connaissances.

Tableau 4.2 – Les valeurs calculées des gaps G_{MAJ} (eV) et G_{HM} (eV) pour les spins majoritaires dans la phase NaCl.

Composé	Énergie du gap $G_{Maj}(eV)$		Énergie du gap $G_{HM}(eV)$	
	Nos calculs (GGA-PBEsol 2008)	Autre calcul (GGA-PBE96)	Nos calculs (GGA-PBEsol 2008)	Autre calcul (GGA-PBE96)
NaO	6.09	5.90 ^[59]	1.045	1.05 ^[59]

Pour les deux bandes de spins, la région de plus basse énergie est formée essentiellement des états 2s de l'atome O. Ces états ne sont pas montrés sur la figure 4.6.

Les structures de bande du composé NaO montrent que les trois bandes des spins majoritaires autour du niveau de Fermi sont complètement remplies, et les trois bandes correspondantes des spins minoritaires sont partiellement remplies. Ces bandes sont dues principalement aux états p de l'atome O et la petite contribution des états s et p de l'atome Na. Les bandes d'énergie au-dessus

du niveau de Fermi sont essentiellement relatives aux états p de l'atome O et états s et p de l'atome Na pour les deux chaînes de spins.

Le composé NaO a sept électrons de valence. Deux électrons appartiennent aux bandes de basse énergie ; trois électrons occupent complètement les trois bandes des spins majoritaires proches du niveau de Fermi et les deux autres électrons occupent partiellement les trois bandes des spins minoritaires correspondantes.

4.3.2 Densité d'états électroniques (DOS)

La densité d'état électronique est l'une des propriétés électroniques les plus importantes qui nous renseignent sur le comportement et le caractère électronique du système.

Les figures 4.10, 4.11 et 4.12 représentent les densités d'états électroniques totales et partielles du composé NaO en spin haut et en spin bas. Le niveau de Fermi est pris comme étant origine des énergies. Il est clair à partir de ces figures que le composé a un caractère magnétique très prononcé ; ceci est visible grâce à l'asymétrie entre les états de spins majoritaires et minoritaires. Cette asymétrie provient principalement des états p de l'atome O et une petite contribution des états s et p de l'atome Na . Elle cause le gap d'énergie de se situer à des positions différentes pour les états de spins majoritaires et minoritaires.

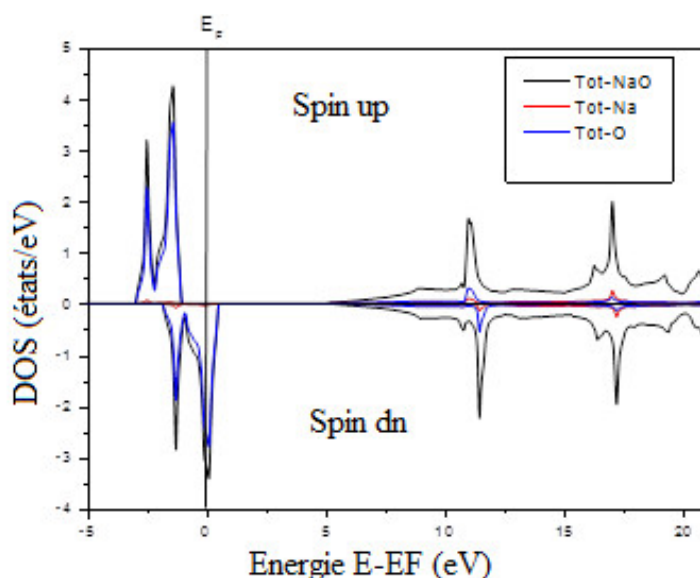


FIGURE 4.10 – Densités d'états totales du composé NaO dans la phase $NaCl$ à l'équilibre.

D'après la figure 4.10, on constate que le composé NaO présente également un gap énergétique situé exactement au niveau de Fermi dans les états de spins majoritaires. Tandis qu'un caractère métallique est observé par la présence d'un pic relativement large dans les états de spins minoritaires au niveau de Fermi. Ceci confère au matériau une polarisation de 100 % au niveau de Fermi. Par conséquent, le caractère demi-métallique du composé NaO est confirmé.

On note que les états $2s$ de l'atome O sont plus bas énergétiquement et ne sont pas présents dans les figures des DOSs.

A partir des figures 4.11 et 4.12, nous pouvons voir qu'il existe une hybridation autour du niveau de Fermi et au niveau des états de spin haut entre les états p de l'atome O à (-1.04 eV) dans la bande de valence avec les états s et p de l'atome Na à (5.05 eV) dans la bande de conduction. Cette hybridation est responsable du gap d'énergie et du caractère DMF du composé NaO. Elle est différente de l'hybridation dans les DM contenant des métaux de transition où la demi-métallicité est due à l'hybridation de type $p-d$ entre les états d du métal de transition et les états p de l'anion.

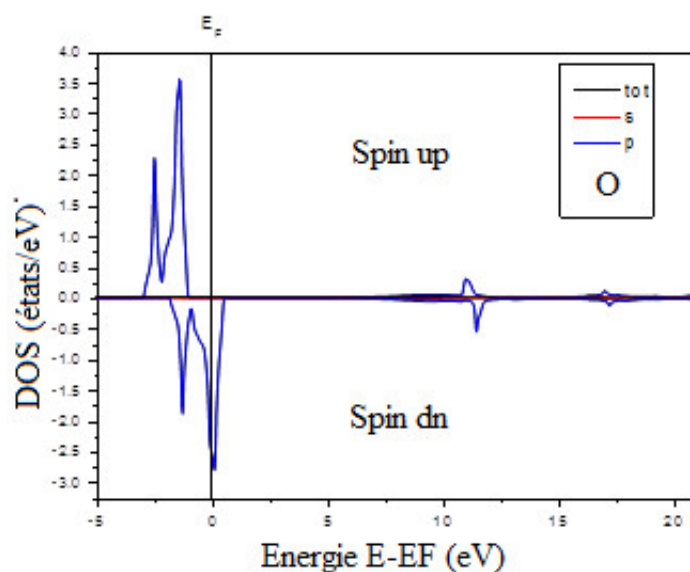


FIGURE 4.11 – Densités d'états partielles de l'atome O du composé NaO dans la phase NaCl à l'équilibre.

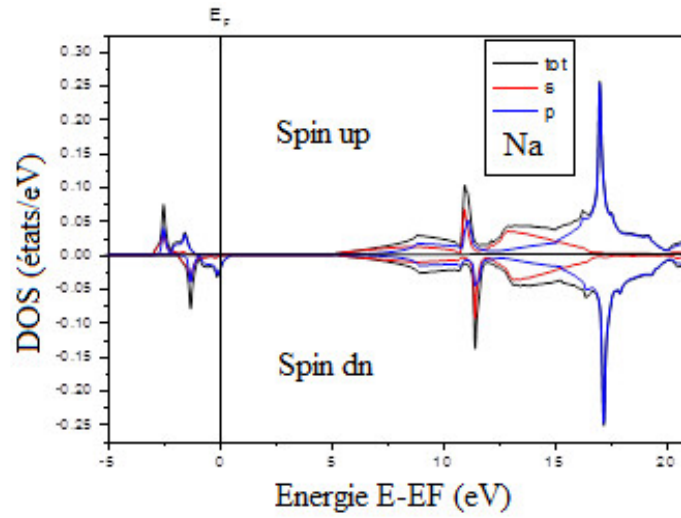


FIGURE 4.12 – Densités d'états partielles de l'atome Na du composé NaO dans la phase NaCl à l'équilibre.

4.4 Propriétés magnétiques

Les moments magnétiques total et partiels calculés dans les sphères de muffin tin et dans les sites interstitiels des atomes Na et O pour les deux phases cristallines Zinc-Blende et NaCl ainsi que d'autres résultats théoriques sont regroupés dans le tableau 4.3.

Les résultats obtenus, pour les deux phases cristallines, montrent que notre composé possède un moment magnétique total égal à $1\mu\vec{B}$ avec $\mu\vec{B}$ est le magnéton de Bohr. La valeur entière du moment total est une caractéristique des matériaux DM ferromagnétiques [63], [64]. Cette valeur est répartie au niveau des différents atomes et la région interstitielle.

Dans les composés demi-métalliques, le moment magnétique total de spin par unité de formule est un nombre entier (en $\mu\vec{B}$) puisque l'énergie de Fermi E_F est dans la bande interdite (le gap) et le nombre total des électrons de valence de spin « up » par unité de formule N_{tot}^\uparrow est un nombre entier. Le nombre total des électrons de valence par unité de formule Z_{tot} , doit être également un nombre entier, ainsi il suit que le nombre total d'électrons de valence de spin « dn » $N_{tot}^\downarrow = Z_{tot} - N_{tot}^\uparrow$ est un nombre entier.

Ainsi le moment magnétique est :

$$M_{tot} = (N_{tot}^{\uparrow} - N_{tot}^{\downarrow})\mu\vec{B} \quad (4.3)$$

$$= (N_{tot}^{\uparrow} - N_{tot}^{\downarrow} + N_{tot}^{\uparrow} - N_{tot}^{\downarrow})\mu\vec{B} \quad (4.4)$$

$M_{tot} = (2N_{tot}^{\uparrow} - Z_{tot})\mu\vec{B}$ est un nombre entier.

Pour le composé NaO, le nombre d'états de valence de spin haut jusqu'à le niveau du Fermi est toujours quatre : il y a la bande basse de l'état s et les trois bandes p de l'atome O . Par conséquent, considérant un comportement demi-métallique, le moment total par unité de formule suit la règle de Slater-Pauling (ici c'est la règle de 8) :

$$M_{tot} = (8 - Z_{tot})\mu\vec{B} \quad (4.5)$$

Or, $Z_{tot} = 7(Na : 3s^1; O : 2s^2 2p^4)$ et Eq 4.5 prédit un moment magnétique de $1\mu\vec{B}$, en bon accord avec nos résultats ab-initio.

En effet et comme déjà mentionné, les bandes p de l'atome O de spins majoritaires sont complètement remplies par trois électrons, tandis que les bandes p de spins minoritaires sont partiellement remplies ayant deux électrons seulement. Alors, le moment magnétique total du composé NaO doit être $1\mu\vec{B}$.

D'après le tableau 4.3, on constate que la contribution principale au moment magnétique total provient des électrons p de l'atome O alors que la valeur du moment de l'atome Na reste faible et qui résulte principalement de l'hybridation entre les états p de l'atome O et les états s et p de l'atome Na . Bien que l'atome Na fournisse un petit moment magnétique au moment magnétique total, il joue un rôle essentiel dans l'origine du magnétisme. Le moment magnétique de la région interstitielle est relatif aux états p étendus de l'atome O en dehors des sphères muffin-tin.

Tableau 4.3 – les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels et interstitiels du composé NaO pour les deux phases cristallines Zinc-Blende et NaCl. Toutes les valeurs sont en magnéton de Bohr ($\mu\vec{B}$).

Composé NaO	M_{total}	M_{Na}	M_O	M_{inter}
La phase ZB	1.00001	0.00310	0.91951	0.07740
	1.00 ^[59]	0.003 ^[59]	0.82 ^[59]	0.18 ^[59]
La phase NaCl	1.00000	- 0.00091	0.93211	0.06880
	1.00 ^[59]	0.001 ^[59]	0.90 ^[59]	0.1 ^[59]

4.5 Effet du paramètre de réseau sur la demi-métallicité

La sensibilité de la demi-métallicité par rapport à la variation du paramètre de réseau est étudiée car la distorsion du réseau à l'interface entre le film et le substrat peut souvent se produire lorsque les matériaux doivent être développés comme films épitaxiaux ou hétérostructures.

La variation du moment magnétique total en fonction du paramètre de réseau du composé NaO dans la phase RS est représentée sur la figure 4.13. D'après cette figure, on note que le moment magnétique total reste constant avec la compression et l'expansion des paramètres de maille par rapport à celui d'équilibre jusqu'à ce qu'il soit comprimé à une valeur critique de 4,022 Å et dilaté à une valeur cinétique de 7.69Å. Par conséquent, la demi-métallicité du composé NaO est conservée par une compression de 15.2 % et une expansion du paramètre de maille à 62.15%. Il est donc prédit comme un demi-métal très robuste.

La figure 4.14 montre les moments magnétiques partiels du composé NaO. On remarque que les moments de spins partiels des atomes Na et O sont peu sensibles à la variation du réseau tels que leurs valeurs diminuent légèrement avec l'accroissement des paramètres de maille. Cette diminution est compensée par augmentation légère du moment magnétique de la région interstitielle, pour garder le moment magnétique total fixe dans la maille élémentaire. Par conséquent, les atomes du composé NaO sont en arrangement ferromagnétique.

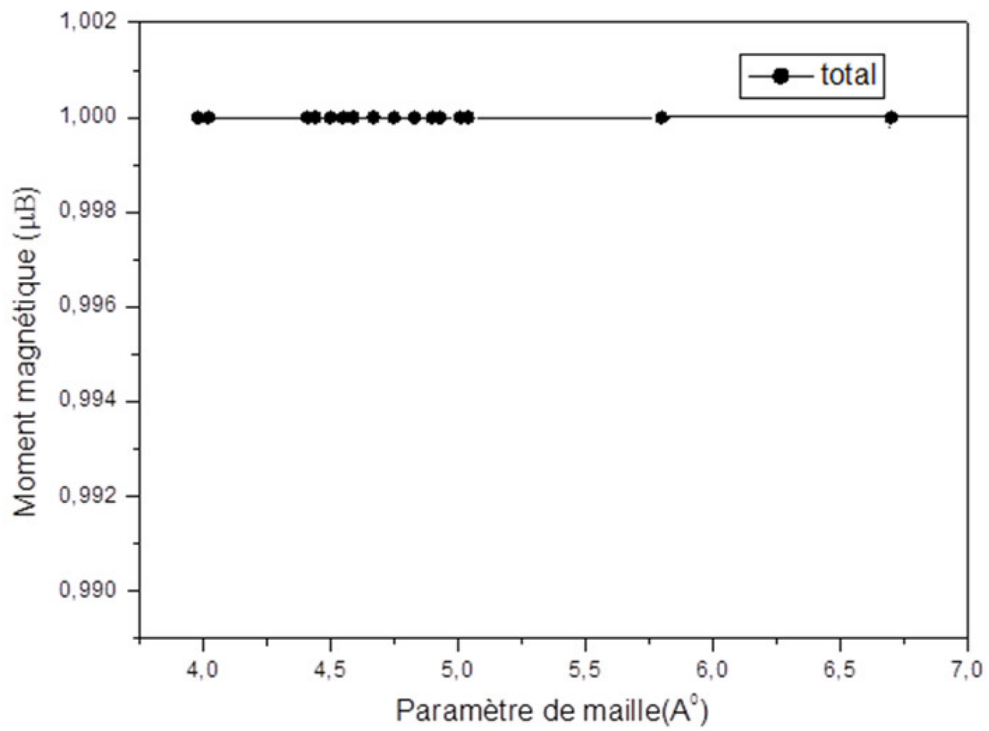


FIGURE 4.13 – Variation du moment magnétique total en fonction des paramètres de maille.

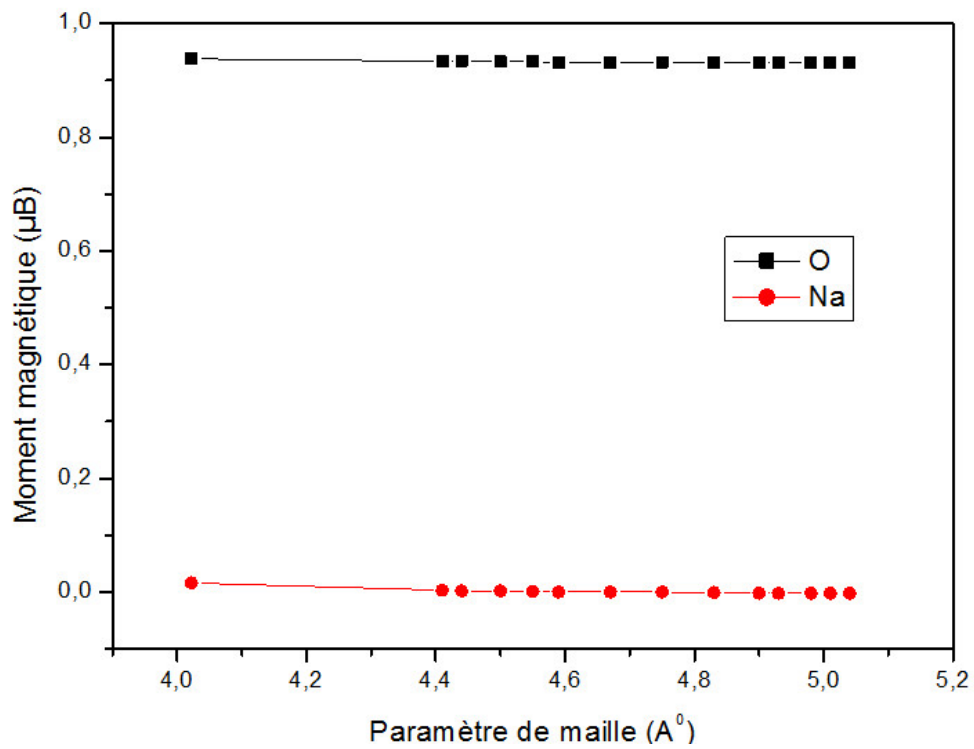


FIGURE 4.14 – Variation des moments magnétiques partiels en fonction des paramètres de maille.

Conclusion générale

Les demi-métaux binaires constituent un intérêt important dans la technologie des matériaux magnétiques. Ils sont de très bons candidats pour l'application en spintronique à cause de leur structure cristalline compatible à la croissance cohérente en matière de semi-conducteurs substrats.

Dans notre travail, nous avons déterminé les propriétés structurales du composé demi-métallique NaO dans les deux phases cristallines : la phase Zinc Blende et la phase NaCl en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les calculs sont réalisés en utilisant l'approximation GGA-PBEsol (2008).

Les propriétés structurales

- Les résultats montrent que la phase cristalline NaCl dans l'état magnétique est plus stable tandis que la phase Zinc-Blende est méta stable.
- Dans les deux phases cristallines ZB et NaCl, nos paramètres de maille calculés avec l'approximation GGA-PBEsol 2008 sont inférieurs aux calculs théoriques obtenus par l'approximation GGA-PBE96.
- Tandis que nos valeurs du module de compression B et sa dérivée première B' sont supérieures puisque le module de compression B décroît en ordre inverse du paramètre de réseau.
- A cet effet et sachant que la GGA surestime le paramètre de maille par rapport à l'expérimental, nous pouvons prévoir que c'est possible que nos résultats seront proches aux futures valeurs expérimentales. Ceci reste à vérifier expérimentalement puisque le composé n'est pas encore synthétisé selon nos connaissances.
- L'énergie de cohésion est négative ce qui signifie l'existence et la stabilité physique de ce composé binaire dans la phase NaCl.

Les propriétés électroniques

Après que nous avons déterminé nos paramètres d'équilibre, à l'état magnétique, dans les deux phases ZB et NaCl, on a fait une étude comparative de leurs structures de bandes. Puis, nous avons également s'intéressé à la phase d'équilibre NaCl pour étudier les propriétés électroniques de notre composé en déterminant les structures de bande et les densités d'états électroniques.

- Les résultats montrent que le composé NaO possède un caractère demi-métallique dans les deux phases Zinc Blende et NaCl. Il est métallique dans la direction des spins minoritaires tandis qu'il se peut être considéré comme un isolant dans la direction des spins majoritaires avec un gap d'énergie direct très large de valeur de 6.09 eV dans la phase NaCl.
- Le gap calculé GMAJ est supérieur à celui du résultat théorique calculé par la GGA-PBE96. Tout en sachant que cette dernière sous-estime les valeurs des gaps, on peut par conséquent prévoir que c'est possible que notre gap est proche aux valeurs prédites expérimentalement. Ceci reste à vérifier puisque le composé n'est pas encore synthétisé selon nos connaissances.
- La valeur considérable de 1,045 eV du gap demi-métallique GHM est favorable pour les applications technologiques. Elle est plus large que certaines valeurs de gaps demi-métalliques des demi-métaux conçus expérimentalement comme CrTe (0.88 eV), CrSe (0.61 eV) et CrSb (0.77 eV).

Les propriétés magnétiques

Nous avons déterminé aussi les moments magnétiques totaux et partiels pour les deux phases cristallines.

- Le moment magnétique total par unité de formule est de $1\mu_B$ ce qui est en bon accord avec la règle de Slater-Pauling (ici c'est la règle de 8).
- La contribution principale au moment magnétique total provient des électrons p de l'atome O .
- La demi-métallicité dans ce composé demi-métallique est due principalement à l'hybridation entre les états p de l'atome O et les états s et p de l'atome Na.

- Le composé NaO est prédit comme un demi-métal très robuste car son comportement demi-métallique peut être maintenu dans une gamme de constantes de réseau relativement large.
- Par conséquent, le composé NaO peut être considéré comme un bon candidat pour les dispositifs et les applications en spintronique.

Les résultats de notre travail sont très satisfaisants et nous ne pouvons qu'attester de la fiabilité du code Wien2k et la puissance de la méthode FP-LAPW.

Les résultats obtenus nous encouragent à étudier ce composé demi-métallique avec d'autres phases cristallines et avec d'autres propriétés.

Bibliographie

- [1] Mueller F.M. van Engen P.G. Buschow K.H.J Groot, R.A. *J. Phys. Lett*, 50 :2024, 1983. *Cité page 1*
- [2] R. A. Buhrman J. M. Daughton S. von Molnar M. L. Roukes A. Y. Chtchelkanova A. Wolf, D. D. Awschalom and D. M. Treger. *Science*, 294 :1488, 2001. *Cité page 1*
- [3] Mavropoulos P Galanakis, I. *Phys. Rev, B* 67 :104417, 2003. *Cité page 2*
- [4] Geshi M. Tsukamoto H. Suzuki N. Kusakabe, K. *J. Phys., Condens. Matter*, 16 :S5639, 2004. *Cité page 2*
- [5] Redinger J. Khmelevskiy S. Mohn P Sieberer, M. *Phys. Rev, B* 73 :024404, 2006. *Cité page 2*
- [6] Yao K.L Gao, G.Y. *Appl. Phys. Lett*, 91 :082512, 2007. *Cité page 2*
- [7] A. Yanase and K. Siratori. Band structure in the high temperature phase of Fe_3O_4 . *J. Phys. Soc. Jpn*, 53(1) :312–317, Jan 1984. *Cité page 4*
- [8] Z. Zhang and S. Satpathy. Electron states, magnetism, and the Verwey transition in magnetite. *Phys. Rev. B*, 44(24) :13319–13331, Dec 1991. *Cité page 4*
- [9] K. Schwarz. CrO_2 predicted as a half-metallic ferromagnet. *J. Phys. F Met. Phys*, 16(9) :L211–L215, Sep 1986. *Cité page 4*
- [10] Vescovo E. Kim H.-J. Kwon C. Ramesh R. J.-H. Park and Venkatesan T. Direct evidence for a half-metallic ferromagnet. *Nature*, 392 :794–796, Apr 1998. *Cité page 4*
- [11] G. H. Fecher H. C. Kandpal and C. Felser. Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds. *J. Phys. Appl. Phys*, 40(6) :1507–1523, Mar 2007. *Cité page 4*

-
- [12] R. A. de Groot and F. M. Mueller. New class of materials : Half-metallicferromagnets. *Phys. Rev. Lett*, 50(25) :2024–2027, Jun 1983. *Cité page 4*
- [13] J. Hamrle S. Trudel, O. Gaier and B. Hillebrands. Magnetic anisotropy, exchange anddamping in cobalt-based full-heusler compounds : an experimental review. *J. Phys.* *Cité page 4*
- [14] Le magazine d’information de l’université Paris-Sud. *J. Phys*, (69), janvier – février 2008. *Cité page 4*
- [15] M. Jullière. *Phys. Lett*, A 54 :225, 1975. *Cité page 5*
- [16] R. A. de Groot and F. M. Mueller. New class of materials : Half-metallic ferromagnets. *Phys. Rev. Lett*, 50(25) :2024–2027, Jun 1983. *2 citations pages 6 et 7*
- [17] F. Montaigne M. Hehn and A. Schuhl. Magnétorésistance géante et électronique de spin. *Techniques de l’Ingénieur l’expertise technique et scientifique de référence*, 10, Nov 2002. *Cité page 6*
- [18] J. M. D. Coey and M. Venkatesan. Half-metallic ferromagnetism : Example of cro2 (invited). *J. Appl. Phys*, 91(10) :8345, 2002. *Cité page 7*
- [19] M. L. Cohen Y.-W. Son and S. G. Louie. Half-metallic graphenenanoribbons. *Nature*, 444(7117) :347–349, Nov 2006. *Cité page 7*
- [20] Helv Staudinger, H. ; Meyer. *Chim. Acta*, 653, 1919. *Cité page 10*
- [21] A . V.Isv. Akad . Nauk. Kirsanov. *SSSR*, 426- 437, 1950. *Cité page 12*
- [22] A V. Zhmurov, I. N. Kirsanov. *Gen. Chem*, 3440(31), 1961. *Cité page 13*
- [23] Proc D.R. Hartree. *Proc. Combridge Philos. Soc*, 89(24), 1928. *Cité page 14*
- [24] Z. V. Fock. *Phys.*, 126(61), 1930. *Cité page 14*
- [25] L.H. Thomas. *Proc. Camb. Phil. Sos.*, 524(23), 1927. *Cité page 14*
- [26] E.Z. Fermi. *Phys*, 48,73, 1928. *Cité page 14*
- [27] W. Kohn P. Hohenberg. *Phys Rev*, B 136. 864, 1969. *Cité page 14*
- [28] W. Kohn and L.J. Sham. *Physical Review*, 140, A1133, 1965. *2 citations pages 15 et 17*
-

-
- [29] K. Schwarz and P. Blaha. *Lecture Notes in Chemistry*, 67,139, 1996. Cité page 17
- [30] J.C. Slater. *Physical Review*, 81, 385, 1951. Cité page 17
- [31] J. Callaway and N.H. March. *Solid State Physics*, 38,135, 1984. Cité page 17
- [32] R.M. Dreizler and e J. da Provincia. Density functional methods in physics. *Plenum, NewYork*, 98, 5648, 1985. Cité page 17
- [33] E. Wigner. *Physical Review*, 46, 1001, 1934. Cité page 17
- [34] D.M. Ceperley and B. J. Alder. *Lett.* 45, 566, 1980. Cité page 17
- [35] J.P. Perdew and Y. Wang. *B* 45, 13244, 1992. Cité page 17
- [36] L. Hedin and S. Lundqvist. *Solid State Physics*, volume vol. 23. Academic Press, New York, 1969. Cité page 17
- [37] S. H. Vosko K.A. Jackson M.R. Pederson D.J. Singh J.P. Perdew, J. A. Chevary and C. Fiolhais. *B* 46, 6671, 1992. Cité page 17
- [38] S. Burke P. Perdew and M. Ernzerhof. *Let.*77, 3865, 1996. Cité page 17
- [39] G. K. H. Madsen D. Kvasnicka P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz. Wien2k, an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties. *Let.*77, 3865(ISBN 3-9501031-1-2), (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria),2001. 2 citations pages 20 et 22
- [40] J. C. Slater. *Phys. Rev.*, 51(846), 1937. Cité page 20
- [41] O. K. Andersen. *Phys. Rev.*, B 12(3060), 1975. 3 citations pages 21, 22, et 25
- [42] F.Elhaj-Hassan. *Thèse de doctorat, Université de Metz*,, 2000. Cité page 22
- [43] H.L. Skriver. *the LMTO method*, Springer,Berlin 1984. Cité page 22
- [44] K. Schwarz P. Blaha and J. Luitz. *Comp. Phys. Commun*, 59(399), 1990. Cité page 23
- [45] T. Takeda and J. Kubler. *J. Phys.*, F 5(661), 1979. Cité page 23
- [46] Czech L.Smrcka. *J. Phys.*, B 34(694), 1984. Cité page 23
- [47] J.Petru and Czech L.Smrcka. *J. Phys.*, B 35(62), 1985. Cité page 23
-

-
- [48] G.R.Evans D.J.Shaughnessy and M.I.Drby. *J. Phys.*, F 14(1671), 1987. *Cité page 23*
- [49] D.J. Singh. *Phys. Rev.*, B43(6388), 1991. *Cité page 23*
- [50] D.J. Singh. *Phys. Rev.*, B44(7451), 1991. *Cité page 25*
- [51] S.Goedecker and K .Maschke. *Phys. Rev.*, B42(8858), 1990. *Cité page 25*
- [52] D.J. Singh and H. Krakauer. *Phys. Rev.*, B43(1441), 1991. *Cité page 25*
- [53] P.I. Sorantin P.Blaha, D.J Singh and K. Schwarz. *Phys. Rev.*, B46(5849), 1992. *Cité page 25*
- [54] L.F.Mattheiss and D.R.Hamann. *Phys. Rev.*, B33(823), 1986. *Cité page 25*
- [55] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, B 864(136), 1964. *Cité page 29*
- [56] G. K. H. Madsen D. Kvasnicka P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz. computer code wien2k (vienna university of technology, 2002), improved and updated unix version of the original (p. blaha, k. schwarz, p. sorantin, and s. b. trickey). *comput. Phys. Commun*, 59(399), 1990. *Cité page 29*
- [57] G.I. Csonka O.A. Vydrov G.E. Scuseria J.P. Perdew, A. Ruzsinszky. *Physical Review Letters*, 100(136406), 2008. *Cité page 29*
- [58] F. Birch. *Phys. Rev*, 71(809), 1947. *Cité page 34*
- [59] F. Ahmadian. *J Supercond Nov Magn*, 25(1589-1596), 2012. *4 citations pages 34, 35, 39, et 44*
- [60] Burke K. Ernzerhof M. Perdew, J. *Phys. rev. lett.* 77(3865), 1996. *Cité page 35*
- [61] Xu Y.-Q. Liu B.-G. Pettifor D.G Xie, W.-H. *Phys. rev. lett.* 91(037204), 2003. *Cité page 39*
- [62] B.-G. Liu. *Phys. rev. B* 67, (172411), 2003. *Cité page 39*
- [63] Dederichs P H Galanakis I and PapanikolaouN. *Phys. rev. B* 66, (134428), 2002. *Cité page 42*
- [64] Fecher G.H. Balke-B. Angew Felser, C. *Chem., int. ed. engl.* 46, (668), 2007. *Cité page 42*