

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

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : physique des matériaux

Par

HAMADA Assia

Sur le thème

Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé binaire CsN

Soutenu le : 12/06/2019 devant le jury composé de :

Mr. ELKEURTI Mohammed	Pr	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
Mr. AMARA Kadda	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
Mr. BOUTALEB Habib	MCB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Co-encadreur
Mme. KHELFAOUI Friha	MBC	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur

Année Universitaire 2018 – 2019

Dédicaces

Je dédie mon travail à mon cher père qu'il m'a toujours encouragé à poursuivre mes études et à atteindre l'excellence, j'espère que vous serez fiers de moi.

➤ *A ma chère mère et ma belle mère*

➤ *A mes sœurs et frères*

➤ *A tous ma Famille*

➤ *A mes Amis*

Assia :)

Remerciements

Je remercie avant tout **ALLAH** le tout puissant qui m'a donné la volonté, la patience et la santé me permettant de mener à bien ce présent travail.

Je tiens tout d'abord à remercier mon prof préféré et mon encadreur **Dr. AMARA Kadda**, de m'avoir encadré et proposé un sujet aussi passionnant et intéressant, pour ces qualités humaines et pour sa connaissance scientifique qui m'ont aidé et à sa compétence et ses conseils m'ont été d'un grand secours.

Je tiens également à exprimer ma plus vive reconnaissance au mon Co-encadreur **Dr. BOUTALEB Habib**, je tiens à lui énoncer toute ma gratitude, pour son aide précieuse, ses indications réalistes, qui m'ont beaucoup aidé à réaliser cette étude.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur **ELKEURTI Mohammed**, qui a bien voulu accepter de présider le jury de ce mémoire. Merci au **Dr. KHELFAOUI Friha** d'avoir accepté d'examiner ce travail et de contribuer significativement à la réalisation par le code wien2K de mes calculs.

Je voudrais également exprimer mes chaleureux remerciements au **Dr. AKIL Zouheir** pour tous ses efforts au cours de la réalisation de ce travail notamment les graphes par logiciel origine ainsi que l'interprétation des résultats, sans oublier bien sûr **Dr. Kadi Fatima** pour son aide sur les répétitions de l'exposé de soutenance et l'ensemble de nos enseignants de Département de Physique qui ont assuré notre formation tout au long de mon cursus universitaire.

Je remercie particulièrement mon collègue **HAMADA khelifa** Pour tous son conseil et soutien courageux qu'il m'a apportée durant la réalisation de ce travail

En fin j'adresse un grand merci à tous ma famille particulièrement à mon cher père. Mes amis et tous ceux qui me souhaitent du succès et de l'excellence.

Merci

Résumé

Les propriétés structurales, électroniques, magnétiques du composé binaire CsN dans la structure CsCl ont été calculées par la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le code de WIEN2K. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). Les propriétés étudiées montrent que CsN est un demi-métal ferromagnétique avec une polarisation de 100% au niveau de Fermi, et de moment magnétique total égale à 2 μ_B . Ce composé est de bon candidat pour les applications spintronique.

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



Abstract

The structural, electronic, magnetic properties of the CsN binary compound in CsCl structure were calculated by the full potential-Linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) which is based on density functional theory (DFT) using the WIEN2K code. We used the generalized gradient approximation (GGA-PBE) for the term exchange and correlation potential (XC). The properties studied show that CsN is a ferromagnetic half-metal with a polarization of 100% at Fermi level, and with a total magnetic moment of 2 μ_B . This compound is a good candidate for spintronic applications.

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

Table des matières

Résumé.....	I
Abstract.....	II
Liste des abréviations.....	V
Liste des figures.....	VII
Liste des tableaux.....	IX
Introduction générale.....	02
Chapitre 1 : Magnétisme et les demi-métaux	
1.1. Introduction.....	05
1.2. Magnétisme.....	06
1.2.1. Origine du Magnétisme.....	06
1.2.2. Classification des matériaux magnétiques.....	07
1.2.2.a. Matériaux magnétiques non ordonnés (magnétisme non-coopératif).....	08
1. Les matériaux diamagnétiques ($\chi < 0$).....	08
2. Les matériaux paramagnétiques ($\chi > 0$).....	08
1.2.2.b. Matériaux magnétiques ordonnés (magnétisme coopératif) ($\chi > 0$).....	09
1. Les matériaux ferromagnétiques.....	09
2. Les matériaux antiferromagnétiques.....	10
3. Les matériaux ferrimagnétiques.....	11
1.3. Classification des matériaux ferromagnétiques.....	11
1.3.1. Cycles d'hystérésis des matériaux magnétiques.....	11
1. Matériaux magnétiques doux.....	12
2. Matériaux magnétiques durs.....	12
1.4. Les demi-métaux.....	13
1.5. La Spintronique.....	14
1.5.1. Définition.....	14
1.5.2. Les applications de la spintronique.....	15
1.6. Conclusion.....	16
Chapitre 2 : Méthode de calcul : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	
2.1. Introduction.....	18
2.2. Résolution de l'équation du Schrödinger.....	19
2.3. Approximation de Born-Oppenheimer 1927.....	20
2.4. Approximation de Hartree 1928 (Approximation des électrons indépendants).....	21

2.5. Approximation de Hartree-Fock (1930).....	22
2.6. Fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).....	23
2.6.1 Densité électronique.....	24
2.6.2 L'approximation de Thomas-Fermi.....	24
2.6.3 Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964).....	26
2.6.4 Approche de Kohn-Sham (1965).....	27
2.6.5 Résolution des équations de Kohn-Sham.....	30
2.6.6 Approximation de la Densité Locale (LDA).....	32
2.6.7 Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	33
2.7 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total [FP-L/APW+lo].....	34
2.7.1 Méthode des Ondes Planes Augmentées (LAPW) (Slater-1964).....	34
2.7.2 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW) (Andersen-1975).....	37
2.7.3 Méthode (APW + lo) (Sjöstedt 2000).....	38
2.7.4 La méthode FP-LAPW.....	39
2.8 Description et utilisation du Wien2k.....	39
2.8.1 Description générale du code de simulation Wien2k.....	39
2.8.2 L'algorithme du Wien2k	40
2.9 Conclusion.....	44
Chapitre 3 : Résultats et discussion	
3.1 Introduction.....	46
3.2 La structure CsCl.....	46
3.3 Paramètres de calcul.....	47
3.4 Simulation numérique.....	48
3.5 Tests de convergence.....	48
3.6 Propriétés structurales.....	50
3.7 Propriétés Electroniques.....	51
3.8 Propriétés magnétiques.....	55
3.9 Conclusion.....	55
Conclusion Générale.....	57
Références bibliographiques.....	56

Liste des abréviations

Abréviations fréquemment utilisées :

APW : Augmented Plane Waves.

APW+lo : Augmented Plane Waves + local orbitals.

DFT : Density Functional Theory.

DMF : Demi-Métal Ferromagnétique.

DOS: Density Of States.

DRAM : Dynamic Random Access Memory.

EF: Fermi level. FM: Ferromagnetic.

FP-L/APW+lo : Full Potential / Linearized Augmented Plane Waves + local orbitals.

FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Waves.

GGA : Generalized Gradient Approximation.

GGA-PBE : Generalized Gradient Approximation, Perdew-Burke-Ernzerhof.

GMR : Giant Magneto Résistance.

HF : Hartree-Fock.

HK : Hohenberg-Kohn.

HMF : Half-Metal Ferromagnetic.

KS : Kohn-Sham.

LAPW : Linearized Augmented Plane Waves.

LDA : Local Density Approximation.

LSDA : Local Spin polarized Density Approximation.

MRAM : Magnetic Random Acces Mem

PDOS : la densité d'états partielle

TDOS : la densité d'état totale

SCF: Self-Consistent Field.

TMR : Tunnel Magneto Resistance.

XC : Exchange-Correlation potentiel.

Liste des Figures

Chapitre 1 : Magnétisme et les demi-métaux

Figure 1.1 : Origine de magnétisme.....	06
Figure 1.2 : schéma illustratif du diamagnétisme.....	08
Figure 1.3 : schéma illustratif du paramagnétisme.....	09
Figure 1.4 : schéma explicatif du ferromagnétisme.....	10
Figure 1.5 : Disposition des dipôles magnétiques dans un cristal antiferromagnétique.....	10
Figure 1.6 : Disposition des dipôles magnétiques dans un cristal ferrimagnétique.....	11
Figure 1.7 : Cycles d'hystérésis.....	11
Figure 1.8 : Cycles d'hystérésis des matériaux magnétiques dur et doux.....	13
Figure 1.9 : représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi métallique (C).....	14

Chapitre 2 : Méthode de calcul : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Figure 2.1 : modélisation d'un système d'électrons corrélés par un système d'électrons indépendants.....	29
Figure 2.2 : organigramme de la procédure auto cohérente destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham.....	31
Figure 2.3 : Répartition des cellules unitaires en sphères Muffin-Tin de rayon R_{mt} et en une région interstitielle adoptée dans la méthode APW.....	35
Figure 2.4 La structure du programme WIEN2k.....	43

Chapitre 3 : Résultats et discussion

Figure 3.1 : structure de CsCl.....	47
Figure 3.2 : structure cristalline de CsN.....	48
Figure 3.3 : Convergence de la différence d'énergie en fonction des nombres de point K.....	50
Figure 3.4 : Convergence de la différence d'énergie en fonction des $RMT \times KMAX$	50
Figure 3.5 : L'énergie totale en fonction du volume du CsN pour la phase non magnétique et la phase ferromagnétique.....	51
Figure 3.6 : structure de bande du CsN. Les spin-up à droite et spin-down à gauche.....	54
Figure 3.7 : la densité d'état totale (TDOS) du CsN.....	54

Figure 3.8 : la densité d'états partielle (PDOS) du Cs.....55

Figure 3.9 : La densité d'états partielle (PDOS) de N.....56

Liste des tableaux

Chapitre 1 : Magnétisme et les demi-métaux

Chapitre 2 : Méthode de calcul : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Chapitre 3 : Résultats et discussion

Tableau 3.1 : paramètre du réseau a_0 , l'énergie totale minimale E_0 à l'équilibre et module de compression B_0 sa dérivée B'_052

Tableau 3.2 : le moment magnétique total et partiels de composé CsN.....57

Introduction Générale

« On m'a enseigné que la voie du progrès n'était ni rapide ni facile. »

Marie Curie

Introduction générale

La spintronique est une nouvelle technologie qui apparue au début des années quatre-vingt. Elle est basée sur l'exploitation des deux propriétés de l'électron, à savoir sa charge électrique et son spin. La charge électrique était la base de l'électronique usuelle, utilisé dans les différents dispositifs électronique (ordinateur, téléviseurs, etc.). Pour la deuxième propriété qui est le spin, elle constitue le point déclencheur de la spintronique. Cette technologie a été utilisée au départ pour stocker et manipuler l'information d'une part et d'autre part pour créer des composants à courant (de spin) non dissipatif, donc à très basse consommation.

Parmi les expériences pionnières dans ce domaine, on peut citer celles d'Albert Fert et Peter Grunberg et qui portent sur le phénomène de la magnétorésistance géante en 1988 à Orsay. Dès lors, un nouveau challenge s'est levé dans le but de trouver de nouveaux matériaux capables de supporter cette nouvelle technologie.

Un large éventail de matériaux a été développé par exemple les semi-conducteurs II-VI et III-V dilués (les DMS) et les matériaux magnétiques demi-métalliques (HMF pour Half Metallic Ferromagnetic). Ces matériaux sont caractérisés par le fait qu'ils se comportent comme des semi-conducteurs dans un canal de spin et métalliques dans le canal de spin opposé, conduisant à une polarisation de 100% au niveau de Fermi.

Les exemples de HMF qu'on trouve dans la littérature sont les demi-Heusler, les oxydes de métaux de transition et les chalcogénures. Ces composés HMF comportent le plus souvent un métal de transition pour provoquer le magnétisme au sein d'eux par l'implication des orbitales « d » de ce même métal.

Depuis quelques années, de nouveaux HMF ne comportant pas de métal de transition mais des éléments de la colonne I ou II (métaux alcalins ou alcalino-terreux). Le magnétisme dans ces nouveaux HMF semble provenir du couplage des orbitales s ou p partiellement remplies des éléments intervenant. Dans cette optique, nous sommes proposé d'étudier le matériau binaire CsN. L'étude va porter sur l'aspect structural, électronique et magnétique et ceci en en utilisant la méthode FP-LAPW

dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémenté dans un code informatique connu sous le nom du code Wien2k.

Dans ce qui suit, nous rappelons dans le chapitre I des notions élémentaires sur le magnétisme et la technologie de spintronique. Dans le second chapitre, nous exposons la théorie de la DFT suivi par une description détaillée du code Wien2k. Dans le troisième chapitre nous résumons les principaux résultats de notre étude ainsi que les différentes interprétations et nous terminons ce travail par nos conclusions et nos perspectives.

Chapitre 01

Magnétisme et les demi-métaux

« La connaissance des mots conduit à la connaissance des choses »

Platon

1.1. Introduction

Le phénomène de magnétisme est observé lorsqu'un matériau exerce une force attractive ou répulsive sur un autre matériau. Il provient principalement du mouvement des particules chargées électriquement. Les électrons dans les atomes ont un mouvement planétaire en ce qu'ils font le tour du noyau, ce mouvement orbital et de spin provoque des moments magnétiques séparés, qui contribuent au comportement magnétique des matériaux. Ainsi, chaque matériau peut répondre à un champ magnétique. Cependant, la manière dont un matériau réagit dépend beaucoup de sa structure atomique, et détermine si un matériau sera fortement ou faiblement magnétique [1]. Ainsi, on peut dire qu'il existe plusieurs types de magnétisme de base : le diamagnétisme, le paramagnétisme et le ferromagnétisme. D'autres formes comme l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme existent et ils sont considérés comme des sous-classes du ferromagnétisme. Par ailleurs, l'une des caractéristiques de ces matériaux les plus utilisées actuellement est la demi-métallicité ferromagnétique. Le matériau qui la possède s'appelle demi-métal. Par définition c'est un matériau qui se comporte comme un conducteur électrique en ce qui concerne des électrons dont le spin donné (up ou down) et comme un isolant électrique ou un semi-conducteur par rapport aux électrons dont le spin opposé.

Tous les matériaux demi- métallique sont des ferromagnétiques et on les appelle Demi-Métal Ferromagnétique (Half-Metal Ferromagnetic, HMF) [2]. Par contre les matériaux ferromagnétiques ne sont pas toujours des demi-métaux. L'intérêt essentiel de ces matériaux a donné naissance à la spintronique aux années 1988 [3] [4] [5]. Leur rôle est également prépondérant dans le stockage de l'information.

Dans ce qui suit, nous allons présenter brièvement l'origine du magnétisme puis nous allons citer les différents types des matériaux classés selon leur comportement magnétique. Ensuite nous définirons le concept de demi-métaux. Enfin, nous terminons ce chapitre par une définition de la spintronique et ses applications.

1.2. Magnétisme

1.2.1. Origine de magnétisme

Le magnétisme d'un matériau à l'échelle macroscopique est agi par le comportement des moments magnétiques des atomes à l'échelle microscopique. Pour comprendre l'origine du magnétisme, nous devons étudier le moment magnétique atomique produit par les atomes libres. En effet, un électron tournant sur son orbitale est une charge électrique en mouvement qui engendre un champ magnétique, de plus, la rotation de l'électron sur lui-même (c'est le spin de l'électron) engendrera aussi un champ magnétique, le mouvement orbital et le spin (**Figure 1.1**) génère donc des dipôles magnétiques qui sont caractérisés par un moment magnétique et qui seront influencer par l'application d'un champ magnétique extérieur.

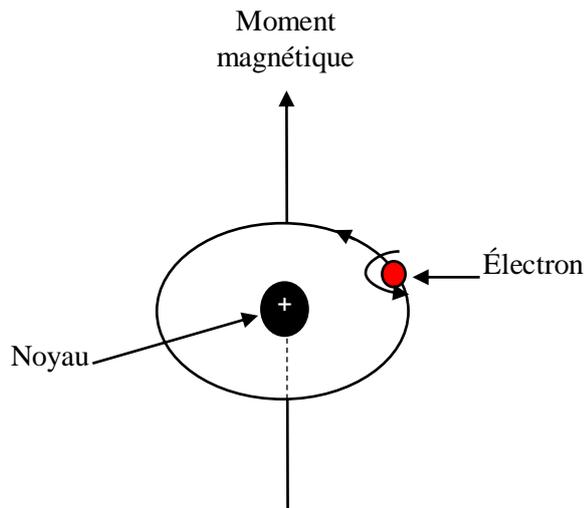


Figure 1.1 : Origine de magnétisme

Le moment magnétique orbital : $M_0 = m\mu_B$, ou m est le nombre quantique magnétique associé à l'électron et $\mu_B = \left(\frac{eh}{4\pi m_e}\right)$, est le magnéton de Bohr. Le moment magnétique de spin est : $M_s = \pm \mu_B$, selon que le spin de l'électron est égal à $\pm \frac{1}{2}$.

Le moment magnétique total de l'atome égal à la somme vectorielle des moments magnétiques orbitaux et de spins de tous les électrons gravitant autour du noyau de cet atome. Si deux électrons sont appariés, c'est-à-dire ont de spins opposés, leurs moments magnétiques de spins sont des signes opposés et s'annulent, ces deux électrons ne contribuent pas au moment magnétique global de l'atome, de plus le moment magnétique résultant des électrons de toute couche ou sous-couche électrique est nulle, le moment magnétique nette de l'atome dépendra donc seulement des électrons appartenant aux couches électroniques extérieurs pour les quelles la somme des nombres quantiques m n'est pas nulles.

Les moments magnétiques des matériaux peuvent être changés par l'application d'un champ magnétique extérieur. Pour caractériser la réponse de la matière aux champs magnétiques appliqués, la susceptibilité magnétique χ est utilisée. Cette dernière est une grandeur caractéristique des propriétés magnétiques, qui dépend à la fois de la température, de l'état d'aimantation et de la fréquence, mais aussi de la composition chimique, de la structure cristalline ou encore de la structure granulaire. La susceptibilité magnétique est définie comme le rapport entre l'aimantation M et le champ magnétique appliqué H :

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (1.1)$$

A l'aide de ces caractéristiques, il est possible de classer les substances à des familles des matériaux magnétiques.

1.2.2. Classification des matériaux magnétiques

Les matériaux magnétiques se partagent en deux grandes familles : les matériaux magnétiques non ordonnés et les matériaux magnétiques ordonnés. La première famille correspond au magnétisme non coopératif, est une catégorie dans laquelle on trouve les diamagnétiques et les paramagnétiques, et la seconde correspond au magnétisme coopératif où l'on trouve les ferromagnétiques, en plus, l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme qui sont considérés comme des sous-classes du ferromagnétisme.

1.2.2.a. Matériaux magnétiques non ordonnés (magnétisme non-coopératif)

1. Les matériaux diamagnétiques ($\chi < 0$)

Le diamagnétisme est une propriété magnétique fondamentale [6]. Ces matériaux sont composés d'atomes ayant tous des couches électroniques complètes et qui ne possèdent pas de moment magnétique permanent [7]. Lorsqu'on applique un champ magnétique extérieur à un matériau diamagnétique, les charges électriques tendent à protéger l'intérieur du matériau. En effet, sous l'influence de ce champ, les charges se déplacent pour produire un courant qui à son tour va produire un champ magnétique opposé à celui qui lui a donné naissance (**Figure 1.2**). La susceptibilité magnétique est faible, négative et aussi pratiquement indépendante du champ et de la température, est de l'ordre de 10^{-5} [8]. Parmi les substances qui présentent un comportement diamagnétique, il existe : le quartz, la calcite, les feldspaths, le bismuth métallique et certaines autres molécules organiques comme le benzène [9].

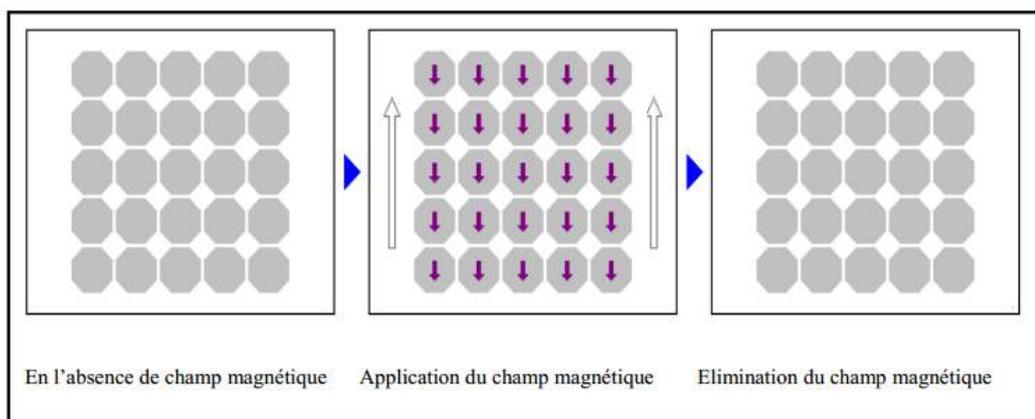


Figure 1.2 : schéma illustratif du diamagnétisme

2. Les matériaux paramagnétiques ($\chi > 0$)

Dans la nature, il existe certains matériaux à couches non remplies. Il en résulte le non compensation des moments orbitaux et de spins. Une telle situation donne naissance à un moment magnétique résultant pour chaque atome. Ces moments ont tendance à s'orienter dans le sens du champ excitant (**Figure 1.3**) et provoquent l'aimantation globale du matériau. Ce dernier est appelé matériau paramagnétique [10]. La susceptibilité magnétique des matériaux paramagnétique est positive et faible où elle est

diminuée en fonction de la température, sa valeur est comprise entre 10^{-3} et 10^{-5} à température ambiante. L'aluminium, le manganèse et le tungstène sont des exemples de matériaux paramagnétiques.

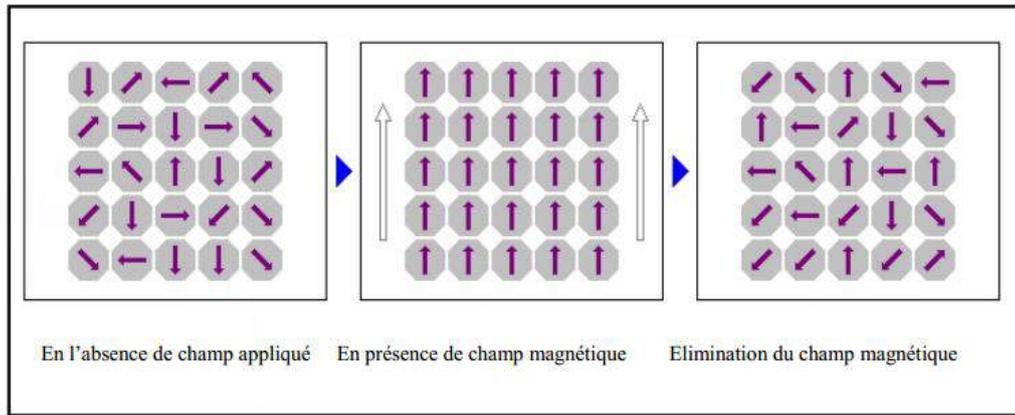


Figure 1.3: schéma illustratif du paramagnétisme.

1.2.2.b. Matériaux magnétiques ordonnés (magnétisme coopératif) ($\chi > 0$)

1. Les matériaux ferromagnétiques

Quand nous pensons à des matériaux magnétiques, les premiers éléments qui se présentent à notre esprit sont le fer, le nickel, le cobalt et la magnétite. Dans ces matériaux, il existe une forte interaction entre les moments magnétiques qui entraîne les forces d'échange, qui est due à l'échange des électrons [11], sous l'influence de ces forces, les moments magnétiques sont alignés parallèlement [12] [13]. Les spins de deux électrons voisins sont orientés de telle façon qu'une forte interaction se produit entre les atomes contenant ces électrons, il s'agit d'un effet quantique. C'est la raison pour laquelle ces moments magnétiques sont alignés parallèlement les uns aux autres, même en absence du champ externe (Figure 1.4). Par ailleurs, la température influence fortement les propriétés magnétiques des matériaux. En effet, l'aimantation d'un tel matériau décroît lorsque la température augmente pour s'annuler à une température de transition ordre/désordre caractéristique appelée température de Curie T_c [12] [14]. À des températures supérieures à T_c , ces matériaux deviennent paramagnétiques. Le comportement ferromagnétique existe dans les métaux de transition, les terres rares, les

alliages, les oxydes et les complexes de ces éléments [11] [12]. En plus de ça, la susceptibilité magnétique est grande et positive.

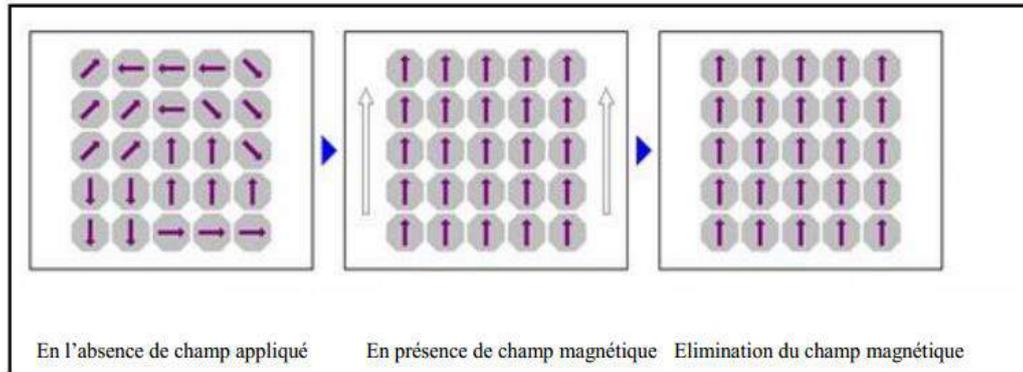


Figure 1.4 : schéma explicatif du ferromagnétisme.

2. Les matériaux antiferromagnétiques

Les matériaux antiferromagnétiques sont constitués de moments magnétiques couplés antiparallèlement. Cette structure conduit à la division de la substance en deux ou plusieurs sous réseaux possédant des moments magnétiques qui s'annulent (Figure 1.5). La résultante à l'échelle macroscopique est donc nulle. La susceptibilité magnétique de ces matériaux est positive mais généralement plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques. De manière similaire aux matériaux ferromagnétiques, pour des températures supérieures à une température critique, appelée température de Néel, ces matériaux se comportent comme des paramagnétiques. Les alliages FeMn et l'oxyde NiO sont des exemples de matériaux antiferromagnétiques. [15]

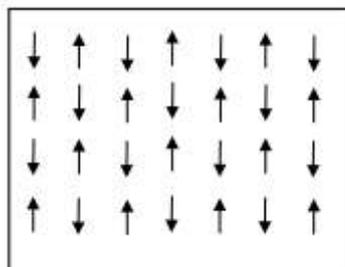


Figure 1.5 : Disposition des dipôles magnétiques dans un cristal antiferromagnétique

3. Les matériaux ferrimagnétiques

Dans un matériau ferrimagnétique, les moments magnétiques sont antiparallèles mais d'amplitude différente (**Figure 1.6**). Il en résulte une aimantation spontanée du matériau. Au-dessus de la température de Curie T_c , l'ordre magnétique est perdu et le matériau se comporte comme un paramagnétique.

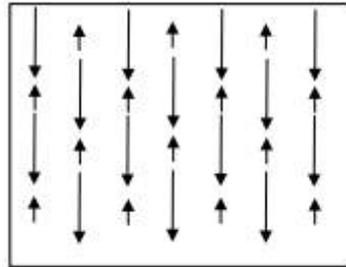


Figure 1.6 : Disposition des dipôles magnétiques dans un cristal ferrimagnétique

1.3. Classification des matériaux ferromagnétiques

1.3.1. Cycles d'hystérésis des matériaux magnétiques

On appelle hystérésis les phénomènes ou les mécanismes irréversibles qui ont lieu lors de l'évolution de l'état du matériau. Le cycle d'hystérésis magnétique représente la variation de l'induction magnétique (ou de l'aimantation) d'un matériau en fonction du champ magnétique appliqué. Il donne les caractéristiques magnétiques intéressantes d'un échantillon. En général, d'un point de vue pratique, on utilise le cycle d'hystérésis des matériaux magnétiques pour remonter à certaines grandeurs physiques telles que l'aimantation à saturation (M_s), l'aimantation rémanente (M_r) et le champ coercitif (H_c) (**Figure 1.7**) [15].

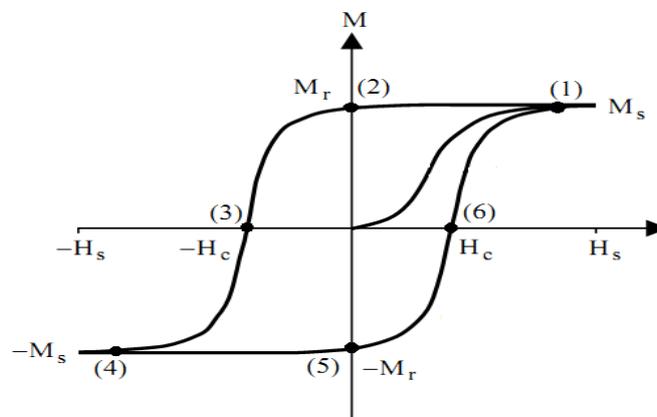


Figure 1.7: Cycles d'hystérésis

Selon la forme du cycle d'hystérésis et la valeur de champ coercitif, les matériaux magnétiques (ferromagnétiques et ferrimagnétiques) peuvent être groupés en deux grands types :

1. Matériaux magnétiques doux

Les matériaux magnétiquement doux s'aimantent et se désaimantent facilement. Ils sont caractérisés par une très haute perméabilité, une forte aimantation à saturation, une faible coercivité (en générale inférieur à 1000 A/m) [16] et par un cycle d'hystérésis très étroit de petite surface donc de petites pertes par hystérésis. Ces matériaux contiennent généralement moins d'impuretés et les parois de domaines magnétiques peuvent facilement être déplacées avec une petite quantité d'énergie. Sont utilisés dans les noyaux (ou circuits magnétiques) des transformateurs, des moteurs et des générateurs, dans les inductances de précision des circuits électroniques, les écrans magnétiques, têtes de lecture ...etc. [17] [18] [19]. Parmi les matériaux magnétiques doux les plus utilisés, nous citons : le fer pur, les alliages Fe-Ni (permalloy), les alliages FeSi, les alliages Fe-Al,... etc. [20].

2. Matériaux magnétiques durs

Les matériaux magnétiquement durs s'aimantent et se désaimantent difficilement. Ils sont caractérisés par une faible perméabilité, un champ coercitif élevé (généralement supérieur à 10 KA/m) et un cycle d'hystérésis large et des valeurs élevées d'aimantation rémanente. Ces matériaux sont utilisés dans les aimants permanents, les aimants de levage, les noyaux des haut-parleurs, les moteurs électriques de faible puissance, les lentilles magnétiques pour tube cathodiques...etc. [18] [21]. Les alliages PtCo, les ferrites dures, Samarium-Cobalt, sont des exemples des matériaux magnétiques durs. Dans **la Figure 1.8**, les cycles d'hystérésis typiques pour les matériaux magnétiques durs et doux sont montrés.

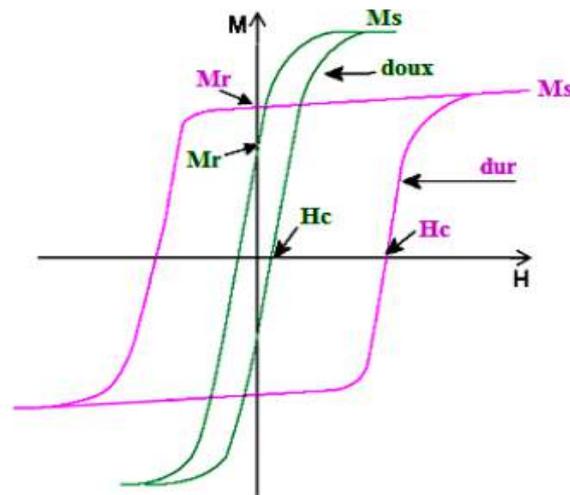


Figure 1.8 : Cycles d'hystérésis des matériaux magnétiques dur et doux.

1.4. Les demi-métaux

Au début des années 1980, Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot et Al [22] qui s'intéresse au calcul de la structure de bandes pour l'alliage demi Heusler NiMnSb [23]. Un demi-métal est un matériau qui se comporte comme un métal dans une des directions de spin («Up » ou bien «Down ») et comme un isolant électrique ou un semi conducteur dans la direction opposée [24]. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque ne contribuent à la conduction que soit des électrons de spin « up » soit des électrons de spin « down » (Figure 1.9). Cette fonctionnalité est appelée le ferromagnétisme demi métallique [25] [26]. Bien que les demi-métaux soient ferromagnétiques, par contre la plupart des substances ferromagnétiques ne sont pas des demi-métaux.

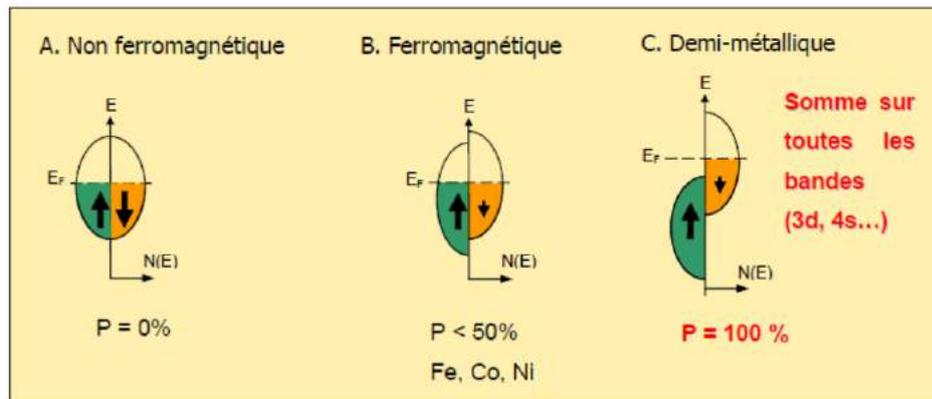


Figure 1.9 : représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi métallique (C).

Les demi-métaux ne doivent pas être confondus avec les ferromagnétiques forts comme le Co ou le Ni. En effet, les bandes 3d du Co ou Ni sont bien polarisées en spin à 100 %, mais les bandes 4s, qui se trouvent au niveau de Fermi, ne sont pas polarisées. Des électrons « up » ou « down » sont donc présents au niveau de Fermi. Pour obtenir un demi-métal, il faut alors une hybridation des bandes 3d et 4s pour que le niveau de Fermi ne se trouve plus dans la bande 4s. C'est pour cela qu'aucun matériau constitué d'un seul atome n'est demi-métallique.

Les demi-métaux ne doivent pas non plus être confondus avec les semi-métaux, comme le bismuth, qui ont un nombre égal de trous et d'électrons du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction.

1.5. La spintronique

1.5.1. Définition

En 1988, les équipes d'Albert Fert et de Peter Grünberg découvrent la magnétorésistance géante (GMR), que l'on peut considérer comme le point de départ de la spintronique qui peut se décrire comme une électronique qui exploite non seulement la charge, mais aussi le spin des électrons. Le concept général de la spintronique est de

placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence, d'abord suggérée par Mott [27] en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60 [28] [29]. La découverte de la GMR a conduit aux premières utilisations pratiques de cette influence. De nombreux autres phénomènes exploitant aussi le spin des électrons se sont ensuite révélés.

L'expression « spintronique » désigne à la fois un ensemble de phénomènes liés à la polarisation en spin des électrons de conduction dans les métaux ferromagnétiques et la famille des dispositifs basés sur ces phénomènes. Un métal ferromagnétique comme le fer ou le cobalt, par exemple, est caractérisé par un décalage des bandes d'énergie des électrons des deux directions de spin **Figure 1.9.B**. Il en résulte que les électrons de spin majoritaire (spin up) et ceux de spin minoritaire (spin down) conduisent le courant en parallèle avec des conductivités différentes ; c'est la base générale des effets de la spintronique. Si l'on veut situer schématiquement la spintronique par rapport à l'électronique à base de semi-conducteurs, on peut dire que la distinction n'est plus entre électrons et trous des semi-conducteurs, mais entre électrons de spin up et électrons de spin down.

1.5.2. Les applications de la spintronique

Le point de départ de la spintronique est la magnétorésistance géante (GMR) en 1988, par les équipes d'Albert Fert [3] [4] et Peter Grunberg [5], et pour laquelle le prix Nobel de physique 2007 leur a été attribué.

La magnétorésistance géante est un outil de choix pour détecter des champs magnétiques de très faible amplitude. L'application principale développée dans les années 90 concerne les têtes de lecture pour disques durs d'ordinateurs, dans des structures artificielles 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 aligné. Les amplitudes observées sont d'un, voire de deux ordres de grandeurs supérieures aux valeurs usuelles observées dans des métaux simples. Une deuxième application n'est pas moins importante que la GMR, est la TMR (Magnétorésistance Tunnel) peut être observé dans les systèmes Ferro/Isolant/Ferro. Elle

se manifeste comme une variation de résistance électrique, d'un courant traversant l'isolant par effet tunnel, en fonction de la configuration de matériaux ferromagnétiques. La conduction purement quantique entre les deux matériaux ferromagnétiques implique que la TMR est liée à la différence d'états disponibles pour le spin up et pour le spin down, de part et d'autre de la barrière. Cependant, d'autres applications d'ores et déjà en voie d'industrialisation, les Mémoire Magnétique à Accès Aléatoire, MRAM (Magnetic Random Access Memory). Sont un nouveau type de mémoire a priori très rapide, non volatile de type magnétique. La MRAM utilisée aujourd'hui, par exemple, dans les applications nomades (téléphones portables, assistants personnels, appareils photo numériques, etc...).

1.6. Conclusion

Enfin, nous dirons qu'il est bien clair d'après ce chapitre que nous pouvons différencier entre les matériaux magnétiques selon leurs comportements magnétiques et selon le cycle d'hystérésis on peut classer les matériaux ferromagnétiques (durs ou doux). Nous avons défini les demi-métaux et enfin le concept de la spintronique et ces application (GMR, TMR, MRAM).

Chapitre 02

Méthode de calcul : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

« Science...

Ne résolut jamais un problème sans créer dix autres. »

George Bernard Shaw

2.1 Introduction

Au 17^{ème} siècle, Isaac Newton formule la mécanique classique dont les lois régissent le déplacement des objets macroscopiques, mais l'étude des caractéristiques structurales et électroniques nécessite d'étudier la matière au niveau microscopique et ainsi la mécanique classique s'avère insuffisante. La mécanique quantique développée au début du 20^{ème} siècle étudie le comportement des particules très petites comme les électrons, les noyaux d'atomes et les molécules.

Le premier postulat de la mécanique quantique déclare que la connaissance de l'ensemble de caractéristiques d'un système atomique, moléculaire ou solide peut être obtenue à partir d'une fonction d'onde déterminée par la résolution de l'équation de Schrödinger, l'équation fondamentale de la mécanique quantique. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps en forte interaction et ceci rend les équations d'états compliqués et difficile à résoudre dans ce cas. Par conséquent, des approximations sont nécessaires.

L'énoncé de Dirac en 1929 « tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation les plus précises possible » [30]. Parmi les approximations qui ont été introduites, on trouve l'approximation de Born Oppenheimer et celle de Hartree-Fock qui permet la résolution de l'équation de Schrödinger mais pas pour un grand nombre de particules. Autrement dit ces approximations semblent insuffisantes pour étudier le comportement de la matière à l'échelle atomique dans des systèmes comprenant jusqu'à plusieurs centaines d'atomes par cellule unitaire. C'est pour cette raison, la Théorie de la Fonctionnel de Densité (Density Functional Theory ou DFT) a été inventée avec des approximations telle que la Densité Locale (LDA, Local Density Approximation) et celle du Gradient Généralisé (GGA) afin d'exprimer les fonctionnelles d'échange et corrélation.

Cependant, l'amélioration la plus importante qui a été effectuée dans les méthodes ab-initio, a été la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW en traitant le potentiel total et qui est basée sur la DFT. Elle est utilisée avec succès pour calculer les structures électroniques des matériaux.

Dans ce qui suit, nous commençons tout d'abord par les approximations quantiques fondamentales introduites pour résoudre l'équation de Schrödinger pour un système complexe, à savoir l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation de Hartree-

Fock. Nous introduisons par la suite le concept de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est basé principalement sur les théorèmes d'Hohenberg et Kohn (1964) et l'approche de Kohn et Sham (1965). Nous expliquons comment le potentiel d'échange-corrélation peut être traité à travers différentes approximations (LDA, GGA). Ensuite nous décrivons les différents choix possibles pour la base des fonctions d'ondes et pour la forme du potentiel, plus particulièrement les Ondes Planes Linéairement Augmentées + Orbitales Locales (LAPW+IO) couplée au Potentiel Total (FP), et qui est implémentée dans le code WIEN2k utilisé dans ce travail.

2.2 Résolution de l'équation du Schrödinger

Un matériau peut être considéré comme un système ordonné de particules lourdes chargées positivement (N noyaux) entouré de particules légères chargées négativement (n électron) en interaction.

La connaissance des propriétés électroniques d'un système nécessite la détermination de son énergie interne. Pour cela, il faut résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps [31] donnée par :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = E\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \quad (2.1)$$

\hat{H} : L'opérateur Hamiltonien.

Ψ : La fonction d'onde.

E : L'énergie du système.

\vec{r}_i et \vec{R}_I sont les coordonnées des électrons et des noyaux respectivement

La forme explicite de l'Hamiltonien \hat{H} est donnée par :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_N + \hat{V}_{Nn} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{NN} \quad (2.2)$$

$\hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_i^2$: est l'opérateur de l'énergie cinétique des électrons.

$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \vec{\nabla}_I^2$: est l'opérateur de l'énergie cinétique des noyaux.

$\hat{V}_{Nn} = -\sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$: est l'opérateur de l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: est l'opérateur de l'énergie potentielle de répulsion entre deux électrons i et j.

$\widehat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$: est l'opérateur de l'énergie potentielle de répulsion entre deux noyaux I et J.

Remarque : dans un système d'unités atomiques on a : $\hbar = m_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$

Dans le cas d'un solide (c.à.d. un grand nombre de particules), la résolution de l'équation de Schrödinger n'est possible qu'après avoir effectué certaines approximations sur l'Hamiltonien en question. Dans le paragraphe suivant, nous commençons par l'approximation de Born-Oppenheimer qui constitue la base des approximations ultérieures.

2.3 Approximation de Born-Oppenheimer 1927

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation. Le concept de base de l'approximation Born et Oppenheimer est de découpler le mouvement des noyaux à celui des électrons en se basant sur le fait que la masse des électrons est trop faible et donc qu'ils bougent beaucoup plus vite que les noyaux. Par conséquent, on peut considérer que les électrons sont déplaçant dans un champ moyen créé par des noyaux immobiles [32], donc on néglige l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante. L'Hamiltonien total du système donné par l'équation (2.2) se réduit à ce qu'on appelle l'Hamiltonien électronique [32] :

$$\widehat{H} = \widehat{T}_n + \widehat{V}_{Nn} + \widehat{V}_{nn} \quad (2.3)$$

Alors l'équation de Schrödinger est écrite comme suite :

$$(\widehat{T}_n + \widehat{V}_{Nn} + \widehat{V}_{nn}) \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = E\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \quad (2.4)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à découpler la dynamique nucléaire et électronique. Dans ce cas la fonction d'onde totale de système peut être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les électrons $\Psi_{\text{él}}^{\vec{R}_I}(\vec{r}_i)$ et autre fonction d'onde décrivant les noyaux $\Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_I)$. La fonction d'onde nucléaire dépend uniquement des coordonnées des noyaux, tandis que la fonction d'onde électronique sera calculée pour une position donnée des noyaux, donc elle dépendra de paramètres liés aux coordonnées nucléaires (\vec{R}_I).

$$(\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = \Psi_{\text{él}}^{\vec{R}_I}(\vec{r}_i) \times \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_I)) \quad (2.5)$$

$$[(\hat{T}_n + \hat{V}_{Nn} + \hat{V}_{nn})\Psi_{\text{él}}^{\vec{R}_1}(\vec{r}_i) \times \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_I)] = E[\Psi_{\text{él}}^{\vec{R}_1}(\vec{r}_i) \times \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_I)] \quad (2.6)$$

Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore impossible à cause de l'existence du terme d'interaction électron-électron \hat{V}_{nn} . Cette difficulté oblige à passer par d'autres approximations pour résoudre ce problème, comme l'approximation d'Hartree.

2.4 Approximation de Hartree 1928 (Approximation des électrons indépendants)

En 1928, Douglas Hartree [33] fut le premier à proposer une approximation qui est basée sur la notion des électrons indépendants. En tenant compte de cette approximation, le système à "n" électrons devient un ensemble d'électrons indépendants, sans corrélation et sans spin, chacun se déplaçant dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système. Dans ce cas, l'Hamiltonien du système s'écrit comme la somme des Hamiltoniens mono-électronique [34], et la fonction d'onde totale écrite comme un produit des fonctions d'onde à un seul électron [35] :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n H_i \quad (2.7)$$

Où H_i est le Hamiltonien mono-électronique.

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \psi_i(\vec{r}_i) \quad (2.8)$$

Dans ce modèle simplifié, on traite chaque électron individuellement : l'équation de Schrödinger à "n" électrons se ramène à "n" équations de Schrödinger à 1 électron : (équation de Hartree) :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}_i, \vec{R}) + V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right) \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (2.9)$$

Où $V_{\text{ext}}(\vec{r}_i, \vec{R})$ représente l'interaction attractive entre l'électron de coordonnée \vec{r}_i et les noyaux de coordonnées \vec{R} et $V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ est le potentiel d'Hartree issu de l'interaction coulombienne répulsive entre un électron de coordonnée \vec{r}_i plongé dans le champ moyen des autres électrons de coordonnées \vec{r}_j . Ce potentiel est calculé en supposant qu'il existe une densité des électrons $\rho_i(\vec{r}_j)$ associée à chaque électron, cette densité est la probabilité (d'existence) de présence de l'électron :

$$V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \int \frac{\rho_i(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d^3 \vec{r}_j \quad (2.10)$$

Avec :

$$\rho_i(\vec{r}_j) = \sum_{j \neq i}^n |\psi_j(\vec{r}_j)|^2 \quad (2.11)$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse des électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte les corrélations et la nature des électrons comme des fermions, et elle ne respecte pas aussi le principe d'exclusion de Pauli, parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Finalement, c'est plus important de comprendre la méthode de Hartree-Fock étant donné qu'elle est considérée comme la première étape dans l'évolution théorique de la DFT.

2.5 Approximation de Hartree-Fock (1930)

Le défaut principal de l'équation de Hartree est qu'elle est contradiction avec le principe de Pauli, qui proposa un principe en 1925. Selon lequel, les électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique. Par la suite, ce principe est généralisé à tout fermion ou particule de spin demi-entier [36]. En 1930, Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant appelé « déterminant de Slater » [37].

$$\Psi_{\text{HF}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_n) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_n(\vec{r}_1) & \Psi_n(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (2.12)$$

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est un facteur de normalisation.

Ψ représente la fonction d'onde d'un système de "n" électrons dans la représentation spin-orbite.

Afin de chercher les fonctions d'ondes spin-orbitales mono électroniques $\psi_i(\vec{r})$, (orthonormées) qui minimisent l'énergie, on résout l'équation de Schrödinger en insérant $\Psi(\vec{r})$ sous la forme du déterminant de Slater et l'équation de Hartree-Fock s'écrivent comme sous la forme suivante :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_{\text{H}}(\vec{r}) + V_{\text{X}}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (2.13)$$

Où $V_{\text{X}}(\vec{r})$ est le potentiel non linéaire et non locale d'échange introduit par Fock, il est défini par son action sur une fonction d'onde $\psi_i(\vec{r})$.

$$V_{\text{X}}(\vec{r}) = - \int \frac{\sum \psi_i^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}') \psi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' \quad (2.14)$$

Par l'utilisation de la méthode variationnelle, on veut calculer l'énergie du système de "n" électrons E^{HF} (énergie de Hartree-Fock) :

$$E^{\text{HF}} = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (2.15)$$

Avec $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ car ψ est normalisée, et donc on obtient E^{HF} comme suite :

$$E^{\text{HF}} = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (2.16)$$

$$E^{\text{HF}} = \left\langle \psi \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi \right\rangle + \langle \psi | V_{\text{ext}}(\vec{r}) | \psi \rangle + \langle \psi | V_{\text{H}}(\vec{r}) | \psi \rangle + \langle \psi | V_{\text{X}}(\vec{r}) | \psi \rangle \quad (2.17)$$

L'énergie de Hartree-Fock devient la somme de l'énergie cinétique des électrons, externe, de Hartree et d'échange :

$$E^{\text{HF}} = E_{\text{cin}} + E_{\text{ext}} + E_{\text{H}} + E_{\text{X}} \quad (2.18)$$

La différence entre l'énergie exacte non relativiste et l'énergie Hartree-Fock dans une base complète est appelée énergie de corrélation E_{corr} , C'est une mesure de l'erreur introduite par l'approximation de Hartree-Fock et elle est principalement due à la répulsion quasi instantanée des électrons dont ne tient pas compte le potentiel de Hartree V_{H} .

Dans un schéma de ce type, on peut considérer que les électrons sont souvent proches les uns des autres car l'interaction électrostatique n'est traitée que par des termes moyennés. Le terme de répulsion inter électronique est donc trop grand et l'énergie E^{HF} est plus grande que l'énergie exacte E_{exacte} [38].

Le déterminant de Slater permet donc d'obtenir une fonction d'onde multiélectronique antisymétrique respectant la règle de Pauli. Mais, malgré les résultats très satisfaisants obtenus, cette approche négligeant le terme de corrélation électronique du système.

Plusieurs méthodes ont été développées pour aller au-delà de la méthode d'Hartree-Fock et tenir compte des corrélations électroniques, ce sont les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité [39] [40] qui consistent à décrire le système en fonction de sa densité mono-électronique.

2.6 Fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT (Density Functional Theory) est une méthode de calcul de la structure électronique dans laquelle la densité électronique $\rho(\vec{r})$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps comme c'est le cas

pour la méthode Hartree-Fock. Le principe fondamental de cette théorie est que toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

Du point de vue historique, la DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi [41] [42] à la fin des années 1920, mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn [43] d'une part et Kohn et Sham [44] d'autre part permet d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT que l'on utilise aujourd'hui.

2.6.1 Densité électronique

Les électrons sont des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimé et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (X, Y, Z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N_e (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\int \rho(\vec{r})dr = N_e \quad (2.19)$$

$$\int \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.20)$$

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire dr .

2.6.2 L'approximation de Thomas-Fermi

La Théorie de la fonctionnelle de la densité tire ses origines du modèle de Thomas-Fermi. Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique Thomas et Fermi (1927) [45] [46] avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité. Ils ont utilisé l'expression locale de l'énergie cinétique et l'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogènes pour construire les mêmes quantités pour le système inhomogène de la façon suivante :

$$E_\alpha = \int E_\alpha[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2.21)$$

Où $E_\alpha[\rho(\vec{r})]$ représente la densité d'énergie correspondante à la portion α pour le gaz homogène d'électrons, cette méthode repose sur un modèle statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée était de postuler que les électrons sont distribués d'une manière uniforme dans l'espace des phases, dans chaque volume $V = L^3$ on a un certain nombre fixe des électrons N et nous supposons que les électrons de chaque cellule sont des fermions indépendants à la température 0 K [45].

Pour chaque élément volumique $d^3\vec{r}$ il est possible de remplir une sphère d'espace de mouvement jusqu'au rayon de Fermi R_f [47] :

$$V = \frac{4}{3}\pi R_f^3 \quad (2.22)$$

Le nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne :

$$n(\vec{r}) = \frac{8}{3V} \pi R_f^3 \quad (2.23)$$

D'après la distribution de Fermi-Dirac donnant la densité de charge sous la forme suivante :

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E_f^{\frac{3}{2}} \quad (2.24)$$

Avec E_f est l'énergie de Fermi. Par contre l'énergie cinétique du gaz homogène est donnée par la formule suivante :

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (2.25)$$

Ça veut dire que la densité de l'énergie cinétique est donnée comme suit :

$$E(\rho) = \frac{3}{5} \frac{\hbar}{2m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad (2.26)$$

Donc l'énergie cinétique est écrite sous la forme :

$$T_{TF} = C_K \int \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} d^3\vec{r} \quad (2.27)$$

Avec $C_K = \frac{3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}}{10} = 2.871$ u.a, c'est-à-dire que le système inhomogène est considéré localement comme étant un système homogène, c'est la même approximation utilisée dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le point faible de cette démarche réside cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitale et ne lui permet pas d'atteindre une précision satisfaisante.

Un peu plus tard, Dirac [47] a proposé que les effets d'échanges soient pris en compte en incorporant un terme correspondant à la densité d'énergie d'échange dans un

gaz homogène d'électrons. Toutes ces approximations auparavant ont contribué au développement de la théorie de la fonctionnelle de densité.

2.6.3 Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964)

En 1964, Pierre Hohenberg et Walter Kohn [47] ont repris le modèle de Thomas et Fermi, selon lequel les propriétés électroniques d'un système en interaction sont déterminées par la densité électronique, et ils ont montré qu'il existe une unique fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(\vec{r})]$ associée au principe variationnel. Ainsi, la théorie de la fonctionnelle de la densité est fondée sur deux théorèmes mathématiquement rigoureux [47], le premier dit d'existence et le second dit variationnel.

Théorème 1 : « Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ est uniquement déterminé, à une constante additive près, par une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$ ».

➤ Le premier théorème [48] consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique.

Le potentiel $V_{\text{ext}}(\vec{r})$, est en effet, déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique (ρ). Ainsi, le nombre d'électron N_e et le potentiel $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ définissent toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système. La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité des particules de l'état fondamental.

$$E(\rho_0) = \text{Min. } E(\rho) \quad (2.28)$$

Théorème 2 : « L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E = E[\rho(\vec{r})]$, et le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$ (principe variationnel). Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité ».

➤ Selon le deuxième Théorème [48], la vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie $E[\rho]$, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

$$\left. \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_0} = 0 \quad (2.29)$$

En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est donc une fonctionnelle de la densité $\rho(\mathbf{r})$, que nous pouvons réécrire en séparant distinctement les parties qui dépendent du système (N_e, V_{ext}) de celles qui ne le sont pas :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r} \quad (2.30)$$

$$F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = E_{\text{cin}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{nn}}[\rho(\vec{r})] \quad (2.31)$$

F_{HK} est la fonctionnelle de la densité pour n'importe quel système à plusieurs électrons. En fait, il n'y a pas une formule explicite pour la fonctionnelle et notamment ce sont les fonctionnelles de l'énergie cinétique des électrons E_{cin} et le potentiel d'interaction électron-électron E_{nn} qui sont inconnues.

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale. L'énergie d'un système de N_e électrons interagissant est donc une fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut-être réalisée de manière itérative. Cependant, à ce stade la DFT permet de reformuler le problème mais pas de le résoudre compte tenu de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle $F_{\text{HK}}[\rho]$. Il est par conséquent nécessaire de recourir à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn et Sham [48] établies dont l'objectif de fournir les fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

2.6.4 Approche de Kohn-Sham (1965)

Comme nous l'avons vu précédemment, la fonctionnelle F_{HK} regroupe deux termes (E_{cin} et E_{nn}) eux-mêmes fonctionnelles de la densité. Seulement, leur expression analytique pour le système de N_e électrons interagissant est inconnue. Walter Kohn et Lu Sham [48] ont envisagé ce problème sous un autre angle. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), Pour ce faire, ils ont introduit la notion de système fictif d'électrons sans interaction de même densité $\rho(\vec{r})$, que le système d'électrons en interaction (**Figure 2.1**). En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N électrons non interagissant comme une

fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$, Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction et sans interaction a, en réalité, de nombreuses conséquences.

- Passage d'une description basée sur la fonction d'onde à N_e électrons (ψ) à N fonctions d'ondes à un électron (ϕ_i)
- Détermination de la densité électronique à travers la sommation de $|\phi_i|^2$ sur tous les états occupés au lieu de considérer l'intégrale de $|\psi|^2$

Selon cette approche, l'énergie cinétique T_n et l'énergie potentielle E_{nn} des N électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommer classique et non classique.

- L'énergie cinétique classique (T_n^{ind}) provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique $E_{nn}^{\text{classique}}$ n'est autre que l'énergie de Hartree.
- Le reste (énergie cinétique et potentielle non classiques) a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange-corrélation, E_{XC}

Une manière de définir cette nouvelle fonctionnelle est de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte.

$$E_{XC} = (T_n - T_n^{\text{ind}}) + (E_{nn} - E_{nn}^{\text{ind}}) \quad (2.32)$$

$$F[\rho] = T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \cdot d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.33)$$

Tous les deux premiers termes peuvent être calculés exactement parce qu'ils correspondent à un terme précédemment décrit pour la partie énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ et celle de répulsion coulombienne (terme Hartree). Le troisième terme de l'énergie d'échange corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ apparaît comme la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un système d'électrons sans interaction et celle de Hartree, d'autre part, comprenant ainsi toutes les contributions multi corps. Ainsi, la fonctionnelle de l'énergie totale du système devient, après avoir tenu compte du terme $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$, égale à :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_{\text{cin}}^{\text{ind}}[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.34)$$

Soit :

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \left\langle \phi_i \left| \frac{-\nabla_i^2}{2} \right| \phi_i \right\rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}d^3\vec{r}' + \int V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} + E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] \quad (2.35)$$

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger mono électroniques. Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations indépendantes, les équations de Kohn-Sham :

- La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow V_{\text{eff}}[\rho(\vec{r})] = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] \quad (2.36)$$

- La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono électroniques dans le but d'obtenir les ϕ_i

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) \rightarrow \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}} \right] \phi_i = E_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.37)$$

- La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde mono électroniques :

$$\phi_i(\vec{r}) \rightarrow \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.38)$$

Pour résoudre le système d'équations de Kohn-Sham il faut donner une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation E_{XC} . Dans les deux prochaines sections, nous allons préciser le sens physique de ce potentiel et présenter deux méthodes approximatives de calcul de cette grandeur.

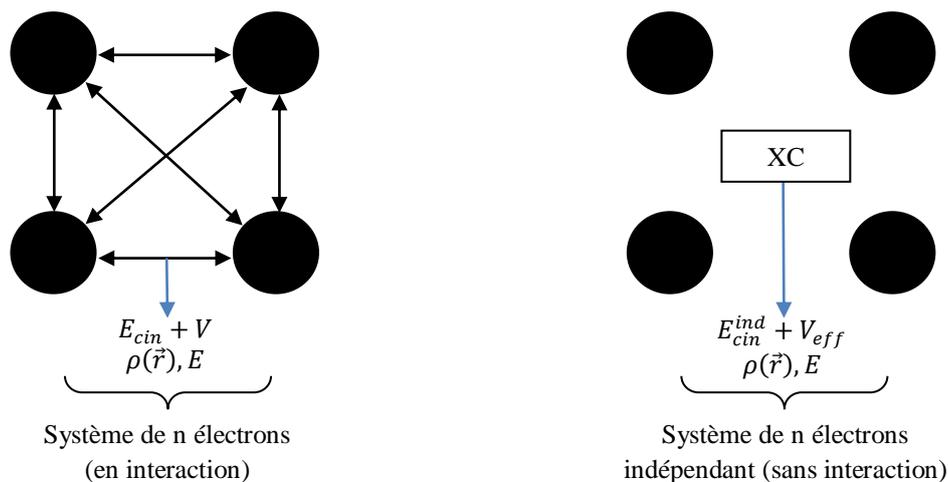


Figure 2.1 : modélisation d'un système d'électrons corrélés par un système d'électrons indépendants.

2.6.5 Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de Kohn-Sham est ramenée à la résolution le problème de "n" équations en simples équations d'électrons indépendants dites les équations de Kohn-Sham [48], de la forme suivante :

$$H_{KS}\phi_i(\vec{r}) = E_i\phi_i(\vec{r}) \quad (2.39)$$

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC} + V_{ext} \quad (2.40)$$

H_{KS} : Hamiltonien de Kohn-Sham

Pour calculer la nouvelle densité décrite sous forme d'une sommation des densités d'électrons indépendants, les solutions (les fonctions d'ondes $\phi_i(\vec{r})$) seront réinjectées dans l'équation suivante :

$$\phi_i(\vec{r}) \rightarrow \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.41)$$

Mais, en fait la solution $\phi_i(\vec{r})$ ne peut être calculée avant que nous pouvons déterminer V_{XC} et V_{ext} dans l'Hamiltonien H_{KS} . Une procédure d'itération sera donc nécessaire (**Figure 2.2**).

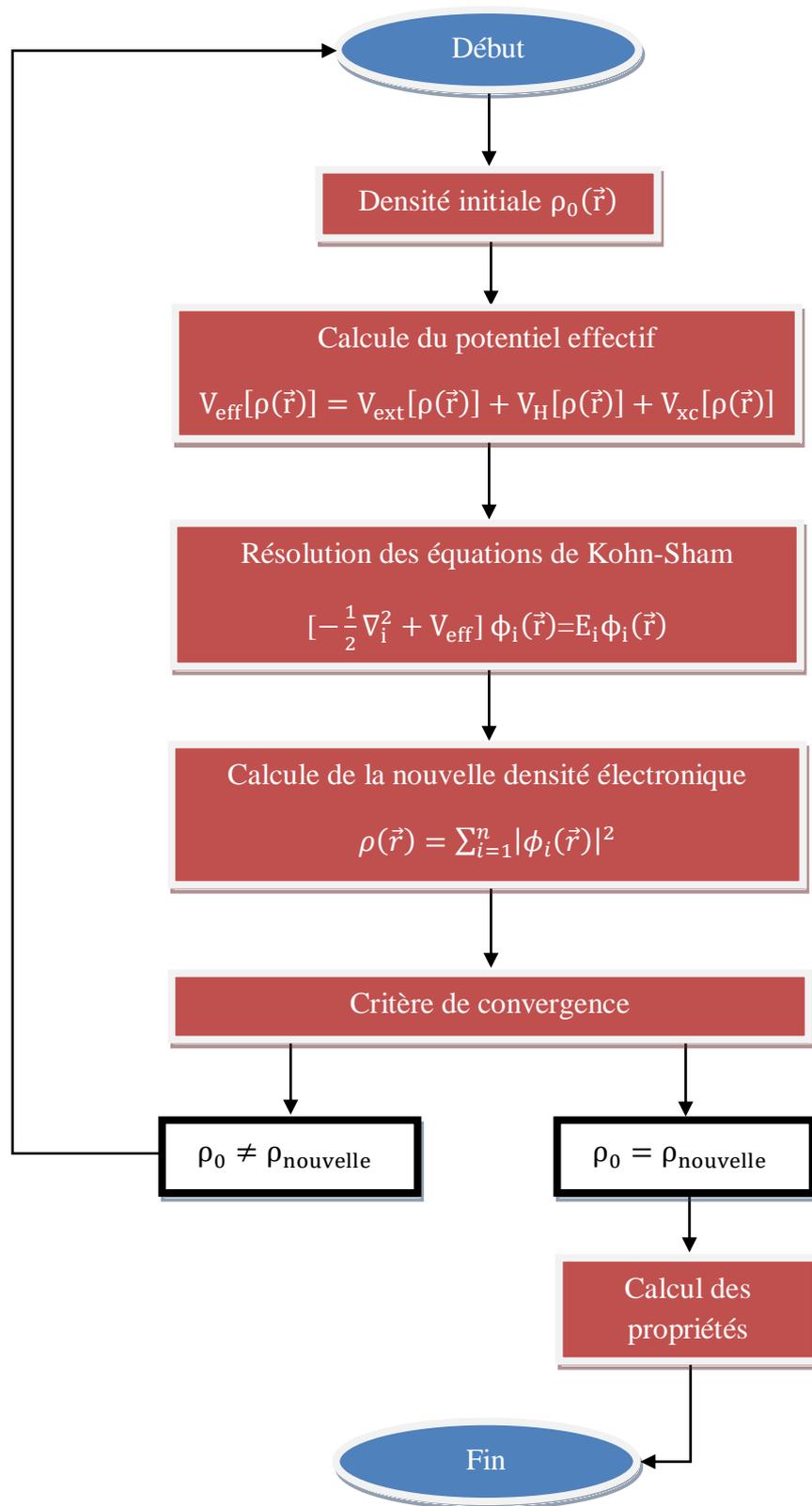


Figure 2.2 : organigramme de la procédure auto cohérente destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham.

Nous avons maintenant une méthode pratique pour résoudre le problème électronique des états fondamentaux, si la densité électronique est donnée, toutes les propriétés d'un système peuvent être calculées via l'approche de Kohn-Sham [48]. Ceci est devenu possible grâce au modèle des électrons indépendants, mais pour le calcul pratique de l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations telles que l'approximation de la densité locale (LDA) et celle du gradient généralisé (GGA) pour évaluer ce terme. [49]

2.6.6 Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'approximation LDA [48] (en anglais, Local Density Approximation) est l'approximation la plus simple qui présente la continuité de la démarche de Kohn et Sham qui ont souligné dans leur article original [50] le fait que l'on peut considérer le potentiel d'échange corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r . L'approximation LDA consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogènes. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime selon l'équation suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (2.42)$$

Avec : $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(\vec{r})$ constante. La fonctionnelle $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation, telle que:

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \epsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \epsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (2.43)$$

Où: $\epsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ fonctionnelle d'échange et $\epsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$: fonctionnelle de corrélation

Le terme d'échange, terme dit « échange de Dirac » [51] et donné par :

$$\epsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -C_x \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Avec } C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.44)$$

$$\epsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -C_x \int \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d\vec{r} \quad (2.45)$$

La partie échange $\epsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ peut être exprimée analytiquement, tandis que la partie corrélation $\epsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ ne peut être exprimée de manière exacte.

Le potentiel d'échange et de corrélation proposé dans l'approche LDA est exprimé par :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.46)$$

En tenant compte du spin électronique, il existe une version de la LDA connue sous le nom de l'approximation de la densité de spin local (LSDA : Local Spin Density Approximation). De ce fait, la densité de charge et l'énergie d'échange et de corrélation dépendront du spin à travers les deux relations [52] [53] :

$$\rho(\vec{r}) = [\rho(\vec{r})_{\uparrow}\rho(\vec{r})_{\downarrow}] \quad (2.47)$$

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})_{\uparrow}\rho(\vec{r})_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (2.48)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation sera donc exprimé par la relation suivante :

$$V_{xc,\uparrow\downarrow}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})_{\uparrow},\rho(\vec{r})_{\downarrow}]}{\sigma\rho(\vec{r})_{\uparrow\downarrow}} \quad (2.49)$$

Où les flèches $\uparrow\downarrow$ indiquent la direction du spin.

L'approximation LDA a fait ses preuves notamment dans le traitement des systèmes homogènes. Cependant, les systèmes réels sont inhomogènes, c'est-à-dire que la densité électronique varie dans l'espace de plus la partie corrélation, quant à elle, ne peut pas être exprimée de manière exacte. D'où la nécessité de faire appel à d'autres approximations qui prennent en compte cette variation. C'est l'objet des méthodes dites GGA présentées dans la section suivante.

2.6.7 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation LDA ou LSDA donne des résultats fiables et bien adaptés au calcul d'un système avec une densité électronique uniforme. Mais, dans l'expérimentale c'est très rare où on trouve des solides ou molécules dans la forme d'un gaz d'électron homogène, c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Donc, on peut noter que, cette approche était en contradiction avec l'expérimental. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA (generalized Gradient Approximations), dans laquelle le gradient de la densité $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ est introduit afin de rendre compte du non homogénéité de la densité électronique réelle. La GGA permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. De telles fonctionnelles ont la forme générale donné par l'équation :

$$E_{XC}^{LDA} = \int f_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.50)$$

Où f_{xc}^{LDA} dépend en particulier de la GGA utilisée.

Plusieurs expressions des énergies d'échange et de corrélation ont été proposées. Il est possible de les conjuguer à volonté mais, en pratique, seules quelques combinaisons sont utilisées. On retiendra plus particulièrement la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Par (LYP) [54], la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) [55] et que la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew et Wang (PW91) [56] ainsi que la fonctionnelle proposée par Perdew Burke-Ernzerhof (PBE) [57]. L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et elle est connue pour donner de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques. Les systèmes avec de fortes variations de densité électronique sont ainsi décrits plus correctement.

En conclusion, La résolution des équations de Kohn et Sham ne peut être entamée sans le choix d'une base de fonction d'onde. Dans la littérature, on trouve que la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total [FP-L/APW+lo] est la plus recommandée pour l'étude des cristaux infinis et périodiques. C'est ce que nous allons développer dans les paragraphes suivants.

2.7 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total [FP-L/APW+lo]

Le code que nous avons utilisé pour obtenir les résultats présentés dans ce travail est le code WIEN2K [58] qui utilise la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées plus les Orbitales Locales et à Potentiel Total (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave + Local Orbitals, FP-L/APW+lo) [58] dédiée aux cristaux infinis et périodiques. Pour plus de clarté, nous présentons d'abord ici la méthode des ondes planes augmentées (APW), puis ses successives améliorations : la méthode des ondes planes linéarisées (LAPW) et celle des ondes planes augmentées plus les orbitales locales (APW+lo) [59].

2.7.1. Méthode des Ondes Planes Augmentées (LAPW) (Slater-1964)

Nous trouvons l'origine de la méthode dans les travaux de Slater [60] [61]. Après plusieurs modifications faites par Andersen [62]. Cette méthode devient la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

La méthode APW développée par Slater [60] [63], consiste à supposer que la cellule unitaire d'un cristal peut être divisée en deux régions :

- 1- La région des sphères, appelées « Muffin –Tin » à proximité des noyaux, où le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux d'un atome ; ils varient fortement mais selon une symétrie sphérique.
- 2- La région interstitielle, occupant l'espace entre les atomes, où le potentiel dans cette région est considéré constant et les fonctions d'onde sont développées en ondes planes.

Les fonctions d'onde des électrons dans le cristal sont alors développées dans des bases différentes selon la région considérée : Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin –Tin » (**région I**) et Des ondes planes pour la région interstitielle (**région II**). (**Figure 2.3**).

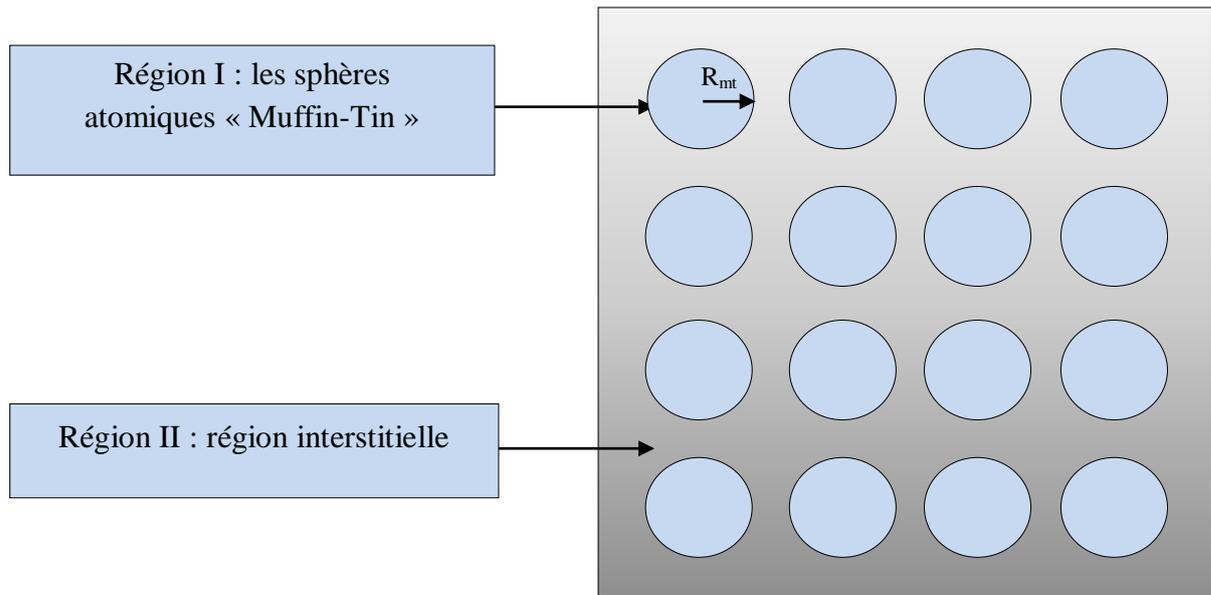


Figure 2.3 : Répartition des cellules unitaires en sphères Muffin-Tin de rayon R_{mt} et en une région interstitielle adoptée dans la méthode APW.

D'après l'approximation muffin-tin, La forme de la fonction d'onde $\varphi(\vec{r})$:

$$\begin{cases} \varphi(\vec{r}) = \sum_{l,m} A_{l,m} U_{l,m}(\vec{r}) Y_{l,m}(\vec{r}) & r < R_{mt} \\ \varphi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G c_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_{mt} \end{cases} \quad (2.51)$$

Ω : Le volume de la cellule unitaire

$A_{l,m}, c_G$: sont des coefficients de développement

$Y_{l,m}(\vec{r})$: Les harmoniques sphériques

$U_l(\vec{r})$: est la solution radiale qui satisfait l'équation de Schrödinger pour l'énergie E_l : qui peut s'écrire sous la forme suivante [64] :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}) - E_l \right\} rU_l(\vec{r}) = 0 \quad (2.52)$$

$V(\vec{r})$: La composante sphérique du potentiel dans la sphère (le potentiel muffin tin).

E_l : L'énergie de linéarisation.

La convergence de cet ensemble de base est contrôlée par le paramètre de coupure «cutoff» paramètre $R_{mt} \times K_{max}$, d'où R_{mt} est le plus petit rayon atomique sphérique dans la cellule unitaire et K_{max} est la magnitude du plus large vecteur d'onde \vec{K} dans la première zone de Brillouin irréductible, \vec{G} est le vecteur du réseau réciproque et r est la position à l'intérieur des sphères.

Les fonctions radiales définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère. Comme le montre l'équation suivante :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{d^2r} - U_1 \frac{d^2rU_2}{d^2r} \quad (2.53)$$

U_1, U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 respectivement.

Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales multipliées par les harmoniques sphériques sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que E_l est égale à la valeur propre E .

Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(\vec{r})$ à la surface de la sphère (MT), On doit considérer que les ondes planes de la région interstitielle se raccordent avec les fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères muffin tin, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients c_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega}U_{lm}(R_{mt})} \sum_G c_G J_l(|\vec{K} + \vec{G}|R_{mt}) Y_{lm}(\vec{K} + \vec{G}) \quad (2.54)$$

J_l : La fonction de Bessel

Où l'origine est prise au centre de la sphère et R_{mt} est son rayon, ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie E_l sont des coefficients variationnel dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales. Pour l'énergie E_l , est égale à la bande d'énergie indiquée par G . Ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas obtenir par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode des ondes planes augmentées ainsi construite représente quelques difficultés de calcul, notamment, les coefficients A_{lm} , contiennent le terme U_l au dénominateur. Or, il est possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l pour lesquels le terme U_l s'annule à la limite de la sphère Muffin-Tin. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications sont apportées, notamment celle proposée par Andersen [62], ainsi que celui de Koelling et Abrman [65] connue sous le nom des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW). La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\varphi(\vec{r})$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_{lm}(\vec{r})$ et de leurs dérivées $\dot{U}_{lm}(\vec{r})$ par rapport à l'énergie.

2.7.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW) (Andersen-1975)

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) est une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées APW, dans laquelle l'espace réel d'un réseau cristallin est aussi divisé en deux régions comme celle dans la méthode APW.

Dans la méthode LAPW un $U_l(\vec{r})$ est construit à une énergie E_0 puis un développement de Taylor est effectué afin de déterminer sa valeur au voisinage de cette énergie :

$$U_l(\vec{r}, \epsilon_n^K) = U_l(r, E_0) + (E_0 - \epsilon_n^K) \left. \frac{\partial U_l(r, E_1)}{\partial E_1} \right|_{E_1=E_0} + O(E_0 - \epsilon_n^K)^2 \quad (2.55)$$

$$\text{Avec : } \dot{U}(r, E_0) = \left. \frac{\partial U_l(r, E_1)}{\partial E_1} \right|_{E_1=E_0}$$

$O(E_0 - \epsilon_n^K)^2$: L'erreur quadratique énergétique.

Les fonctions $U_l(\vec{r})$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}) - E_l \right\} r\dot{U}_l(\vec{r}) = rU_l(\vec{r}) \quad (2.56)$$

En termes de base, les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW et s'écrivent :

$$\begin{cases} \varphi(\vec{r}) = \sum_{lm} [A_{lm}U_l(\vec{r}) + B_{lm}\dot{U}_l(\vec{r})] Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_{mt} \\ \varphi(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > R_{mt} \end{cases} \quad (2.57)$$

Où B_{lm} sont les coefficients de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie, comme les coefficients A_{lm} pour la fonction radiale U_l .

La méthode LAPW soulève les problèmes rencontrés dans la méthode APW, notamment le problème d'asymptote, qui a été résolue en introduisant la dérivée de la fonction radiale (la continuité) assure le non découplement des ondes planes et les orbitales locales, cependant, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [66] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de « cutoff » des ondes planes.

2.7.3. Méthode (APW + lo) (Sjöstedt 2000)

Le problème de la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Une approche alternative est proposée par Sjöstedt et al [67] nommée la méthode APW+lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens, APW+lo combine les avantages de la méthode APW. L'ensemble des fonctions de base d'APW+lo contient les deux types de fonctions d'ondes :

- Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\begin{cases} \varphi(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_{mt} \\ \varphi(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > R_{mt} \end{cases} \quad (2.58)$$

- Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales, définies par :

$$\begin{cases} \varphi(\vec{r}) = \sum_{lm} [A_{lm}U_l(\vec{r}, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(\vec{r}, E_{1,l})] Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_{mt} \\ \varphi(\vec{r}) = 0 & r > R_{mt} \end{cases} \quad (2.59)$$

Cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

2.7.4. La méthode FP-LAPW

La FP-LAPW combine le choix de groupe de base de LAPW avec le traitement complet du potentiel et de la densité de charge [47]. Aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge, il n'existe pas d'approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des sphères Muffin-Tin, c'est le potentiel n'est pas forcément sphérique dans les sphères, en revanche il devient constant entre elles [68] [69]. Le potentiel et la densité de charge sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, ainsi en des séries de Fourier dans les régions interstitielles, cela implique l'originalité du nom potentiel total « Full-Potential ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT qui peut se développer sous la forme suivante :

$$\begin{cases} V(\vec{r}) = \sum_{lm} V_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_{mt} \\ V(\vec{r}) = V_k(\vec{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\vec{r}} & r > R_{mt} \end{cases} \quad (2.60)$$

La FP-LAPW est une méthode qui présente un double avantage à offrir une description complète du potentiel ainsi celle des électrons. Elle sera une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême.

2.8 Description et utilisation du Wien2k

2.8.1. Description générale du code de simulation Wien2k

Le code WIEN2K est un ensemble de programmes élaborés par P. Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [70], qui a permis permettant d'effectuer des calculs quantiques sur les solides périodiques. Ce code est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode FP-LAPW. Il comporte plusieurs programmes séparés et liés par un script C-SHEL permettant d'effectuer des calculs auto-cohérents [71]. WIEN2K constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la DFT. Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles :

- Les bandes d'énergie, la densité des états et la surface de Fermi.
- La densité d'électrons, la densité de spins, et les facteurs de structure aux rayons X.

- L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure.
- Les gradients de champ électrique, les décalages isométriques, les champs hyperfins.
- La polarisation des spins (structures Ferro-, antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite.
- Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X.
- Les propriétés optiques.

2.8.2. L'algorithme du Wien2k

Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du WIEN2k sont illustrés dans le diagramme suivant (**Figure 2.4**). La première étape de calcul est l'initialisation qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux. On commence dans un sous-répertoire correspondant à notre cas (de matériau étudié) et on définit la structure dans `cas.struct`. On peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne `init_lapw`, qui exécute la suite de sous-programmes suivants :

- **NN** : est un sous-programme qui énumère les distances entre plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance D , d'habitude pris égal à 2) et qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique. En outre, il permet un contrôle additionnel très utile du fichier de structure `cas.struct` (équivalence des atomes). Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé `cas.outputnn`.
- **SGROUP** : détermine le groupe spatial (spacegroup) de la structure qui est définie dans le fichier `cas.struct`, et rend en sortie le fichier `cas.struct-sgroup`.
- **SYMMETRY** : est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier `cas.struct` (type de réseau, positions atomiques, etc.), et détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques, et les matrices des opérations de rotation correspondantes.
- **LSTART** : est un programme qui génère les densités atomiques qui seront utilisées par « `dstart` » et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande (c'est-à-dire on choisit le potentiel d'échange-corrélation, par exemple,

LSDA, GGA). De plus ce programme demande l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence.

- **KGEM** : génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B.). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1ère Z.B.
- **DSTART** : produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou 'Self-Consistent') par une superposition de densités atomiques produites dans le sous-programme LSTART.

L'initialisation du calcul ayant ainsi créé toutes les entrées pour le cycle SCF, le processus est alors lancé et réitéré jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande de ligne `run_lapw`, est constitué de cinq sous-programmes [72] :

- ❖ **LAPW0 (POTENTIEL)** : est un sous-programme qui calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb VC et du potentiel d'échange et corrélation Vxc ; il utilise la densité d'électrons totale comme input. LAPW0 divise l'espace en une sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle, et calcule le potentiel d'échange et corrélation numériquement sur une grille (grid) [73].
- ❖ **LAPW1 (BANDES)** : est un sous-programme qui trouve l'hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (ces sorties sont enregistrées dans le fichier `cas.vector`) par une méthode de diagonalisation ; cette dernière consomme la plus grande partie du temps de calcul [72].
- ❖ **LAPW2** : utilise le fichier `cas.vector` ; il calcule l'énergie de Fermi, l'expansion des densités d'électrons de valence constituées des densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère Muffin Tin (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).
- ❖ **LCORE** : calcul les états du cœur de la partie sphérique du potentiel [72].
- ❖ **MIXER** : est un sous-programme dans lequel les densités d'électrons du cœur, des états de semi-cœur (l'essentiel de leur charge est confiné à l'intérieur de la sphère atomique mais quelques pourcents sont en dehors de cette sphère) et des états de valence sont ajoutés pour produire la nouvelle densité totale [72] qui sera utilisée à l'itération suivante.

Habituellement, le processeur dépense une petite partie seulement de son temps dans l'exécution des sous-programmes LAPW0, LCORE et MIXER ; la majorité du temps d'exécution est passé dans les sous-programmes LAPW1 et LAPW2 [72].

Enfin, Une fois le calcul auto-cohérent est achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

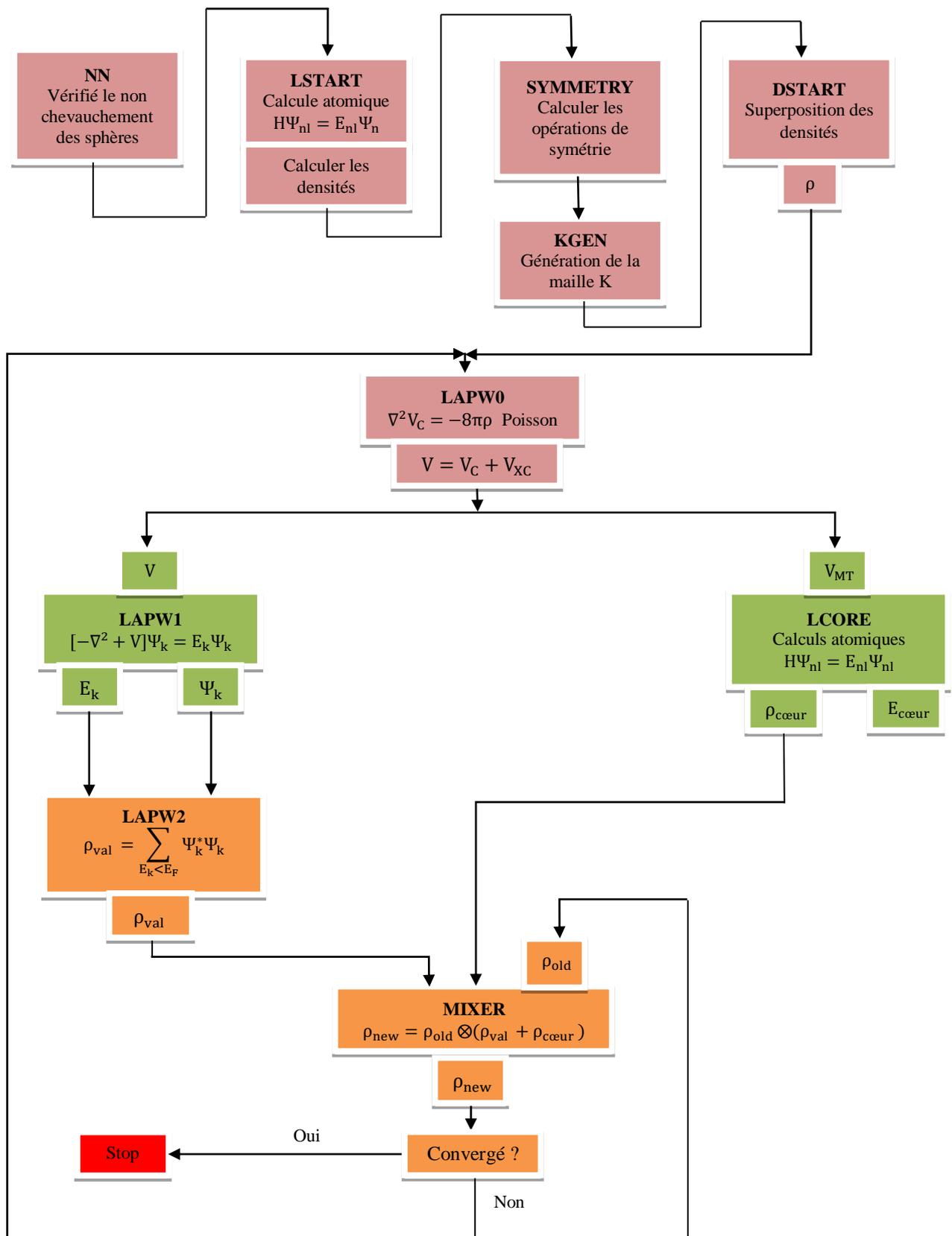


Figure 2.4 La structure du programme WIEN2k.

2.9 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les différentes approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger à N corps, telles que l'approximation de Born Oppenheimer, Hartree et Hartree-Fock, après nous introduisons les concepts de base de la DFT, débutant par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn pour étudier les propriétés de l'état fondamental des atomes, molécules et solides à l'aide d'une seule connaissance de la densité électronique.

Les transformations de Kohn-Sham sont la base de tous les formalismes du DFT qui peut évaluer tous les termes de l'énergie et de potentiel, sauf celui d'échange-corrélation qui n'est pas connu exactement et qui a engendré plusieurs types d'approximations, comme l'approximation de la densité locale la LDA et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

La méthode FP-LAPW fournit une base plus facile et plus précise que celle de la méthode APW et comparativement à d'autres méthodes théoriques. Finalement, nous avons brièvement exposé le code de calcul WIEN2k avec le fonctionnement des ses sous-programmes où l'ensemble de ces packages est un outil d'exploitation fondamental de la méthode FP-LAPW.

Chapitre 03

Résultats et discussions

« La modélisation mathématique est une représentation ou une interprétation abstraite de la réalité physique qui est accessible à l'analyse et au calcul. La simulation numérique permet de calculer sur ordinateur les solutions de ces modèles, et donc de simuler la réalité physique. »

Grégoire Allaire

3.1 Introduction

Notre étude a pour objectif de déterminer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé binaire CsN, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [74] [75] combinée avec la méthode FP-LAPW [67] et implémentée dans le code Wien2k [72]. Le terme d'échange et de corrélation est traité par l'approximation GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof [57].

Le matériau CsN se cristallise dans différentes structures telles que NaCl (rocksalt), WC (Tungsten Carbide), Zinc blende (ZB), NiAs et finalement la structure CsCl et dans laquelle le composé CsN est plus stable énergétiquement [76] et justement c'est dans cette structure que notre étude va être menée. Ainsi, nous allons débiter ce chapitre par une partie d'optimisation des paramètres numériques relatifs à la méthode de calcul, c'est à-dire l'énergie de coupure (qui est contrôlée par le paramètre $R_{MT} \times K_{MAX}$) et le maillage dans la zone de Brillouin (contrôlé par le paramètre k-point). En fonction de ces paramètres optimisés, nous entamerons l'étude de la stabilité du notre matériau en fonction des phases non magnétique et ferromagnétique. Dans la phase où notre matériau serait stable, nous poursuivons notre étude par l'examen des propriétés électroniques et magnétiques de ce composé. Avant d'entamer cette étude, nous allons donner un rappel sur sa structure cristalline.

3.2 La structure CsCl

La structure CsCl appelée également « chlorure de césium » est constituée deux réseaux cubiques simples l'un décalés par rapport à l'autre d'une demi diagonale principale de cube donc de $\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right) \times a$ (avec « a » est le paramètre de maille), (**Figure 3.1**). Le groupe d'espace est Pm3m (en notation Hermann-Mauguin) [77], ou "221" (dans les tableaux internationaux de cristallographie). La désignation Strukturbericht [78] est "B2". Le symbole de Pearson [77] est cP2. Les positions atomiques sont données par :

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

$$\text{Cs} : (0, 0, 0)$$

Concernant le paramètre de maille, si on parle de côté contact cation/anion c'est-à-dire sur la grande diagonale, il est donné par : $(r^- + r^+) = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right) \times a$, et de côté contact anion/anion (ou cation/cation) c'est-à-dire sur l'arête : $a \geq 2r^-$ (ou $a \geq 2r^+$). On peut citer comme exemple les composés qui ont une structure de type CsCl les composés CsBr, CsI, CuZn, CuPd, AuMg, AuZn, AgZn, LiAg, LiHg et MgSr.

➤ **Stœchiométrie de la maille**

Dans cette maille, il y a 8 cations Cs^+ (sommets) et 1 anion Cl^- (centre du cube) ou réciproquement.

- Dans chaque sommet il ya cation Cs^+ de apportant une contribution $\frac{1}{8}$ à la maille, donc $\frac{1}{8} \times 8$ sommets = 1 cation Cs^+ par maille.
- 1 anion Cl^- au centre du cube apportant une contribution de 1, donc 1 anion Cl^- par maille.

La maille cubique contient un anion Cl^- et un cation Cs^+ . La neutralité électrique et la stœchiométrie sont bien respectées et par conséquent il y a 1 motif de CsCl/maille.

➤ **Indices de coordination**

Chaque anion de Cl^- est entouré par 8 cations Cs^+ a une distance de $\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right) \times a$ et chaque cations Cs^+ est entouré par 8 anion de Cl^- a la même distance.

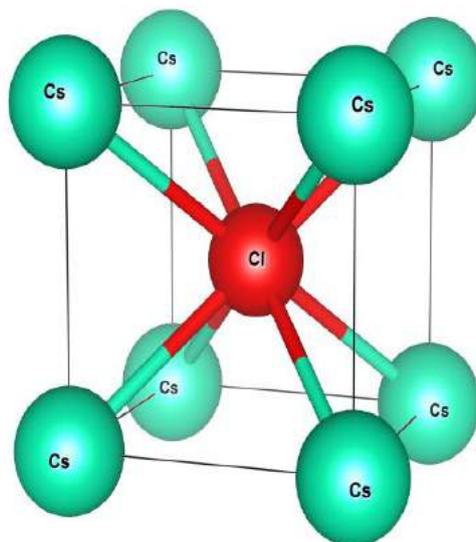


Figure 3.1 : structure de CsCl

3.3 Paramètres de calcul

Pour nos calculs, nous précisons les données suivantes : le composé CsN possède la structure CsCl, avec le groupe d'espace Pm3m, et dont les positions atomiques sont $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et (0,0,0) pour les atomes de l'Azote N et de césium Cs respectivement (Figure 3.2).

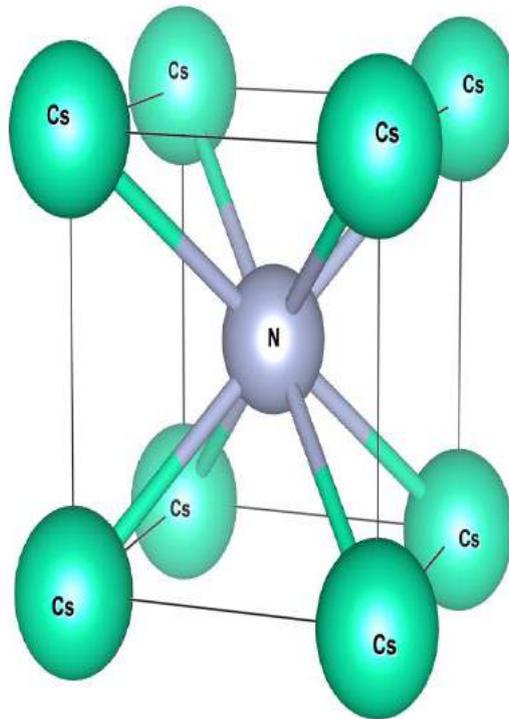
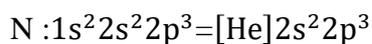
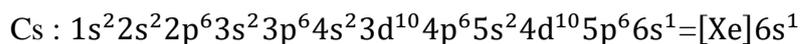


Figure 3.2 : structure cristalline de CsN

Les rayons de la sphère "muffin-tin" (R_{MT}) sont choisis automatiquement par le code Wien2k à partir de la configuration atomique proposée ; pour l'atome Cs il est égale 2.05 u.a et pour l'atome N il est égale à 1.6 u.a. Cette structure possède un seul paramètre de réseau $a = 3.69 \text{ \AA}$.

Les configurations électroniques des éléments présents sont :



3.4 Simulation numérique

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

3.5 Tests de convergence

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

- La taille de la base qui exprime le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement en série de Fourier, et qui dépend de ce qu'on appelle l'énergie de coupure. Cette base est gouvernée par le paramètre (utilisé dans le code Wien2k) : $R_{MT} \times K_{MAX}$ (R_{MT} est le rayon minimum des sphères muffin-tin et K_{MAX} le vecteur d'onde de coupure dans l'espace réciproque).
- L'échantillonnage dans la zone de Brillouin donné par le nombre de points K . Dans la littérature, le teste de convergence est réalisée par l'étude de l'énergie total en fonction des deux paramètres à ajuster. Cependant beaucoup de travaux scientifiques [80] montrent que les propriétés physiques dépendent de l'évolution de la variation de l'énergie en fonction des paramètres en question. Pour réaliser ceci, nous avons calculé dans un premier temps la différence d'énergie totale pour deux volumes différents (0% et 5%), en faisant varier $R_{MT} \times K_{MAX}$ de 5 à 9 avec un pas de 0.5 et tout ceci pour une valeur fixe de K points égale à 1000.

Dans la seconde étape, nous avons fixé le $R_{MT} \times K_{MAX}$ à la valeur optimale obtenue (égale à 8) et nous avons fait varier le nombre de points K dans l'intervalle [250, 6000]. Les résultats de cette étude sont reportés dans les **Figures 3.3 et 3.4**.

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

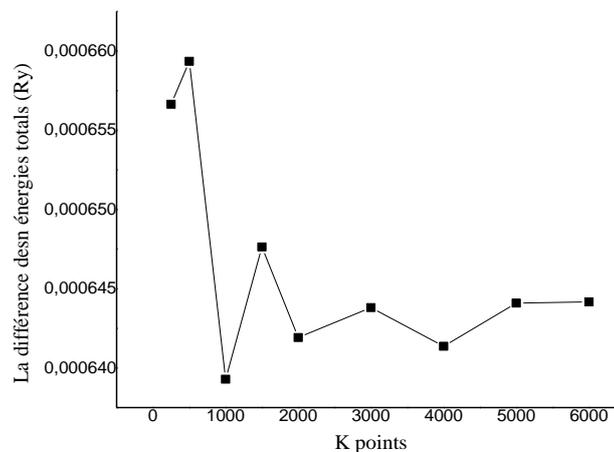


Figure 3.3 : Convergence de la différence d'énergie en fonction des nombres de point K.

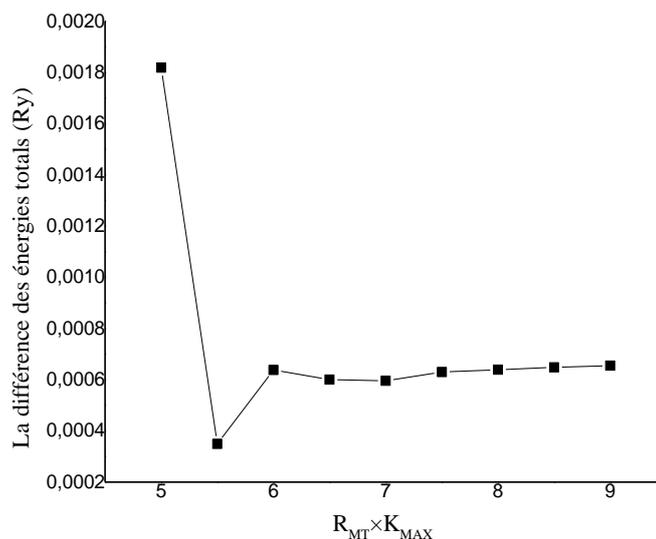


Figure 3.4 : Convergence de la différence d'énergie en fonction des $R_{MT} \times K_{MAX}$.

3.6 Propriétés structurales

Le calcul des propriétés structurales suit une procédure bien déterminée en commençant par l'initialisation. Celle-ci débute par la création d'un fichier appelé cas.struct, tel que case est le nom de ce fichier choisi par notre soin. Ce fichier contient toutes les informations concernant notre matériau CsN, comme le paramètre du réseau, le groupe de symétrie, les positions atomiques ainsi que le rayon muffin-tin de chaque atome. Le code Wien2k fait appel aux sous-programmes : NN, SGROUP, SYMMETRY, LSTART, KGEN, DSTART dans le but d'examiner les distances proches voisins, la symétrie, le chevauchement des atomes et finalement l'énergie de séparation entre les états du cœur et les états de valence [72]. Si l'étape d'initialisation est terminée sans que des erreurs soient constatées, alors on passe à l'étape d'optimisation de l'énergie en fonction du volume. L'optimisation est effectuée pour différents paramètres de réseaux « a » (différent de volume) au voisinage du paramètre initial (donné précédemment) afin de déterminer les propriétés d'équilibre à l'état fondamental. Cette démarche est réalisée dans les deux cas : ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) (**Figure 3.5**).

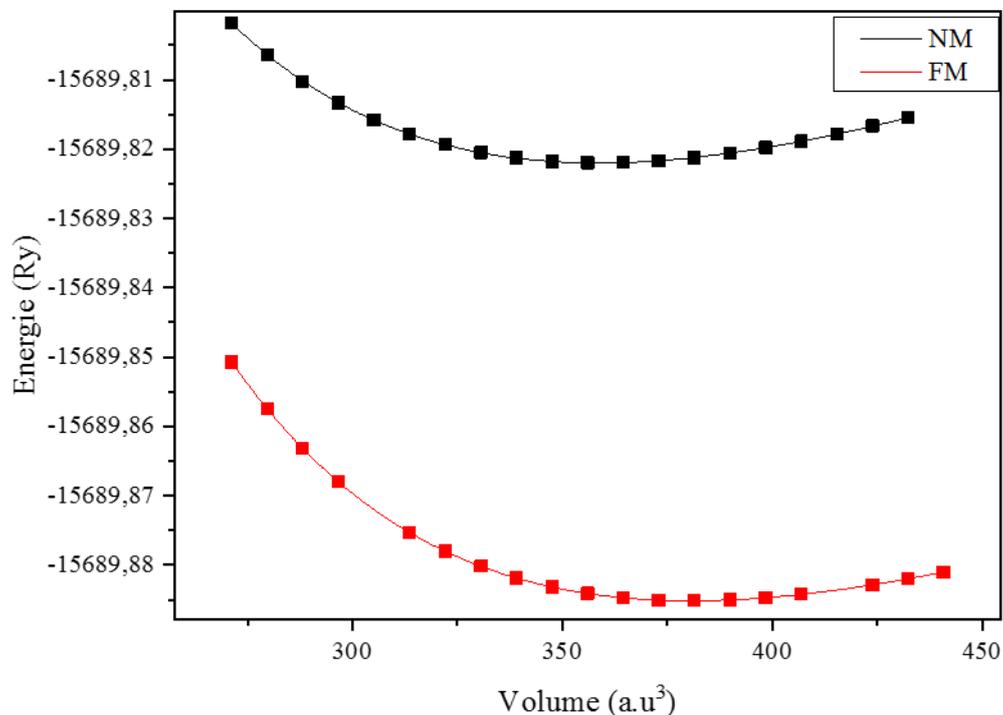


Figure 3.5 : L'énergie totale en fonction du volume du CsN pour la phase Non magnétique et la phase ferromagnétique.

Les résultats obtenus sont interpolés par l'équation d'état empirique de Birch-Murnaghan [81], cette équation est donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right]^{\frac{2}{3}} \right\} \quad (3.1)$$

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

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

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{P=0} \quad (3.2)$$

B'_0 : La dérivée du module de compressibilité :

$$B'_0 = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0} \quad (3.3)$$

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

Sur le **tableau 3.1** nous reportons les valeurs optimisées en question.

CsN	Ferromagnétique	Non magnétique
a_0 (Å)	3.8352 Å	3.7589 Å
E_0 (Ry)	-15689.8852	-15689.8220
B_0 (GPa)	17.0033	17.4164
B'_0	4.6506	4.1325

Tableau 3.1 : paramètre du réseau a_0 , l'énergie totale minimale E_0 à l'équilibre et module de compression B_0 sa dérivée B'_0 .

L'examen des résultats exposés sur les **Figures 3.5** et le **tableau 3.1** montrent que notre matériau étudié CsN est plus stable dans la phase ferromagnétique que dans la phase non magnétique. Donc on peut dire que le CsN est un matériau ferromagnétique. Dans ce qui suit, nous allons poursuivre l'étude des propriétés électroniques et magnétiques seulement dans la phase ferromagnétique.

3.7 Propriétés Electroniques

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

- **Structures de bande**

Les courbes de structure de bande représentent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Par conséquent, ces courbes sont une présentation dans l'espace réciproque. Généralement, on peut distinguer sur le spectre de ces courbes trois régions différentes, appelée bande de valence, bande de conduction ainsi que la bande qui les sépare et qu'on la nomme bande interdite ou le gap. Du moment que notre composé est plus stable dans la phase ferromagnétique, nous allons présenter des courbes pour les spin-up et d'autre pour les spin-down. Sur **la Figure 3.6** nous présentons les structures de bande d'énergies pour les spins up et down respectivement pour le composé CsN dans la structure CsCl.

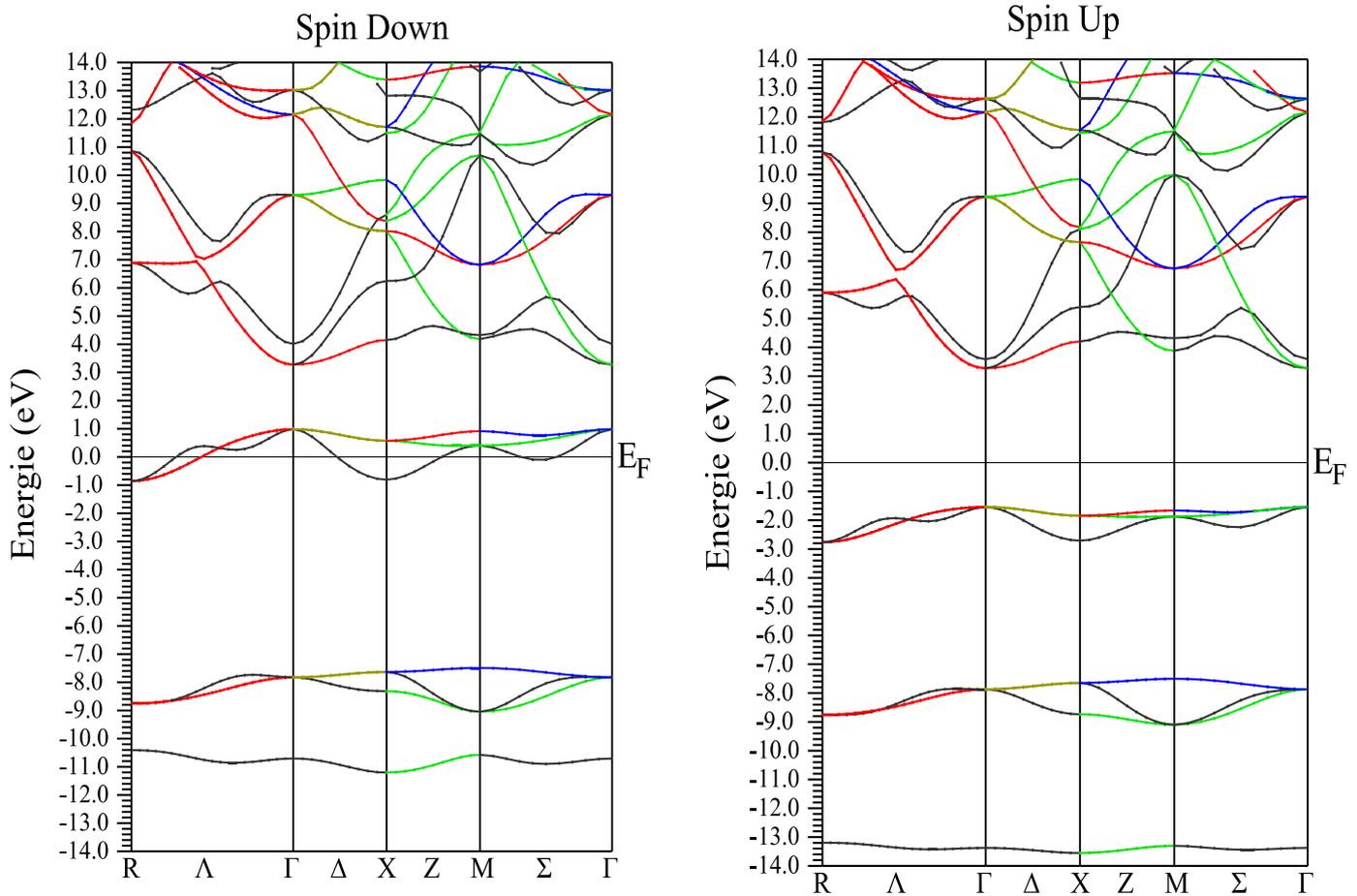


Figure 3.6 : structure de bande du CsN. Les spin-up à droite et spin-down à gauche.

Sur cette figure nous remarquons que les porteurs de spin-up présentent un comportement semiconducteur à gap direct dans la direction de haute symétrie Γ estimé à 4.7eV. Par contre, les porteurs spin-down présente un comportement métallique ce qui procure à notre matériau le comportement demi-métallique. Passons maintenant à l'examen de la densité d'états (DOS).

- **La densité d'états (DOS)**

Dans cette partie, nous allons présenter les courbes représentant la densité d'état totale (TDOS) ainsi que les densités d'états partielles (PDOS) relatives aux différents éléments constituant le composé, à savoir le Césium et l'Azote. Cette dernière est utile pour personnaliser les contributions des orbitales de chaque atome participant. Cette étude est illustrée, dans l'intervalle des énergies [-11, 15] eV et elle sera reportée sur **les Figures 3.7, 3.8 et 3.9.**

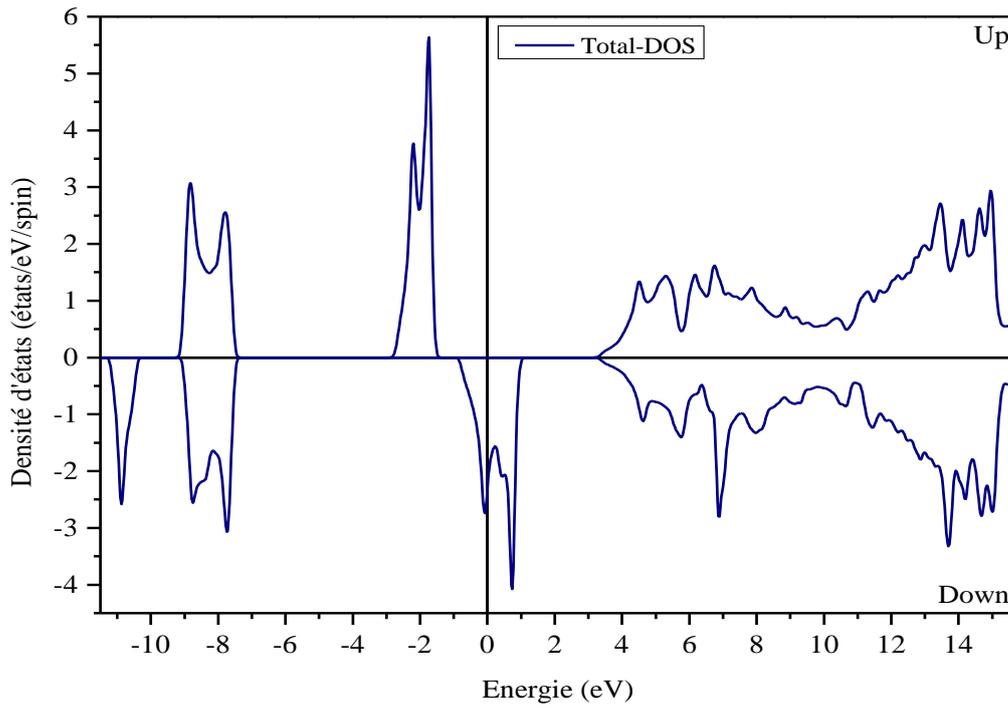


Figure 3.7: la densité d'état totale (TDOS) du CsN.

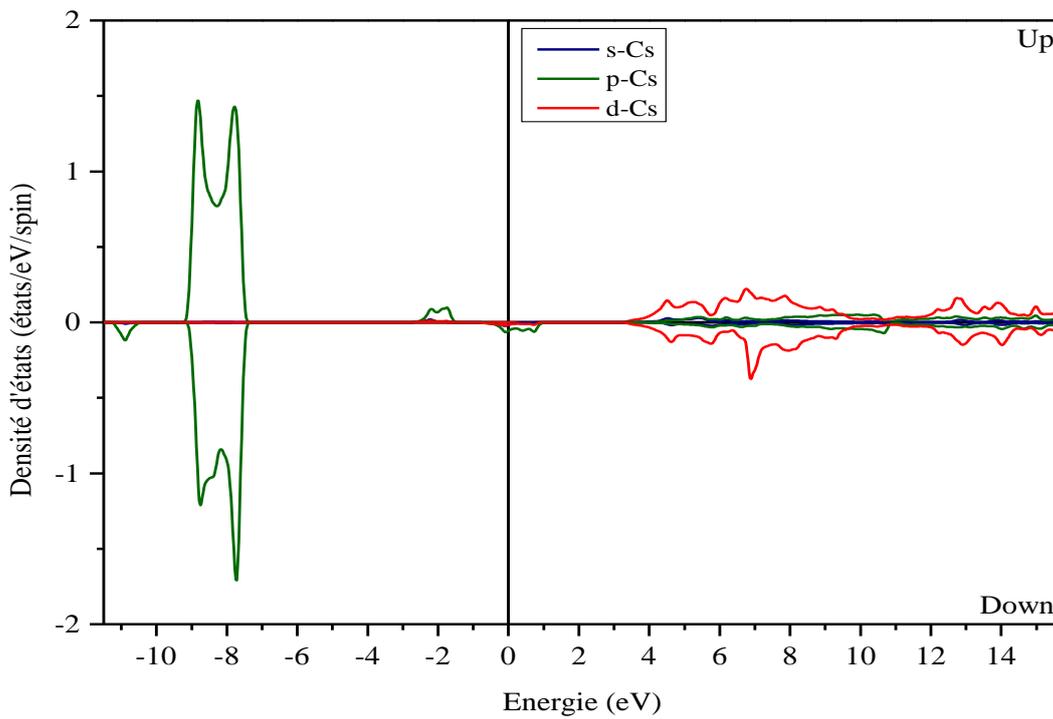


Figure 3.8 : la densité d'états partielle (PDOS) du Cs.

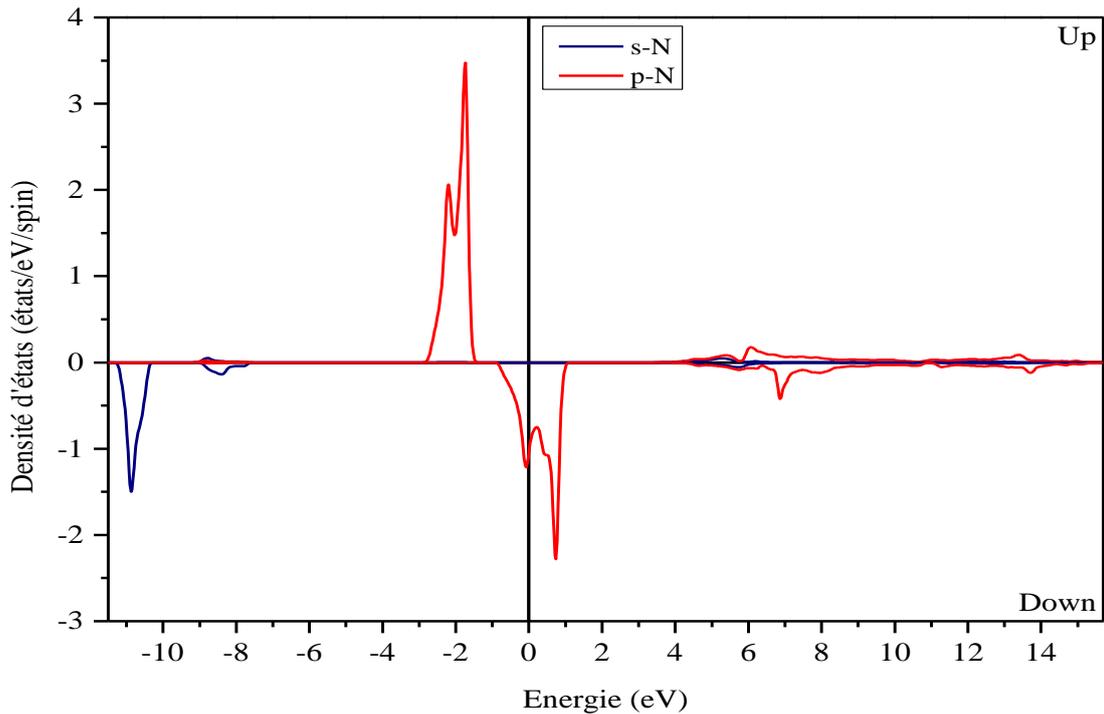


Figure 3.9 : La densité d'états partielle (PDOS) de N.

Sur la figure donnant la densité d'états totale (**Figure 3.7**) on remarque que les spin-up confirment le caractère semi-conducteur et que les spins-down confirment le caractère métallique.

$$P = \frac{\eta_{\uparrow}(E_F) - \eta_{\downarrow}(E_F)}{\eta_{\uparrow}(E_F) + \eta_{\downarrow}(E_F)} \quad (3.4)$$

Le calcul de la polarisation P des spins en utilisant la relation (3.4) donne une polarisation de 100% au niveau de Fermi, ce qui prouve bien le comportement demi-métallique du matériau CsN.

3.8 Propriétés magnétiques

Le moment magnétique est l'une des propriétés les plus importantes pour l'étude des matériaux magnétique en générale et les matériaux demi-métalliques ferromagnétiques en particulier. Ainsi, nous avons effectué les calculs des moments magnétiques total du composé CsN et des moments magnétiques partiels des atomes Cs et N dans les sphères de muffin-tin et dans le site interstitiel. Les résultats de ces calculs sont représentés dans **le Tableau 3.2**.

Composé	Le moment magnétique (μ_B)			
	Cs	N	Interstitial	Total
CsN	0.02980	1.33930	0.63110	2.00020

Tableau 3.2 : le moment magnétique total et partiels de composé CsN.

L'examen de ces résultats montre que notre composé possède un moment magnétique total égal à $2.00 \mu_B$, tel que μ_B est le magnéton de Bohr.

On remarque également que le moment magnétique total résulte d'une forte contribution de l'atome N. Ce résultat renforce les résultats obtenus précédemment où la contribution vient principalement des états p de l'atome d'azote.

2.9 Conclusion

Les résultats que nous avons obtenus dans ce chapitre sont réalisés grâce à la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et en utilisant la méthode FP-LAPW et de l'approximation GGA-PBE. Nous avons vu que notre matériau CsN est plus stable dans la phase ferromagnétique où il était possible de calculer ces paramètres structuraux : a_0 , E_0 , B_0 et B'_0 en ajustant avec l'équation d'état de Birch-Murnaghan.

L'examen des courbes de la densité d'état montre que notre matériau est un demi-métal où les porteurs de spin-down présentent un comportement métallique alors que les porteurs de spin-up ont un comportement semi-conducteur à grand gap direct estimé à 4.7 eV.

Le caractère demi-métallique de notre composé est confirmé par les calculs de la densité d'état et de la polarisation.

Les moments magnétiques totaux et partiels confirment ces prédictions. On obtient une valeur de $2 \mu_B$ pour le moment magnétique total du CsN. Les moments partiels confirment que l'azote ait la plus forte contribution avec ses orbitales « p ».

Conclusion

Générale

« Un problème créé ne peut être résolu en réfléchissant de la même manière qu'il a été créé. »

Albert Einstein

Conclusion générale

Dans le présent travail, nous avons vu que le magnétisme est un phénomène primordial dans le développement de la spintronique. En outre nous avons établis que les matériaux HMF sont d'excellents supports de cette technologie. Cependant, les métaux de transition étaient pour longtemps à la base des HMF. Il y a quelques années les travaux scientifiques ont montré que les matériaux pouvaient voir un comportement HMF mais basé sur des éléments de la première ou la deuxième colonne (alcalins ou alcalino-terreux). D'après le chapitre 2, la méthode FP-LAPW dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) et de l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) (implémenté dans le code Wien2k) représente une technique bien appropriée pour le calcul et l'interprétation des propriétés des matériaux telles que les propriétés structurales, électroniques et magnétiques.

Par la suite, nos calculs ont montré que notre matériau CsN dans la structure CsCl est plus stable énergétiquement dans la phase ferromagnétique. Le calcul des propriétés électroniques a montré que le CsN est un matériau HMF où ce comportement résulte effectivement des orbitales p de l'azote. Le calcul des propriétés magnétiques confirme bien ce résultat et le voit bien sur la valeur du moment magnétique de l'azote relativement à celui de CsN. Ainsi nous pouvons dire que le composé binaire CsN est un bon candidat pour des futures applications dans le domaine de la spintronique.

- [1] Charles Kittel, physique de l'état solide
- [2] C. M. Fang, « Spin-polarization in half-metals (invited) », Journal of Applied Physics.
- [3] A.FERT, « Image de la physique » ,74 (2000).
- [4] A.FERT, J.M. George.H.Jaffrès, R. Mattana et P.Seneor, Europhysics News,34 (2003)
- [5] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, “Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange”. Phys. Rev. B 39 7 (1989), 4828-4830.
- [6] L.Smart, E. Moore, Introduction à la chimie du solide, Masson, 1995, 275.
- [7] Introduction à la science des matériaux Jean-Paul Issi Professeur à l'Université catholique de Louvain.
- [8] M. Cyrot et J. P. Yonnet, « Magnétisme I-Fondements », édition EDP Sciences (2000) 40- 110.
- [9] J. M. D. Coey, Magnetism and Magnetic Materials, Cambridge University Press, 2010.
- [10] M. Berlin; J.P. Faroux; J. Renault: Electromagnétisme volume 4 Milieux diélectriques et milieux aimantés DUNOD 1984
- [11] W. Nolting et A. Ramakanth, Quantum Theory of Magnetism, Springer, 2009.
- [12] J. M. D. Coey, Magnetism and Magnetic Materials, Cambridge University Press, 2010.
- [13] K. H. J. Buschow et F. R. de Boer, Physics of Magnetism and Magnetic Materials, New York : Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
- [14] D. D. Stancil, Springer, 1993.
- [15] Boukherroub Nadia Thèse de Doctorat « Effet des conditions de broyage sur les propriétés structurales et magnétiques des nanomatériaux FeAl élaborés par mécanosynthèse ». université m'Hamad Bougara – Boumerdes.
- [16] D. C. Jiles, Acta Materialia 51 (2003) 5907–5939.
- [17] A. Miouat, Identification-Optimisation Paramétrique et Quantification des Pertes dans les Matériaux Ferromagnétiques Doux, thèse doctorat, Université de Batna, 1996.
- [18] J. P. Bailon et J. M. Dorlot, “Des Matériaux”, Presse Internationale Polytechnique, troisième édition, Canada, 2000.
- [19] P. Robert, “Matériaux de l'électrotechnique, Traité d'électricité”, Presse Polytechniques Romandes, Troisième édition, 1989.

- [20] G. Lacroux, “Les Aimants Permanents”, Edition Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, France, 1989.
- [21] A. Ivanyi “Hysteresis models in electromagnetic computation”, Academia Kiado, Budapest, Hungary, 1997.
- [22] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G.van Engen and K.H.J. Buschow. Phys. Rev. Lett, 50, pp. 2024–2027(1983).
- [23] K.Watanabe, Trans.Jpn.Inst.Met, 17, pp. 220–226(1976)
- [24] C.M. Fang, G.A. Wjis and R.A. Groot, J.Appl. Phys, 91, pp. 8340–8344 (2002).
- [25] Y.Miura, K.Nagao and M.Shirai, Phys.Rev, B 69, pp. 144413(1–7) (2004).
- [26] S.Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser and S. C. Zhang, Nat. Mat, 9, pp. 541–545 (2010).
- [27] N.F. Mott, Proc. Roy. Soc. A 153 (1936) 699.
- [28] A. Fert et I. A. Campbell, Phys. Rev. Lett. 21 (1968) 1190, J. Physique 32 (1971) C1-46, J. Phys. F6 (1976) 849.
- [29] B. Loegel et F. Gautier, J. Phys. Chem. Sol. 32 (1971) 2723.
- [30] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc (London) 123, 714, (1929)...
- [31] Schrödinger E, Quantisierung, Ann. D. Physik 79 (1926) 361-376.
- [32] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys., 87, 457 (1927).
- [33] D.R.Hartree, Proc. Cambridge Philos.Soc, 24, pp. 89-110 (1928).
- [34] S.Matar, " Approches Monoélectronique ", Institut de chimie de matière Condense du Bordeaux (14 sep 2004).
- [35] Conférence Nobel de Wolfgang Pauli
- [36] J. C. Slater. J. C. Phys. Rev. B, 36 : 57, (1930).
- [37] N. W. Ashcroft and N. d. Mermin. Solid State Physic. Ed.Holt, Rinehart and Winston Philadelphia, (1976).
- [38] F. Jensen, 1st edn. John Wiley and Sons, NewYork (1999).
- [39] J. N. Harvey, 112, 151 (2004).
- [40] N. Troullier and J.L. Martins, Phys. Rev B 43 (1991) 8861.
- [41] J. Zhu, W. X. Wang, and S. G. Louie, Phys. Rev. B 45 (1992) 8887.
- [42] G. E. Engel and R. J. Needs, Phys. Rev. B 41 (1990) 7876.
- [43] S. B. Louie, S. Froyen, and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 26 (1982) 1738.
- [44] E. Fermi, Z. Phys. 48 (1928) 73.
- [45] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23 (1928) 542.
- [46] P. A. M. Dirac. Proc. Cambridge Philos. Soc.26 (1930) 376.
- [47] p.Hohenreg, W.kohn, Phys.Rev.B.136 , 864 (1964)
- [48] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A140 (1965) 1133.

- [49] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A and Joannopoulos J D, *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) 1045-1097.
- [50] R.M. Ceperly and B.J.Provincia, Plenum, New York (1985).
- [51] P.M.A. Dirac, *Proc. Roy. Soc (Londres)* 123 (1929), 714-733.
- [52] J. P. Perdew, A. Zunger. *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [53] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [54] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [55] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [56] J. P. Perdew, K. Burke and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 16533.
- [57] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [58] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, (1975) 3060.
- [59] S.Bendaif, Thèse de Doctorat, Etude des propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermiques des alliages quaternaires $Zn_{1-x}Cd_xSySe_{1-y}$, Université d'Annaba (2015).
- [60] J. C. Slater, *Adv. Quantum Chem.* 1 (1964) 35.
- [61] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81 (1951) 385.
- [62] J.C. Slater, 'Quantum Theory of Molecules and Solids', Vol. 2, Chap. 8, 1965.
- [63] D. D. Koelling and G. O. Arbman, *J. Phys. F* 5 (1975) 2041.
- [64] P. Debye. *Ann. Phys.* 39 (1912) 789.
- [65] A. T. Petit and P. L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* 10 (1819) 395.
- [66] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991)
- [67] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114 (2000) 15.
- [68] S.Blugel and G.Bihlmayer, "Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method", ed.Institute for Solid State Research, IFF (Germany), pp. 1-45 (2006).
- [69] D.R.Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212, pp. 662-665 (1979).
- [70] P.Blaho, K.Schwarz and R.Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University, Vienna(1993).
- [71] T. Lantri, « Structures Electroniques, Optiques et Magnétiques des Composés de Type Pérovskite $AMnO_3$ (A=Ca, Sr et Ba) : Etude de premier principe », Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (2014).
- [72] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *Wien2k, Techn. Universitat, Vienna, Austria*, (2001).
- [73] R. Dohmen, J. Pichlmeier, M. Petersen, F. Wagner, and M. Scheffler, *Computing in Science and Engineering*, (2001) 18.
- [74] J. P. Perdew, M. Levy, *Phys. Rev. Lett.* 51, 1884 (1983).
- [75] L. J. Sham, M. Schlüter, *Phys. Rev. Lett.* 51, 1888 (1983).

- [76] Half-metallic ferromagnetism in the hypothetical RbN and CsN compounds: First-principles calculations
- [77] Transformation in Crystallography -H. ARNOLD-Internationale Tables for Crystallography -Volume A.55
- [78] P. P. Ewald and C. Hermann, Strukturbericht 1913-1928 (Akademische Verlagsgesellschaft M.B.H., Leipzig, 1931)
- [79] Pearson WB. A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys, vol. 2. Oxford: Pergamon Press; 1967. p. 1
- [80] Cottenier S, “Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction” (K.U. Leuven, Belgium, (2002)), ISBN: 90-807215-1-4.
- [81] F. Birch, “Finite Elastic Strain of Cubic Crystals”, Phys. Rev. 71 (1947) 809.