

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

HACHEMANE Karima

Sur le thème

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

Soutenu le :27/06/2019 devant le jury composé de :

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

Année Universitaire 2018 – 2019

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Les plus chères personnes dans la vie :

Ma mère et mon père.

Mes chers frères et sœurs.

Toute ma famille.

Tous les professeurs de l'université de Saïda.

Mes amis et collègues et tous ceux qui m'ont

encouragé.

Karima

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. BOUTALEB Habib**, 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. AMARA Kadda**, 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 Zoheir** 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.

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

Abstract:

This Master thesis presents a study based on ab-initio calculations where we systematically studied the structural, electronic and magnetic properties of the Nan binary material. To achieve this objective, the calculations were carried out by the wien2K code, which includes the FP-LPAW method in the DFT. The term exchange and correlation is treated by the generalized gradient approximation (GGA-PBE, Perdew, Burk, Ernzeerhof). The results obtained show that Nan is a semi-ferromagnetic metal with a polarization of 100% at Fermi level. The total magnetic moment equals 2 μB with a strong contribution coming from the nitrogen atom. Therefore, this compound is a good candidate for spintronic applications.

Keywords: spin, magnetism, spintronic, HMF, FP-LAPW, Wien2k, DFT, GGA-PBE

Résumé

Ce mémoire de Master présente une étude basée sur les calculs ab-initio où nous avons systématiquement étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du matériau binaire NaN. Pour atteindre cet objectif, les calculs ont été effectués par le code wien2K qui reprend point pour point la méthode FP-LPAW dans le cadre de la DFT. Le terme d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisée (GGA-PBE, Perdew, Burk, Ernzerhof). Les résultats obtenus montrent que le NaN est un demi-métal ferromagnétique avec une polarisation de 100% au niveau de Fermi. Le moment magnétique total égal à 2 μB avec une forte contribution qui vient de l'atome d'azote. Par conséquent, ce composé est de bon candidat pour les applications spintronique.

Mots-clés : 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.....	VIII
Introduction générale	02
Chapitre 1 : Magnétisme et les demi-métaux	
1.1. Introduction.....	05
1.2. Magnétisme.....	05
1.2.a. Origine du Magnétisme.....	05
1.2.b. Différentes classes de matériaux	06
1.2.b.1. Diamagnétisme	07
1.2.b.2. Paramagnétisme	08
1.2.b.3. Ferromagnétisme	08
1.2.b.4. Antiferromagnétisme	09
1.2.b.5. Ferrimagnétisme	10
1.3. La température de Curie	11
1.4. Cycles d'hystérésis	11
1.5. Matériaux magnétiques durs, matériaux magnétiques doux	12
1.5.a. Matériaux magnétiques doux	12
1.5.b. Matériaux magnétiques durs.....	12
1.6. Les demi-métaux.....	13
1.7. La Spintronique.....	14
1.7.a. La magnétorésistance géante (Giant Magneto Resistance ou GMR)	15
1.8. Conclusion.....	16
Chapitre 2 : Méthode de calcul : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	
2.1. Introduction.....	18
2.2. L'équation du Schrödinger.....	18
2.3. Approximation de Born-Oppenheimer	19
2.4. Approximation de Hartree (Approximation des électrons indépendants).....	20
2.5. Approximation de Hartree-Fock	21

2.5.a.	Déterminant de Slater	22
2.6.	Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).....	23
2.6.a.	Densité électronique.....	23
2.6.b.	Densité de paires	23
2.6.c.	L'énergie fonctionnelle de la densité : approche de Thomas-Fermi	24
2.6.d.	Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964)	24
2.6.e.	Approche de Kohn-Sham.....	25
2.6.f.	Résolution des équations de Kohn-Sham.....	27
2.6.g.	Approximation de la Densité Locale (LDA).....	28
2.6.h.	Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	30
2.6.i.	Le potentiel Becke-Johnson modifié (mBJ)	30
2.7.	Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total [FP-L/APW+lo]	32
2.7.a.	La méthode APW	32
2.7.b.	La méthode LAPW	34
2.7.c.	La méthode APW+lo	35
2.7.d.	La méthode FP-LAPW.....	35
2.8.	Le code Wien2k.....	36
2.8.a.	Applications	36
2.8.b.	Les principales étapes à suivre dans le code WIEN2k	37
2.8.b.1.	L'initialisation.....	37
2.8.b.2.	Calculs auto-cohérente (ou self-consistent)	37
2.8.b.3.	Détermination des propriétés	38
2.9	Conclusion.....	40

Chapitre 3 : Résultats et discussion

3.1	Introduction.....	41
3.2	La structure NaCl.....	41
3.3	Paramètres de calcul.....	43
3.4	Simulation numérique.....	44
3.5	Tests de convergence.....	45
3.6	Propriétés structurales.....	47

3.7	Propriétés Electroniques.....	49
3.7.a.	Structures de bandes	49
3.7.b.	La densité d'états (DOS)	51
3.8	Propriétés magnétiques.....	53
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-Metal 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 I : Magnétisme et les demi-métaux

Figure I.1 Principales contributions du magnétisme dans la matière condensée06

Figure I.2 : Evolution de l'aimantation (M) en fonction du champ magnétique appliqué (H) pour un matériau diamagnétique et évolution de la susceptibilité (χ) en fonction de la température (T).....08

Figure I.3: Evolution de l'aimantation (M) en fonction du champ magnétique appliqué (H) pour un matériau paramagnétique et évolution de la susceptibilité (χ) en fonction de la température (T).....08

Figure I.4 Réseau de spins.....09

Figure I.5 : Antiferromagnétique10

Figure I.6 Structure magnétique d'un matériau ferrimagnétique (a), évolution de l'aimantation en fonction de la température (b).....10

Figure I.7: Schéma d'un cycle d'hystérésis de l'aimantation M en fonction du champ magnétique H . Les points H_c et M_{rs} désignent respectivement le champ coercitif et saturation rémanente.....12

Figure I. 8 : Cycles d'hystérésis des matériaux magnétiques dur et doux.....13

Figure I.9 : (a) Représentation schématique des densités d'états $n(E)$ des bandes d'énergie pour les électrons de spin majoritaire (\uparrow) et minoritaire (\downarrow) dans un métal ferromagnétique.

(b) Illustration de la conduction par deux canaux indépendants de résistivités $\rho \uparrow$ et $\rho \downarrow$ pour les électrons de spin majoritaire et de spin minoritaire respectivement14

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

Figure II.1 : (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle, (b) Système fictif de fermions indépendants caractérisé par les mêmes paramètres de l'énergie et de la densité électronique ceux du système réel.....25

Figure II.2 : organigramme de la procédure auto cohérente destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham28

Figure II.3 : Répartition des cellules unitaires en sphères Muffin-Tin de rayon R_{mt} et en une région interstitielle adoptée dans la méthode APW	33
Figure II.4 La structure du programme WIEN2k.....	39
Chapitre III : Résultats et discussion	
Figure III.1 : la structure cristalline de Rocksalt (NaCl).....	42
Figure III.2 : la structure cristalline de NaN.	44
Figure III.3 : Convergence de la différence d'énergie en fonction des nombres de point K.....	46
Figure III.4 : Convergence de la différence d'énergie en fonction des nombres de point	46
Figure III.5 : l'énergie totale en fonction du volume du NaN pour la phase non magnétique et la phase ferromagnétique.	47
Figure III.6 structure de bande du NaN. Les spin-up à droite et spin-down à gauche.....	50
Figure III.7 : Densité d'états Totales (TDOS) du NaN.... ..	51
Figure III.8 : la densité d'états partiels (PDOS) de l'état s et p de l'atome Na	52
Figure III.9 : la densité d'états partiels (PDOS) de l'état s et p de l'atome N.....	52

Liste des tableaux

Chapitre I : Magnétisme et les demi-métaux

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

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III.1 : paramètre du réseau a_0 , l'énergie totale minimale E_0 à l'équilibre et module de compression B_0 sa dérivée B'_048

Tableau III.2 : le moment magnétique total et partiels de composé NaN.....53

Introduction général

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 de 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 nous sommes proposé d'étudier le matériau binaire NaN. L'étude va porter sur l'aspect structural, électronique et magnétique et ceci 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

Introduction général

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 I :

Magnétisme et les demi- métaux

I.1 Introduction :

Dans les sciences des matériaux, les propriétés magnétiques des matériaux jouent un rôle important dans les machines et les appareils électriques comme les moteurs, les transformateurs et autres appareils. Leur rôle est également non négligeable dans le stockage de l'information (disque dur d'ordinateur) par l'intermédiaire d'un substrat doté de propriétés magnétiques spécifiques. L'avènement de ces matériaux, a permis à la science de s'ouvrir sur un nouveau domaine appelé la spintronique. C'est une nouvelle technologie où les deux propriétés de l'électron à savoir sa charge et son spin qui sont exploités. Dans ce qui suit, nous rappelons quelques notions essentielles sur le magnétisme tel que son origine et ces différentes formes, puis nous parlerons des matériaux ferromagnétiques et nous définissons les demi-métaux qui constituent un des points objectifs de notre mémoire et nous terminons par des notions sur la spintronique et ses applications.

I.2 Magnétisme :

I.2.a Origine du Magnétisme :

Les atomes possédant une couche électronique incomplète (couche 3d des métaux de transition (**M.T**) et 4f des métaux de terres rares (**T.R**) présentent un moment magnétique. Le moment magnétique atomique provient alors :

- **De la contribution orbitale de moment magnétique** $\vec{\mu}_L$ due à la rotation des électrons autour du noyau.
- **De la contribution de spin de moment magnétique** $\vec{\mu}_S$

Dans la matière condensée, le magnétisme résulte (**fig. 1**) :

- **D'un ensemble de moments magnétiques de spins** couplés entre eux par des interactions d'échange E_e , d'origine électrostatique et de très courte portée.

Lorsque l'énergie d'échange E_e est supérieure à l'activation thermique, et selon son signe, on observe un ordre ferromagnétique ($E_e > 0$: les moments \mathbf{F} , sont parallèles entre eux), un ordre antiferromagnétique ($E_e < 0$: les moments sont antiparallèles et se compensent exactement) ou un ordre ferrimagnétique $E_e < 0$: Existence de deux types de porteurs différents couplés antiparallèlement et appartenant à deux sous réseaux distincts; il subsiste un moment magnétique résultant).

- **D'un ensemble de moments magnétiques orbitaux** couplés au réseau cristallin par l'intermédiaire du champ cristallin E_{cris} induit par les charges

ioniques de l'environnement et qui est à l'origine de l'anisotropie magnéto cristalline E_K

- **D'une interaction entre ces deux ensembles**, le couplage spin-orbite $E_{L,S}$, d'origine relativiste qui tend à aligner les moments magnétiques orbitaux parallèlement aux moments de spins afin de donner le moment résultant $\overline{\mu_M}$ [1].

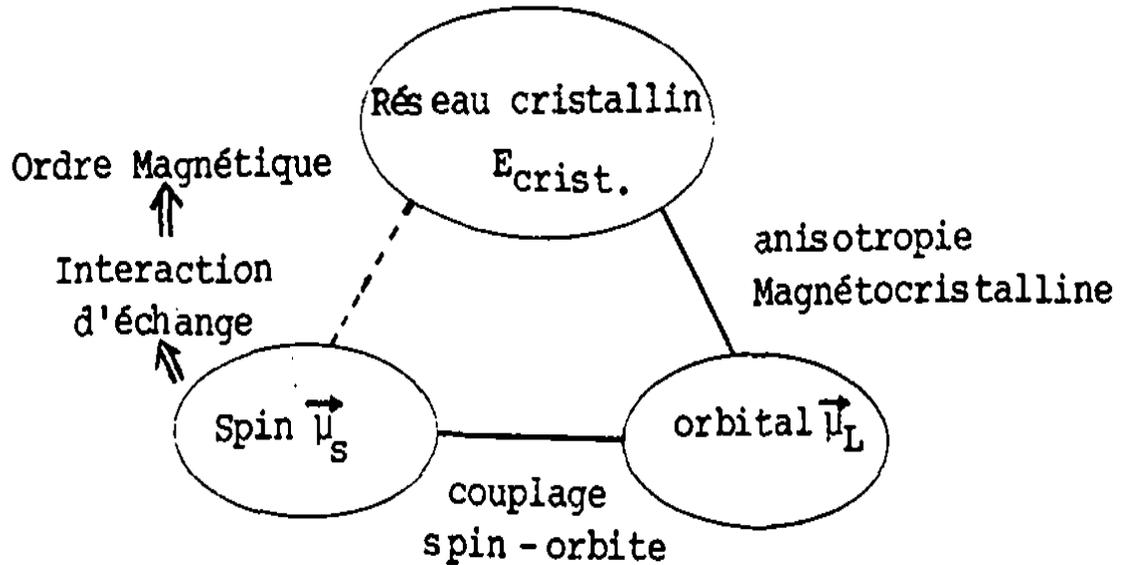


Figure 1.1 : Principales contributions du magnétisme dans la matière condensée

I.2.b Différentes classes de matériaux :

Les différentes relations décrivant un matériau magnétique soumis à un champ magnétique extérieur (H) sont présentées comme suit : l'induction magnétique (B) à l'intérieur du matériau est liée au champ magnétique (H), à l'aimantation (M) ou à l'intensité d'aimantation (J) de la façon suivante :

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0\vec{H} + \vec{J} \quad (1.1)$$

μ_0 : La perméabilité magnétique du vide ($4 \cdot 10^{-7} \text{ V.s.A}^{-1}.\text{m}^{-1}$).

Les grandeurs \vec{J} et \vec{M} représentent, en fait, la densité volumique de moments magnétiques dans la matière [2,3]. De plus, par définition, un milieu magnétique placé dans un champ magnétique acquiert un vecteur aimantation M tel que :

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (1.2)$$

Où χ est la susceptibilité magnétique du milieu.

Nous pouvons aussi exprimer la perméabilité magnétique relative du matériau à partir de cette susceptibilité

$$\mu_r = \chi + 1 \quad (1.3)$$

Il est possible de définir, à partir des valeurs de ce paramètre χ , les grands groupes de matériaux magnétiques :

- Diamagnétiques : $\chi < 0$, de l'ordre de -10^{-6} .
- Paramagnétiques : $\chi > 0$, très dispersé et inférieur à 10^{-3}
- Ferromagnétiques : existence d'une aimantation spontanée ou rémanente très grande et χ est très grand et varie avec H.

On note que les corps ferromagnétiques deviennent paramagnétiques au-delà d'une certaine température dite température de Curie. Dans ce qui suit, nous présentons les différents types de matériaux.

I.2. b.1. Diamagnétisme :

Le diamagnétisme caractérise en général des matières qui ne comportent que des atomes non magnétiques [2,4]. Il provient de l'interaction du champ magnétique avec le mouvement orbital des électrons au sein des atomes. Leur aimantation induite par le champ est très faible et opposée à ce dernier.

La susceptibilité magnétique des matériaux diamagnétiques est négative (de l'ordre de 10^{-5}) et indépendante de la température.

Le Diamagnétisme est un phénomène qui apparait dans toute la matière atomique mais il est masqué par les autres effets paramagnétique, ferromagnétique et antiferromagnétique lorsqu'ils coexistent dans le matériau.

Les gaz rares, certains métaux et un grand nombre de composés organiques sont diamagnétique [5].

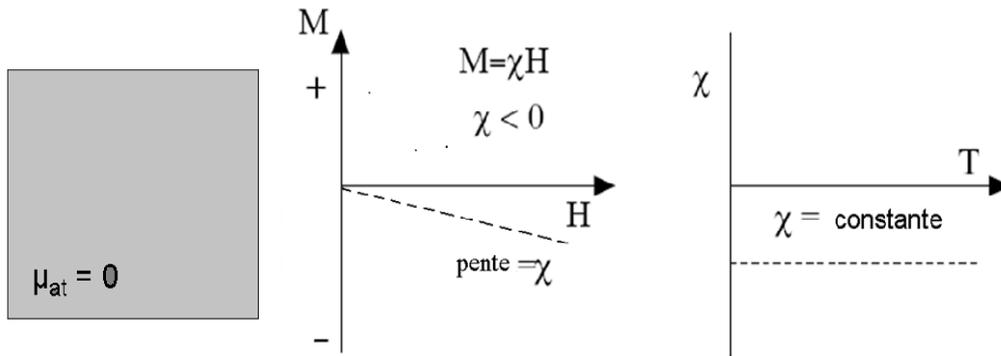


Figure 1.2. Evolution de l'aimantation (M) en fonction du champ magnétique appliqué (H) pour un matériau diamagnétique et évolution de la susceptibilité (χ) en fonction de la température (T).

Notons que lorsque le champ est zéro, l'aimantation est nulle.

I.2. b.2. Paramagnétisme :

Il provient de moments magnétiques permanents porté par tous ou une partie des atomes. Ces moments n'interagissent pas entre eux et peuvent s'orienter librement dans n'importe qu'elle direction. En présence d'un champ magnétique, la valeur moyenne de l'orientation des moments est modifiée et une aimantation induite parallèle au champ apparait. Un matériau paramagnétique a une susceptibilité positive mais faible de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-3} , et dépend de la température .Dans le cas idéal l'inverse de la susceptibilité est proportionnelle à la température absolue. C'est la température de Curie [6].

$$\chi_r = \frac{C}{T} \tag{1.4}$$

C : est Constante de Curie

On retrouve parmi les substances paramagnétiques : l'acide nitrique, l'ozone et un grand nombre de métaux (platine, potassium, sodium, aluminium...).

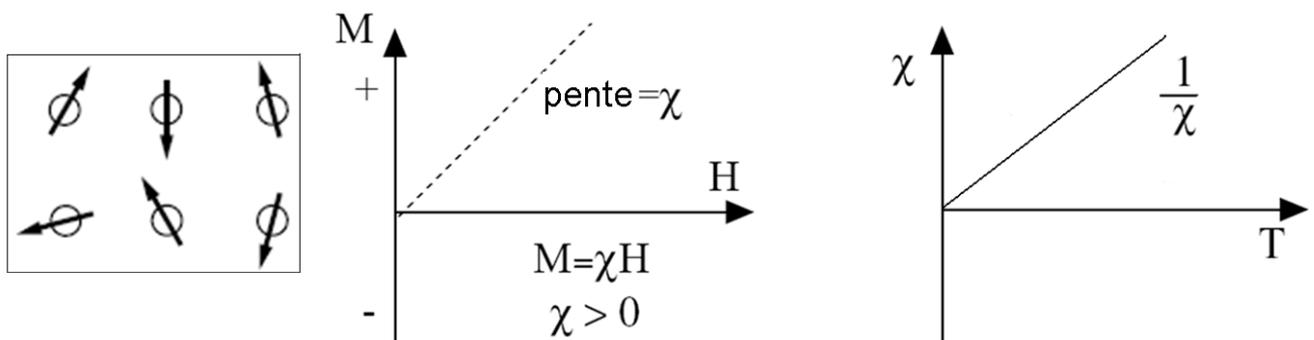


Figure 1.3. Evolution de l'aimantation (M) en fonction du champ magnétique appliqué (H) pour un matériau paramagnétique et évolution de la susceptibilité (χ) en fonction de la température (T).

I.2. b.3. Ferromagnétisme :

Dans un matériau ferromagnétique, les moments magnétiques d'atomes voisins sont parallèles entre eux.

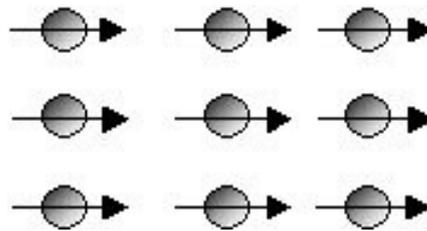


Figure 1.4 Réseau de spins.

Cet alignement des moments est dû au fait qu'il existe une interaction interne appelée champ d'échange. En l'absence du champ magnétique appliqué, ces moments s'orientent de sorte à minimiser l'énergie magnétostatique globale, c'est à dire que le matériau présente une aimantation globale quasi-nulle. Par contre, en présence d'un champ extérieur, chaque moment tend à s'aligner facilement dans la direction du champ et y est maintenu par ses voisins. Les matériaux ferromagnétiques sont donc faciles à aimanter, même en présence d'un champ faible [7].

Ce matériaux devient aussi paramagnétique (l'aimantation spontanée disparaît) quand la température atteint une valeur θ_C : température de Curie et sa susceptibilité magnétique χ_m varie selon la loi de Curie-Weiss.

$$\chi_m = \frac{C}{T + \theta_c} \quad (1.5)$$

On l'observe dans les métaux de transitions : le fer (F_e), le Cobalt (C_o), le Nickel (N_i), et certains des matériaux de terres rares comme le gadolinium (G_d) [8].

I.2. b.4. Antiferromagnétisme :

L'antiferromagnétisme est un magnétisme faible similaire au paramagnétisme où la susceptibilité est faible et positive. L'interaction d'échange est telle que ces matériaux se décomposent en deux sous-réseaux ferromagnétiques de sens opposés.

L'antiferromagnétisme disparaît si on dépasse une certaine température appelée température de Néel. La susceptibilité magnétique est supérieure à 1 et présente un maximum pour la température de Néel T_N . Cette dernière suit la loi de Néel [9] :

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} \quad (1.6)$$

Où $T > T_N$

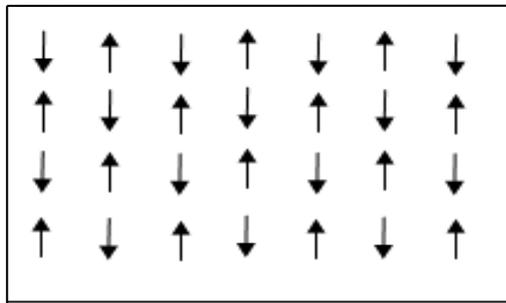


Figure 1.5 Antiferromagnétique

I.2. b.5. Ferrimagnétisme :

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

La magnétite (Fe_3O_4), le YIG (grenat d'Yttrium et de Fer) et les hexaferrites sont des matériaux ferrimagnétiques [10].

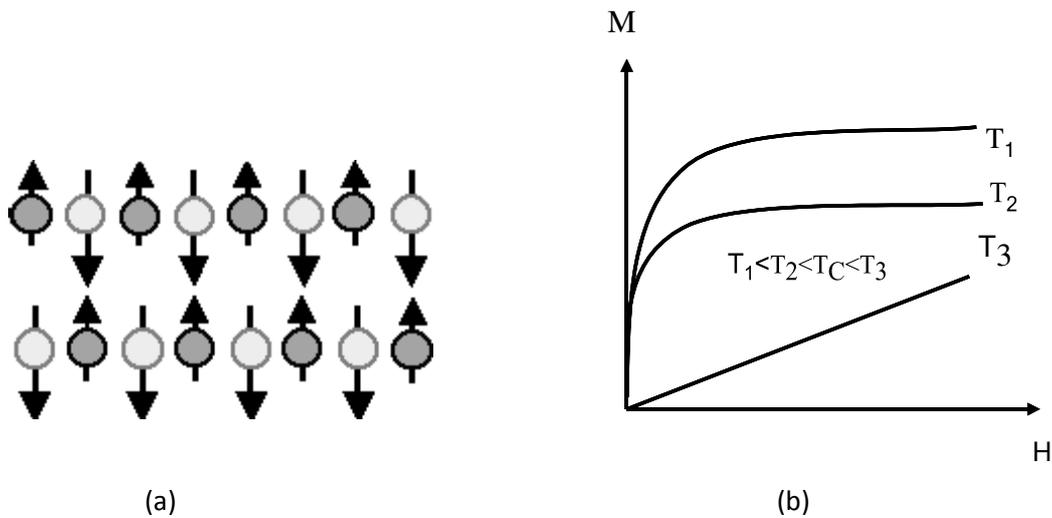


Figure 1.6. Structure magnétique d'un matériau ferrimagnétique (a), évolution de l'aimantation en fonction de la température (b).

I.3. La température de Curie :

La température de Curie est une température critique caractérisant les matériaux ferromagnétiques. Au-delà de cette température, l'interaction d'échange n'est pas suffisante pour maintenir alignés les moments magnétiques entre eux, et le matériau se comporte alors comme un corps paramagnétique. La température de curie pour le fer massif se situe vers $T_c = 1043 \text{ K}$ [11].

I.4. Cycles d'hystérésis :

Un cycle d'hystérésis décrit le comportement d'un matériau ferromagnétique soumis à un champ magnétique extérieur (Fig. I.7). La saturation est atteinte lorsque tous les moments magnétiques sont alignés dans le même chemin du champ appliqué et on a alors un seul domaine magnétique. Lorsqu'on annule le champ appliqué, l'aimantation du matériau ne suit pas la même direction du champ. Le matériau garde une certaine aimantation dite aimantation rémanente (MR). L'aimantation rémanente est due au fait que le déplacement des domaines magnétiques ne suit pas un comportement réversible. Pour revenir à l'état initial (aimantation globale nulle), il faut appliquer un champ magnétique dans le sens inverse du premier champ. La valeur pour laquelle l'aimantation de l'échantillon s'annule est nommée champ coercitif (HC). La saturation est atteinte de

nouveau dans la direction du champ négatif. Pour obtenir un cycle fermé (cycle d'hystérésis, on doit remonter vers les champs positifs [12].

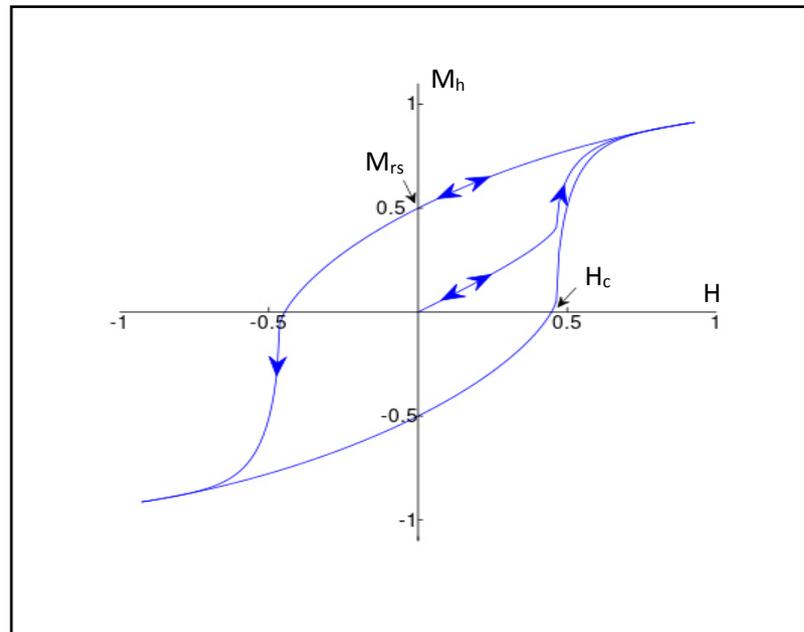


Figure 1.7. Schéma d'un cycle d'hystérésis de l'aimantation M en fonction du champ magnétique H . Les points H_c et M_{rs} désignent respectivement le champ coercitif et saturation rémanente.

I.5. Matériaux magnétiques durs, matériaux magnétiques doux :

Les matériaux magnétiques sont répartis en matériaux doux et matériaux durs, La classe de chaque type de matériau repose essentiellement sur les valeurs du champ Coercitif H_c et de l'aimantation rémanente M_r qui lui sont associées [13].

I.5.a. Matériaux magnétiques doux :

On appelle matériaux magnétiques doux ceux dans lesquels le champ coercitif est faible (en générale inférieur à 1000 A/m). Ils sont caractérisés par une très haute perméabilité (ils peuvent être aimantés et désaimantés facilement), une aimantation à saturation M_s élevée, un faible champ coercitif (ne sont pas aimantés après l'élimination du champ magnétique extérieur appliqué) et des faibles pertes par hystérésis (faible surface du cycle d'hystérésis).

Les matériaux magnétiques doux sont utilisés dans les noyaux (ou circuits magnétiques) des transformateurs, des moteurs et des générateurs, dans les inductances de précision des circuits électroniques.

Parmi les matériaux magnétiques doux les plus utilisés, nous citons : le fer pur, les alliages Fe-Ni (permalloy), les alliages Fe- Si, les alliages Fe-Al... etc [14].

I.5.b. Matériaux magnétiques durs :

Les matériaux magnétiques durs sont **caractérisés** par un champ coercitif élevé (généralement supérieur à 10 KA/m), une induction rémanente élevée et une faible perméabilité (sont difficiles à aimanter et désaimanter). Ils nécessitent un très fort champ magnétique extérieur pour arriver jusqu'à saturation. Ces matériaux ont un cycle d'hystérésis large [15].

Ce type des 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. Parmi les matériaux ferromagnétiques durs, nous citons : les alliages PtCo, les ferrites dures, Samarium-Cobalt, etc [16].

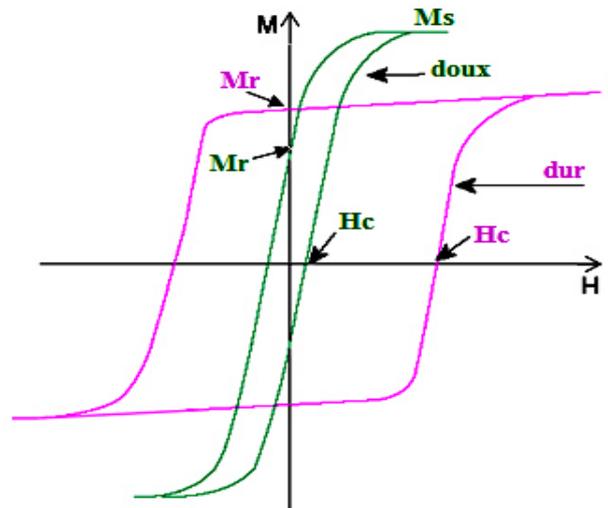


Figure 1.8 Cycles d'hystérésis des matériaux magnétiques dur et doux.

I.6. Les Demi-métaux :

Dans les années quatre-vingt, les propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs composés Full-Heuslers ont motivé l'étude de leur structure électronique. Cela a conduit à un résultat inattendu. Le terme de « demi-métalicité » a été introduit pour la première fois par *Groot et al* [17] au début des années 1980. C'est un matériau caractérisé

par le fait qu'au niveau de Fermi, il existe une seule population de spin, ainsi la conduction est assurée uniquement par des spins "up" (ou "down"). D'une d'autre façon, c'est un matériau qui se comporte comme un métal dans une des directions de spin (« Spin-Up » ou bien « Spin-Down ») et comme un isolant électrique ou un semi-conducteur dans la direction de spin opposé [18]. Cette fonctionnalité est appelée le ferromagnétisme demi-métallique [19]. Ils ont découvert cette propriété dans les calculs de la structure de bandes pour l'alliage demi-Heusler NiMnSb [20].

Les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % au niveau de Fermi puisque la contribution à la conduction provient soit des électrons de spin « up » soit des électrons de spin « down ».

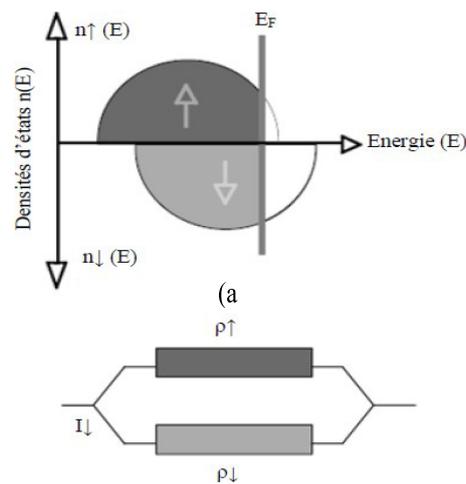


Figure 1.9 (a) Représentation schématique des densités d'états $n(E)$ des bandes d'énergie pour les électrons de spin majoritaire (\uparrow) et minoritaire (\downarrow) dans un métal ferromagnétique.

(b) Illustration de la conduction par deux canaux indépendants de résistivités ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} pour les électrons de spin majoritaire et de spin minoritaire respectivement

Les demi-métaux présentent un grand intérêt pour le développement des applications pratiques pour les dispositifs de mémoire et les processeurs informatiques - sont déjà étudiés, notamment dans le domaine naissant de la spintronique. En combinant les propriétés métalliques et isolantes dans un système unique et à un niveau microscopique

dans chaque cellule unitaire, on peut considérer que la demi- métallicité st un nouvel état de la matière [21].

I.7. La spintronique :

La spintronique (ou électronique de spin), aussi connue sous le nom de magnéto électronique, est une technologie émergente qui exploite à la fois le spin intrinsèque de l'électron et son moment magnétique associé, en plus de sa charge électrique fondamentale, dans les dispositifs à l'état solide. Cette nouvelle branche de l'électronique, au lieu d'être basée uniquement sur la charge des porteurs comme dans l'électronique traditionnelle à base de semi-conducteurs, est basée sur l'état de spin « up » ou « down » des porteurs et sur la dépendance en spin de la conduction dans certains matériaux magnétiques. Elle ouvre des portes à des applications nouvelles, sans pour autant modifier totalement la technologie bien maîtrisée du silicium [22].

L'idée de l'électronique de spin remonte à la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR). Elle est apparue en 1988, quand le français et les physiciens allemands Albert Fert et al (à Paris) et Peter Grunberg, et al (à Jullich) ont découvert indépendamment la Magneto Résistance Géante (GMR). Cette découverte est considérée comme la naissance de la spintronique. 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 [23] en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60 [24, 25]. La découverte de la GMR a conduit aux premières utilisations pratiques de cette technologie. Dans ce qui suit, nous donnons une brève explication de la GMR.

I.7.a. La magnétorésistance géante (Giant Magneto Resistance ou GMR) :

C'est un effet quantique observé dans un système multi-couche de fer/chrome. Les deux couches de fer, séparées par une couche non magnétique très mince (de l'ordre du nanomètre), ont un couplage anti-ferromagnétique (aimantation anti-parallèle). Ainsi, la GMR est la variation significative (jusqu'à plusieurs dizaines de pourcents) de la résistance électrique entre deux électrodes ferromagnétiques, en fonction de leurs directions d'aimantation respectives. Dans ce type de multi-couche, le courant est appliqué dans le plan de celle-ci ; en l'absence du champ magnétique la résistance équivalente est élevée

mais si un champ magnétique est appliqué dans le plan de la multi-couche, l'aimantation des couches de fer devient parallèle ; dans ce cas, la résistance est beaucoup plus faible [26].

Le MRAM (mémoire aléatoire des appels) est l'une des applications de la magnétorésistance géante et la magnétorésistance tunnel. Elle joue un rôle très important dans notre vie quotidienne car elle offre des caractéristiques intéressantes comme la rapidité, la réinscribilité et la non volatilité de l'information même en l'absence de tension d'alimentation. L'information dans les MRAM n'est plus stockée sous forme de charges électriques mais sous forme de moments magnétiques grâce à la technologie des jonctions magnétiques tunnels.

En effet, les MRAM permettraient de remplacer les mémoires DRAM (Dynamic Random Access Memory) dans la mémoire vive des ordinateurs actuels avec des temps d'accès beaucoup plus courts contrairement aux mémoires DRAM.

Finalement, on peut dire que la technologie de l'électronique de *spin* est une discipline en pleine croissance. Elle a été stimulée initialement par les développements dans le domaine de l'enregistrement magnétique à très haute densité (disques durs). Mais dans son essor, plusieurs découvertes marquantes ont ouvert de nouveaux champs d'investigation et d'applications. Parmi celles-ci, les effets de magnétorésistance tunnel à température ambiante et de transfert de spin. Les perspectives d'applications se sont diversifiées : mémoires non volatiles, logique non volatile, logique reprogrammable, composants radiofréquences... [27].

I.8. Conclusion :

Dans cette partie, nous avons vu que le magnétisme peut être présent dans les matériaux de façon tout à fait naturelle selon leur nature. En fonction de ces deux phases (magnétique ou non), l'élaboration de certains composés a permis de découvrir une nouvelle classe de matériaux qui combine, en plus du magnétisme, à la fois le caractère métallique et le caractère semi-conducteur, c'est-à-dire les HMF. Ainsi, la technologie de la spintronique a émergé et a permis le développement de bon nombre d'appareils qui sont utilisés dans notre quotidien. Les recherches actuelles montrent que cette technologie est encore à son début et annonce l'avènement d'une révolution technologique.

Références :

- [1] P. Morin, J. Rouchy, E. de Lacheisserie - Phys. Rev. **B** 3182, (1977).
- [2] S. V. VONSOVSKII, Magnétisme, 2 vol., J. Wiley and Sons, New York, 1974.
- [3] BREUER Hans, Atlas de la physique, Librairie générale française, 1997, pp 250 – 251.
- [4] DU TREMOLET DE LACHEISSERIE Etienne, Magnétisme, Tome I : Fondements, Collection Grenoble sciences, 1999, pp 92 - 94.
- [5] Kittel C, Physique de l'état solide (Dunod, 1998).
- [6] L. NEEL, Ann. de Phys. (1937) 8, 237.
- [7] D.C. Jiles. Introduction to magnetism and magnetic materials. Chapman and Hall, 1998.
- [8] De Groot, RA, Muller, FM, Van Engen, PG, Buschow, KH. Phys.Rev.Lett. **50**, (1983)2024-2027.
- [9] Lois Néel et al ; "Magnétisme 1 », (Grenoble Sciences ; 1999).
- [10] M. Saib, thèse doctorat, Imagerie magneto-optique du retournement de l'aimantation dans des couches minces de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, Université de Caen / Basse – Normandie, 2007.
- [11] A. Miouat, Identification-Optimisation Paramétrique et Quantification des Pertes dans les Matériaux Ferromagnétiques Doux, thèse doctorat, Université de Batna, 1996.
- [12] J. PENUELAS, *Thèse de Doctorat de l'Université d'Orléans*, 2008.
- [13] CK Greene. A microstrip nonreciprocal tunable YIG filter. *Solid-State Circuits*, IEEE Journal of, 3 :146–148, 1968.
- [14] A. Miouat, Identification-Optimisation Paramétrique et Quantification des Pertes dans les Matériaux Ferromagnétiques Doux, thèse doctorat, Université de Batna, 1996.
- [15] J. P. Bailon et J. M. Dorlot, “*Des Matériaux*”, Presse Internationale Polytechnique, troisième édition, Canada, 2000.
- [16] A. Ivanyi “*Hysteresis models in electromagnetic computation*”, Academia Kiado, Budapest, Hungary, 1997.
- [17] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. v. Engen, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett 50, 2024(1983)
- [18] Emmanuel Favre-Nicolin, Thèse de doctorat, Université Grenoble I - Joseph Fourier (2003).
- [19] K. A. Shaw, E. Lochner, D. M. Lind, R. C. DiBari, P. Stoyanov, & B. Singer, J. Appl. Phys **79**,5841 (1996).

[14] S.F. Cheng, B. Nadgomy, K. Bussmann, E.E. Carpenter, B.N. Das, G. Trotter, M.P. Raphael, & Harris, *Ieee transactions*, 37(4), 2176 (2001).

[21] Grünberg, P., R. Schreiber, et al. (1986). *Phys. Rev. Lett.* 57: 2442.

[22] N.F. Mott, *Proc. Roy. Soc. A* 153 (1936) 699.

[23] A. Fert et I. A. Campbell, *Phys. Rev. Lett.* 21 (1968) 1190, *J. Physique* 32 (1971) C1-46, *J. Phys. F* 6 (1976) 849.

[24] B. Loegel et F. Gautier, *J. Phys. Chem. Sol.* 32 (1971) 2723.

[25] P. Grunberg *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 57 (1986) 2442.

[26] Simon Deleonibus, Simon Deleonibus, “Electronic device architectures for the nano-CMOS era: from ultimate CMOS scaling to beyond CMOS devices”, (2009), ISBN : 978-981-4241-28-1.

[27] D. Chiba *et al.*, *Science* 301 (2003) 943.

Chapitre II :
la théorie de la fonctionnelle
de la densité

II.1. Introduction :

La description quantique non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce « problème à plusieurs corps » en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile.

II.2. Equation de Schrödinger :

Un solide est un ensemble de particules légères chargées négativement (électrons) et de particules lourdes chargées positivement (noyaux). Si on a N noyaux, nous confrontons à un problème de (N+ZN) particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps [1].

L'hamiltonien exact de ce système s'écrit comme suit :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_N + \hat{V}_{Nn} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{NN} \quad (2.1)$$

Ou $\hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_i^2$: 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.

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

Remarque : dans un système d'unités atomiques on a :

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

Malheureusement, en raison du degré élevé de complexité il est impossible de résoudre cette équation sans appliquer quelques approximations [2].

II.3. L'approximation de Born Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer est consisté essentiellement à traiter séparément les particules légères (électrons de masse m), et les particules lourdes (noyaux de masse M). En pratique, le rapport de masse m/M est de l'ordre de 10^{-4} , et les noyaux se déplacent beaucoup plus lentement que les électrons. Aussi est-il légitime de considérer - dans un premier temps- que les noyaux sont fixes, et donc que les électrons sont soumis à l'action d'un potentiel coulombien statique et se répartissent suivant les états propres de ce potentiel. L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à découpler la dynamique nucléaire et électronique [3].

La fonction d'onde totale du système peut, dans ce cas, être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux $\Psi^{nuc}(\vec{R}_i)$, et une autre fonction d'onde $\Psi_R^{ele}(\vec{r}_i)$ décrivant les électrons qui ne dépendant que d'une façon paramétrique des positions ioniques:

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i) = \Psi_{\vec{R}_i}^{ele}(\vec{r}_i) \Psi^{nuc}(\vec{R}_i) \quad (2.2)$$

Après cette approximation, on peut considérer que l'énergie cinétique des noyaux est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante. Cela permet de simplifier l'écriture de l'hamiltonien électronique qui devient alors :

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

Ainsi l'énergie totale s'écrit alors comme la somme d'une contribution nucléaire et électronique :

$$E = E_{nuc}(\vec{R}) + E_{elec}(\vec{R}) \quad (2.4)$$

$$E_{nuc} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.5)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est efficace pour résoudre l'équation de Schrödinger pour des systèmes monoélectroniques, mais pour des systèmes à plusieurs électrons, le problème de N corps n'était pas encore résolu, à cause de l'existence du terme d'interaction électron-électron \hat{V}_{nn} , donc d'autres approximations sont encore nécessaires d'où l'approximation de Hartree [4].

II.4 Approximation de Hartree (Approximation des électrons indépendants) :

En 1928 Hartree a considéré les électrons comme indépendants, sans corrélations et sans spin, chacun se déplaçant dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système [5]. La fonction d'onde à n électrons est représentée comme le produit des fonctions d'onde monoélectroniques :

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (2.6)$$

L'équation de Schrödinger à n électrons se ramène à n équations de Schrödinger à 1 électron :

$$H_i \Psi_i(\vec{r}_i) = E \Psi_i \quad (2.7)$$

$$H_i = -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) \quad (2.8)$$

Où \hat{V}_{ext} représente l'interaction attractive entre l'électron et les noyaux.

$V_H(\vec{r})$: le potentiel de Hartree

Ce potentiel est calculé en supposant qu'il existe une densité ρ_i des électrons associée à chaque électron. Cette densité n'est autre que la probabilité de présence de l'électron.

$$V_H(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.9)$$

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{j \neq i}^N |\Psi_j(\vec{r})|^2 \quad (2.10)$$

L'énergie totale E est composée de deux parties :

- 1- La première partie $E^{(1)}$ due au mouvement d'une seule particule en interaction avec les noyaux du système :

$$E^{(1)} = \sum_{i=1}^n E_{ii} \quad (2.11)$$

$$E_{ii} = \int \Psi_i^*(\vec{r}_1) \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}_1, \vec{R}) \right) \Psi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (2.12)$$

2- La deuxième partie $E^{(2)}$ de l'énergie totale inclut la contribution de deux électrons i et j (c'est l'énergie de Hartree) :

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n J_{ij} \quad (2.13)$$

$$J_{ij} = \iint \frac{|\Psi_i(\vec{r}_1)|^2 |\Psi_j(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.14)$$

J_{ij} : Est l'intégrale de Coulomb.

Pour résoudre ce système d'équations différentielles de Hartree, on procède par itérations Successives. Par le biais des fonctions d'ondes individuelles $\Psi_1^{(1)}(\vec{r})$, $\Psi_2^{(1)}(\vec{r})$, $\Psi_n^{(1)}(\vec{r})$. On calcule le potentiel effectif $V_i^{(1)}$. On réinjecte ce dernier dans le système que l'on résout, ce qui nous donne une autre série d'orbitales $\Psi_1^{(2)}(\vec{r})$, $\Psi_2^{(2)}(\vec{r})$, $\Psi_n^{(2)}(\vec{r})$ ce qui nous donne un autre potentiel $V_i^{(2)}$ et ainsi de suite. On itère la procédure jusqu'à obtenir un potentiel $V_i^{(n)}$ qui est identique au potentiel de l'étape précédente $V_i^{(n-1)}$.

L'hamiltonien de départ n'est qu'une approximation de champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions, c.à.d. ils sont considérés sans spin, par conséquent les solutions ne sont pas antisymétriques et ne vérifient pas le principe de Pauli, d'où l'approximation de Hartree-Fock.

II.5 Approximation de Hartree-Fock :

II.5.a. Déterminant de Slater :

En 1926, Heisenberg et Dirac proposèrent indépendamment que la fonction d'onde des mouvements électroniques dût être antisymétrique (le signe de la fonction d'onde devenait opposé pour l'échange d'électrons) afin de satisfaire naturellement le principe d'exclusion de Pauli et devait donc être représenté comme déterminant. La nouvelle interaction électron-électron résultant de l'anti-symétrisation est appelée interaction d'échange. Slater a construit une méthode générale pour résoudre l'équation de Schrödinger basée sur le déterminant normalisé représentant la fonction d'onde anti-symétrisée. Ce déterminant est appelé déterminant de Slater [6] :

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

$$= \frac{1}{\sqrt{n!}} \det|\Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_n(\vec{r}_n)| \quad (2.15)$$

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

Pour chercher les fonctions d'ondes spin-orbitales mono-électroniques $\Psi_i(\vec{r}_i)$, (orthonormées) minimisant l'énergie, on résout l'équation de Schrödinger en insérant $\Psi_{\text{HF}}(\vec{r})$ sous la forme du déterminant de Slater avec un Hamiltonien \hat{H} comportant quatre termes d'énergie ; ainsi nous aurons :

$$\left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_X(\vec{r})\right) \Psi_{\text{HF}}(\vec{r}) = E\Psi_{\text{HF}}(\vec{r}) \quad (2.16)$$

$$E_{\text{HF}} = \langle \Psi_{\text{HF}} | \hat{H} | \Psi_{\text{HF}} \rangle = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.17)$$

$$H_i = \int \Psi_i^*(\vec{r}) \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - V_{\text{ext}}(\vec{r})\right] \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.18)$$

$$K_{ij} = \int \int \frac{\Psi_i^*(\vec{r}_1)\Psi_j^*(\vec{r}_2)\Psi_j(\vec{r}_1)\Psi_i(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.19)$$

K_{ij} : est les intégrales d'échange avec :

Les intégrales sont toutes réelles : $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$.

Nous avons la propriété : $J_{ii} = K_{ii}$

L'approximation de Hartree-Fock tient compte le terme d'échange mais elle néglige les effets de corrélation entre électrons de spins antiparallèle. L'approximation de Hartree-Fock conduit a exprimé l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde (Ψ) ; pour la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système (ρ) définie dans l'espace physique. Par la méthode DFT on peut résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que de l'observable ρ , au lieu de l'espace de configuration à $3N$ variables, dans lequel est définie la fonction d'onde [7].

II.6 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

La DFT constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs de la structure électronique utilisant la densité électronique au lieu de la fonction d'onde. Elle a été développée par Hohenberg-Kohn en 1964 puis Kohn-Sham en 1965. Cette méthode consiste à reformuler le problème quantique à N corps, en un problème mono-corps avec comme seule variable la densité électronique $\rho(r)$.

II.6.a. Densité électronique :

$\rho(\vec{r})$ Est une fonction positive dépendant seulement des 3 coordonnées (x, y, z) de L'espace (3 variables). Elle représente la probabilité de trouver l'un des N électrons dans l'élément de volume \vec{dr} .

$$\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) = N \int \dots \int d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)|^2 \quad (2.20)$$

$\rho(\vec{r})$ s'annule lorsque \vec{r} tend vers l'infini et vaut N lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace :

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.21)$$

$$\int \rho(\vec{r}) \vec{dr} = N \quad (2.22)$$

II.6.b. Densité de paires :

Densité de paires $\rho(\vec{r}, \vec{r}_2)$ est la probabilité de trouver simultanément deux des N électrons du système dans les éléments de volume $d\vec{r}$ et $d\vec{r}'$ tel que [8]:

$$\rho(\vec{r}, \vec{r}_2) = n(n-1) \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}, \vec{r}', \vec{r}_3, s_3, \dots, \vec{r}_N, s_N)|^2 ds_1 d\vec{r}_1 ds_2 d\vec{r}_2 \dots ds_N d\vec{r}_N \quad (2.23)$$

II.6.c. L'énergie fonctionnelle de la densité : approche de Thomas-Fermi :

C'est une idée datant principalement des travaux de Thomas [9] et Fermi [10]. Dans leur modèle, ils ont essayé d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur.

L'expression de l'énergie s'écrit comme suit :

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10} \int \rho(\vec{r})^{5/3} d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_i)\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (2.24)$$

II.6.d Théorème d'Hohenberg-Kohn (1964) :

La DFT est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [11] suivants :

II.6. d.1. Premier théorème :

Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ est uniquement déterminé à un constant près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$. De ce fait, toutes les propriétés du système et en particulier l'énergie totale de l'état fondamental sont déterminées à partir de $\rho_0(\vec{r})$. Celle-ci s'écrit sous la forme :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.25)$$

Où $\int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$ représente l'interaction noyaux-électrons, $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$ indépendante du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$.

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{ee}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.26)$$

$V_{ee}[\rho(\vec{r})]$: le terme d'interaction électrons-électrons

$\hat{T}[\rho(\vec{r})]$: L'énergie cinétique du système électronique

$E_{Hartree}[\rho(\vec{r})]$: L'énergie de Hartree

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$: L'énergie d'échange et de corrélation

II.6. d.1. Deuxième théorème :

Pour un potentiel extérieur V_{ext} [12] donné et un nombre d'électrons M fixé, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$ [13].

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (2.27)$$

La fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons.

Si la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le

principe variationnels pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné.

Malheureusement, le théorème de *Hohenberg et Kohn* ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(\vec{r})]$ [12].

II.6.e L'approche de Kohn et Sham :

En 1965, Kohn et Sham ont proposé une approche qui consiste à remplacer le système réel de particules en interaction par un système fictif sans interaction et qui possède une densité électronique identique que le système réel.

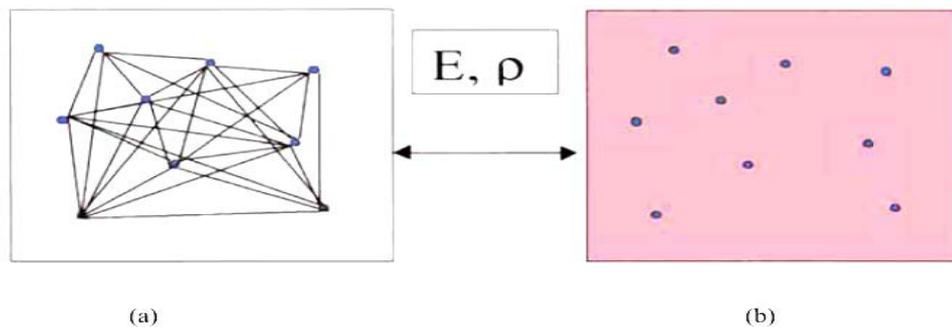


Figure 2.1 (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle, (b) Système fictif de fermions indépendants caractérisé par les mêmes paramètres de l'énergie et de la densité électronique ceux du système réel.

La fonctionnelle exacte d'énergie prend la forme suivante :

$$E(\rho) = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (2.28)$$

T_0 : l'énergie cinétique du système sans interaction

V_H : Le terme de Hartree

V_{xc} : Le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation

V_{ext} : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux

Le terme de Hartree [14] et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ [15].

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad , \quad i = 1..N \quad (2.29)$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_H[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.30)$$

$$V_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(r')}{|r-r'|} : \text{le potentiel de Hartree} \quad (2.31)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.32)$$

Ainsi la densité électronique est définie par une somme de l'ensemble des orbitales

Occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.33)$$

II.6.f Résolution des équations de Kohn-Sham :

Pour résoudre les équations de *Kohn* et *Sham* on a besoin de choisir une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire des orbitales de *Kohn-Sham* (*KS*) qui peuvent être écrites sous la forme suivante :

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_j C_{ij} \phi_j(\mathbf{r}) \quad (2.33)$$

Les C_{ij} sont les coefficients de développement et $\phi_j(\mathbf{r})$ sont les fonctions de base.

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* se résume à la détermination des coefficients C_{ij} et se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérente illustré par l'organigramme de la figure (2.2).

On commence par l'injection de la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (2.34)$$

Avec H est la matrice Hamiltonien et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (2.2)

Si les calculs ne convergent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (2.35)$$

Telle que i représente la $i^{ème}$ itération et α un paramètre de mixage. Cette procédure est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte [16].

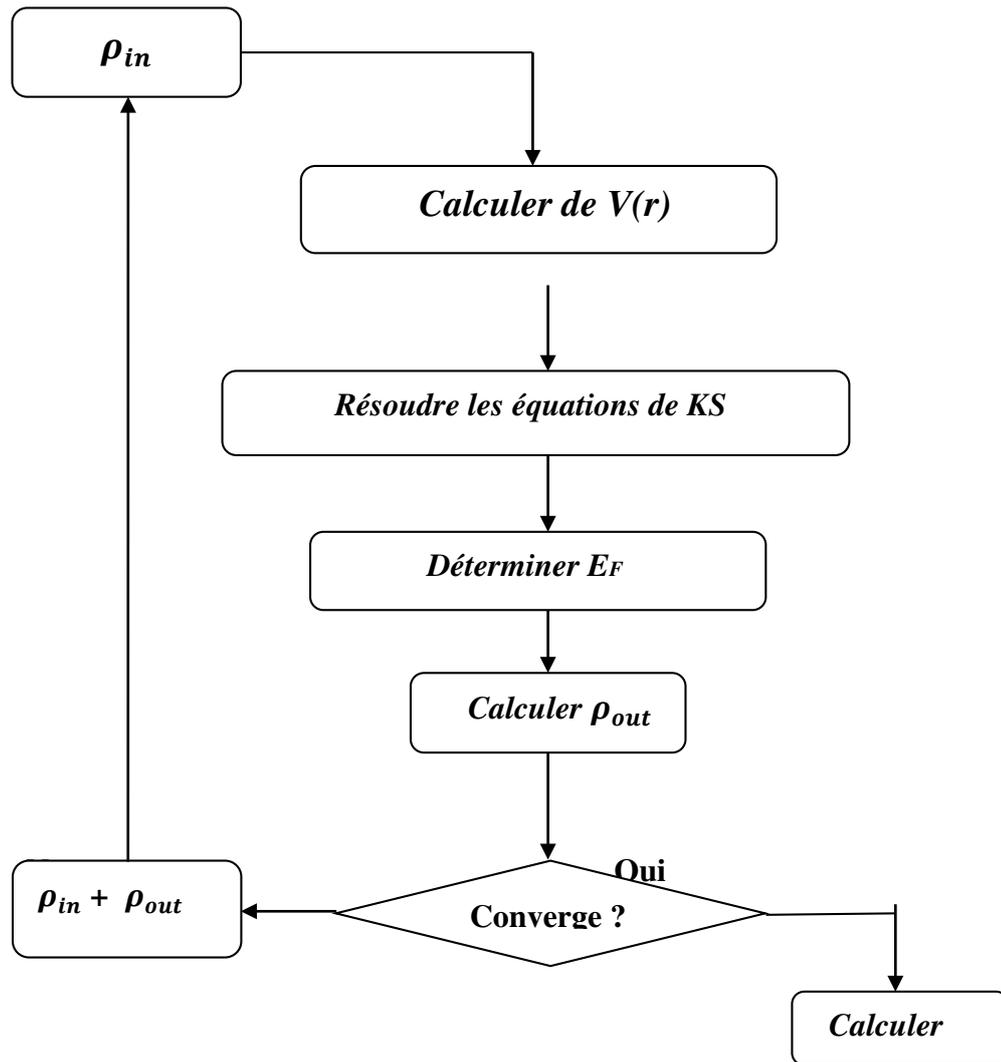


Figure (2.2) : Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la Fonctionnelle de la densité.

II.6.g. Approximation de la Densité Locale (LDA) :

La LDA a été proposée pour la première fois en 1965 par Kohn et Sham. Elle consiste à supposer que le système se comporte localement comme un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$ et ainsi considéré que le potentiel d'échange-corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point r , en négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système [17].

Alors L'énergie d'échange et de corrélation s'exprime de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho) d\vec{r} \quad (2.36)$$

$\epsilon_{xc}^{hom}(\rho)$: est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(\vec{r})$.

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation [18] :

$$\epsilon_{XC}^{hom}(\rho) = \epsilon_X^{hom}(\rho) + \epsilon_C^{hom}(\rho) \quad (2.37)$$

Avec $\epsilon_X^{hom}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho}{\pi}\right)^{1/3}$ d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac.

En introduisant le rayon de Wigner-Seitz r_s dans l'expression

$$r_s(\rho) = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{\frac{1}{3}} \text{ u. a} \quad (2.38)$$

Donc $\epsilon_X^{hom}(\rho)$ devient égale à:

$$\epsilon_X^{hom}(\rho) = -\frac{0.458}{r_s} \text{ u.a} \quad (2.39)$$

Dans le cas ou $r_s < 1$

$$\epsilon_C^{hom}(\rho) = \begin{cases} -0.048 + 0.0311 \ln(r_s) - 0.0116r_s + 0.002r_s \ln(r_s), & r_s < 1 \\ \frac{-0.1423}{1+1.0529\sqrt{r_s}+0.3334r_s}, & r_s \geq 1 \end{cases} \quad (2.40)$$

Généralement [19,20], la LDA donne de bons résultats pour les systèmes covalents, ioniques et métalliques. Par contre, ces résultats pour les systèmes où l'inhomogénéité de la densité est assez élevée (comme pour le cas des atomes, des molécules isolées ou sur une surface), sont moins bons.

Cependant la LDA est connue pour sous-estimer la valeur des gaps énergétiques et pour sa surestimation des énergies de liaisons. Ces erreurs proviennent du modèle du gaz d'électrons uniforme, car elle n'est correcte que dans la limite d'une distribution de densité variant très lentement [21].

2.6.h. Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) est une approximation qui tient en compte de l'inhomogénéité en exprimant l'énergie d'échange et de corrélation en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ et de son gradient $\nabla\rho(r)$ (c'est -à-dire sa dérivée première) [22,23].

Alors la fonction d'échange-corrélation s'écrit comme s'écrit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho_{\downarrow}(\vec{r})] d\vec{r}^3 \quad (2.41)$$

La GGA dans sa forme générale :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), s(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{GGA}(\rho(\vec{r})) F_{XC}^{GGA}[r_s, \xi(\vec{r}), s(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.42)$$

Ou $F_{XC}^{GGA}[r_s, \xi(\vec{r}), s(\vec{r})]$: est le facteur d'amélioration de LDA.

$$s(\vec{r}) = \frac{|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|}{2K_F\rho(\vec{r})} : \text{Le gradient de densité.}$$

$$\xi(\vec{r}) = \frac{\rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r})}{\rho(\vec{r})} : \text{La densité de magnétisation (relatif à la polarisation de spin)}$$

$$K_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$$

Parmi les versions de la GGA les plus connues et les plus utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91) [24] et Perdew, Burke et Ernzerhof [25].

La GGA permet d'obtenir des bons résultats pour les énergies totales et de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules d'incompressibilité. En revanche, elle a échoué à déterminer les largeurs de bandes interdites et Les systèmes à fortes corrélations (bandes d, ou f étroites) sont mal décrits.

II.6.i Le Potentiel Becke-Johnson modifié (mBJ) :

Les approximations LDA et GGA ont donné de bons résultats pour les propriétés de l'état fondamental. Concernant la structure électronique, mais elles ont échoué de présenter une détermination quantitative des propriétés de l'état excité comme c'est le cas pour la bande interdite (le gap énergétique). En effet, ces approximations sous-estiment le gap de plusieurs semi-conducteurs et isolants. Pour avoir de meilleurs résultats pour les calculs du

gap, Tran et Blaha [26] ont proposé récemment l'utilisation d'une version modifiée du potentiel de Becke et Johnson [27] (appelée potentiel Becke-Johnson modifié mBJ) dans la DFT.

Le potentiel de Becke-Johnson s'écrit comme suit :

$$V_{X,\sigma}^{BJ}(r) = V_{X,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (2.43)$$

$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}(r)|^2$: est la densité électronique.

$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla \Psi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \Psi_{i,\sigma}(r)$: est la densité de l'énergie cinétique.

$V_{X,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)}\right)$: Le potentiel d'échange de Becke

et Roussel BR.

$$b_{\sigma}(r) = \left(\frac{x_{\sigma}^3(r) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi\rho_{\sigma}(r)} \right)^{1/3}$$

x : peut être déterminé à partir d'une équation contenant ρ , $\nabla^2\rho_{\sigma}$ et t_{σ}
 σ Indique le spin.

La forme modifiée (mBJ) du potentiel BJ est exprimée par l'expression améliorée
 Suivante :

$$V_{X,\sigma}^{mBJ}(r) = cV_{X,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (2.44)$$

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho_{\sigma}(r')|}{\rho_{\sigma}(r')} d^3r' \right)^{1/2} \quad (2.45)$$

Où α et β sont des paramètres libres, $\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{1/2}$

V_{cell} est le volume de la cellule unitaire.

Contrairement aux approximations LDA et GGA qui donnent des gaps sous-estimés., l'approximation mBJ fait élargir le gap énergétique, et donc s'approche bien de l'expérience et donc s'approche bien de l'expérience. (ex. ($E_g^{mBJLDA}(\text{ScN})=0.9 \text{ eV}$) ($E_g^{EXP}(\text{ScN}) \sim 0.9 \text{ eV}$; $E_g^{mBJLDA}(\text{LiF})=12.94 \text{ eV}$) ($E_g^{EXP}(\text{LiF})=14.20 \text{ eV}$). Le potentiel d'échange

mBJ a été implémenté d'une manière auto-cohérente dans le code WIEN2K accompagné du potentiel de corrélation qui sera calculé à partir des approximations LDA ou GGA [28].

II.7 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées +Orbitales locales à Potential Total [FP-L /APW+lo] :

Il existe plusieurs méthodes de calculs des propriétés des solides et leur point commun est la résolution des équations de *Kohn* et *Sham* de façon auto-cohérente. Cette dernière est l'origine de plusieurs méthodes numériques, parmi ces méthodes qui sont utilisées dans les calculs ab-initio (les méthodes des premier principes), la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potential Total (FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) qui permet de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calculs ; ces différents types de la méthode LAPW [29] seront présentés dans les paragraphes suivants :

II.7.a. La méthode APW :

La méthode APW (Augmented Plane Wave) a été développée par Slater en 1937. Elle repose sur un principe où le potentiel est représenté sous une forme appelée « *muffin-tin* » et où ce potentiel est sphériquement symétrique. Cette méthode consiste à séparer l'espace en deux régions : une région interne (près de noyau) appelée Muffin-Tin (MT) où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, ils varient fortement mais ont une symétrie sphérique à l'intérieur de toute sphère MT de rayon R. la deuxième région est la région interstitielle où le potentiel et les fonctions d'ondes peuvent être considérés comme étant lisses. De ce qui précède, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle [30].

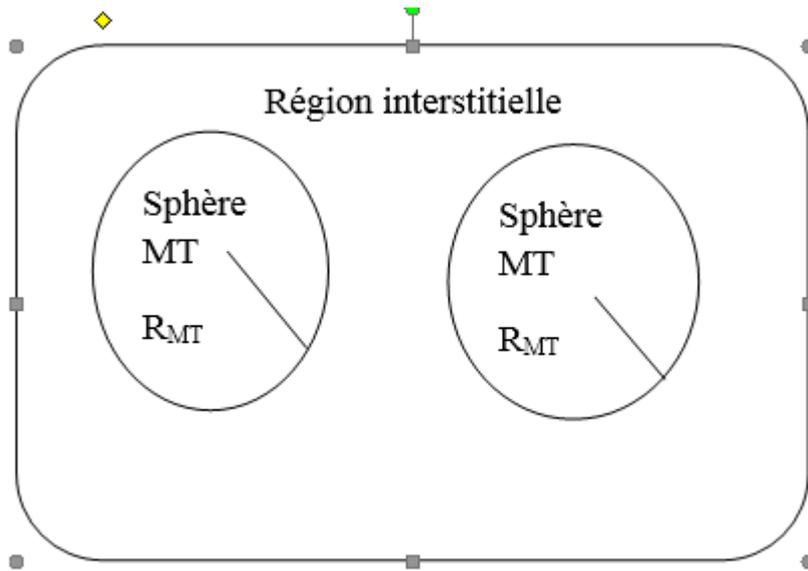


Figure 2.3 : Division de la cellule unitaire en sphères atomiques et régions interstitielles La forme de la fonction d'onde $\varphi(\mathbf{r})$, d'après l'approximation muffin-tin :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & , \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(\vec{r}) & , \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (2.46)$$

Ω : est le volume de la cellule unitaire.

A_{lm} , $C_{\mathbf{G}}$: sont des coefficients de développement

\vec{K} : est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin réduite.

\vec{G} : est le vecteur du réseau réciproque.

$Y_{lm}(\vec{r})$: Les harmoniques sphériques.

$u_l(r, E_l)$: La solution radiale de l'équation de Schrödinger pour l'énergie E_l et donnée par

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (2.47)$$

E_l est un paramètre et $V(r)$ est le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

La convergence de cet ensemble de base est contrôlée par le paramètre de coupure « cutoff parameter » $R_{mt} * K_{max} = 6 - 9$.

R_{mt} : le plus petit rayon atomique sphérique dans la cellule unitaire.

K_{Max} : la magnitude du plus large vecteur d'onde \vec{K} dans la première zone de Brillouin irréductible.

Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients CG des ondes planes existantes dans les régions interstitielles ceci est exprimé par l'expression suivante:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_l(R_{MT})} \sum_G C_G J_l(|\vec{K} + \vec{G}| R_{MT}) Y_{lm}^*(\vec{K} + \vec{G}) \quad (2.48)$$

R : est le rayon de la sphère.

Où l'origine est prise au centre de la sphère. Les A_{lm} sont déterminés par les coefficients C_G des ondes planes et les paramètres de l'énergie E_l . Ces deux termes sont des coefficients variationnels dans la méthode APW. Les fonctions d'ondes qui sont représentées par l'indice G et qui possèdent les deux formes, une fonction radiale dans la région sphérique et une onde plane dans la région interstitielle, sont appelées les ondes planes augmentées (APW's).

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_{MT})$ qui apparaît au dénominateur du coefficient A_{lm} . En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_{MT})$ peut devenir nulle à la limite de la sphère *muffin tin*. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote, causant ainsi un découplage des ondes planes et des fonctions radiales. Donc, afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling et par Andersen [31].

II.7.b La méthode LAPW :

Dans la méthode LAPW un $U_l(r, E_l)$ est construit à une énergie E_0 puis un développement de Taylor est effectué afin de déterminer sa valeur au voisinage de cette énergie [32] :

$$u_l(r, E) = u_l(r, E_l) + (E - E_l) \dot{u}_l(r, E_l) + O(E - E_l)^2 \quad (2.49)$$

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

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

Les fonctions $u_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW tandis que leurs dérivées doivent satisfaire l'équation suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{u}_l(r) = r u_l(r) \quad (2.50)$$

Les fonctions de base sont alors données par :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & , \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(\vec{r}) & , \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (2.51)$$

II.7.c La méthode APW+lo :

Cette méthode [32] est introduite par Singh dans le but de fournir une bonne description des états des semi-conducteurs. Dans cette méthode, il faut séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la liaison atomique des états de valence qui s'y impliquent. En plus, nous appelons certains états hybrides semi-cœur (participe faiblement). Ainsi on doit met les états de cœur doivent rester à l'intérieur de la sphère muffin tin. Pour gérer ces états en utilisant des états locales (lo).

La base APW+lo est définie par l'association de deux types de fonctions :

- 1- Des fonctions ondes plane APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & , \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(\vec{r}) & , \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (2.52)$$

- 2- Des orbitales locales:

$$\varphi_{\alpha, lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & , \vec{r} \in I \\ [A_{lm}^{\alpha, lo} u_l(r) + B_{lm}^{\alpha, lo} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(\vec{r}) & , \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (2.53)$$

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

II.7.d La méthode FP-LAPW :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP LAPW, (1993), est s'appuie sur la résolution auto-cohérente des équations de Khon-Sham dans deux région définies précédemment, la région des sphères *muffin tin* et la région interstitiel [33].

Ils sont plutôt développés en harmoniques à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles.

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\vec{K}\vec{r}} & , \quad \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(\vec{r}) & , \quad \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (2.54)$$

L'injection de ce type de potentiel offre la caractéristique « full potentiel » à la méthode FP-LAPW car elle tient en compte la dépendance angulaire dans tout l'espace.

Cette méthode est plus précise mais elle prend plus de temps dans les calculs, principalement parce que les ondes planes ne sont pas bien adaptées à la description d'une fonction d'onde. Alors il faut utiliser une base relativement grande. Le programme employé dans ce travail est le programme WIEN2k qui basé sur la méthode FP-LAPW.

II.8 Le code WIEN2k :

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et basé sur la méthode FP-LAPW [34]. Il a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz à l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Le programme a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique, les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques et même les molécules [35]. Le code a été distribué pour la première fois en 1990 ensuite les versions Wien93, wien95, Wien97 et enfin le WIEN2k relatif à l'année 2000 [42]. Cette version a subi une amélioration notable, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité (multiplateformes), et de convivialité (interface, utilisateur) [Blaha P. et al 2001] [36].

II.8.a Applications :

Dans la littérature, on trouve que ce code peut être appliqué pour les cas suivants :

- Les bandes d'énergie, la densité d'état et l'énergie de Fermi.
- La densité d'électrons, la densité de spins
- L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre et les optimisations de structure.
- La polarisation des spins (structure ferromagnétique, antiferromagnétique ou autre) et le couplage spin-orbite.

- Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X.
- Les propriétés optiques.

II.8.b Les principales étapes à suivre dans le code WIEN2k :

La procédure de calcul passe par trois étapes :

II.8. b.1. L'initialisation :

Elle consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux. Parmi les sous programmes on cite :

NN : est un sous-programme qui énumère les distances entre plus proches voisins et qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique. Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé cas. Output nn.

SGROUP : Le SGROUP détermine le groupe spatial (space group) 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 : produit des densités électroniques des atomes libres et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande. De plus ce sous-programme demande l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence [37,38].

KGEN : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

DSART : produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérente ou 'self-consistent') par une superposition de densités atomiques produites dans le sous- programme LSTART [39].

2.8.2.b Calculs auto-cohérent (ou self-consistent) :

L'initialisation du calcul ayant ainsi créé, le processus SCF est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Le cycle SCF peut être invoqué par la commande run_LAPW qui comprend les étapes suivantes :

LAPW0 (POTENTIELS) : LAPW0 est un sous-programme qui calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb VC et du potentiel d'échange et corrélation Vxc à partir de la densité d'électrons totale dite input.

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.

LAPW2 : est calculé l'énergie de Fermi, les expansions des densités d'électron de valence constituées des densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).

LCORE : qui calcule les états du cœur de la partie sphérique du potentiel.

MIXER : est un sous-programme dans lequel les densités d'électron du cœur, des états de semi-cœur et des états de valence sont ajoutées pour produire la nouvelle densité totale qui sera utilisée à l'itération suivante [39].

Le fichier cas-scf est produit après la convergence du cycle SCF et contient l'énergie totale calculée (à la fin du fichier).

II.8. b.3. Détermination des propriétés :

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

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

TETRA : Il calcule la densité d'état totale et partielle.

OPTIMISE : Il détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

OPTIC : Il calcule les propriétés optiques. XSPEC : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

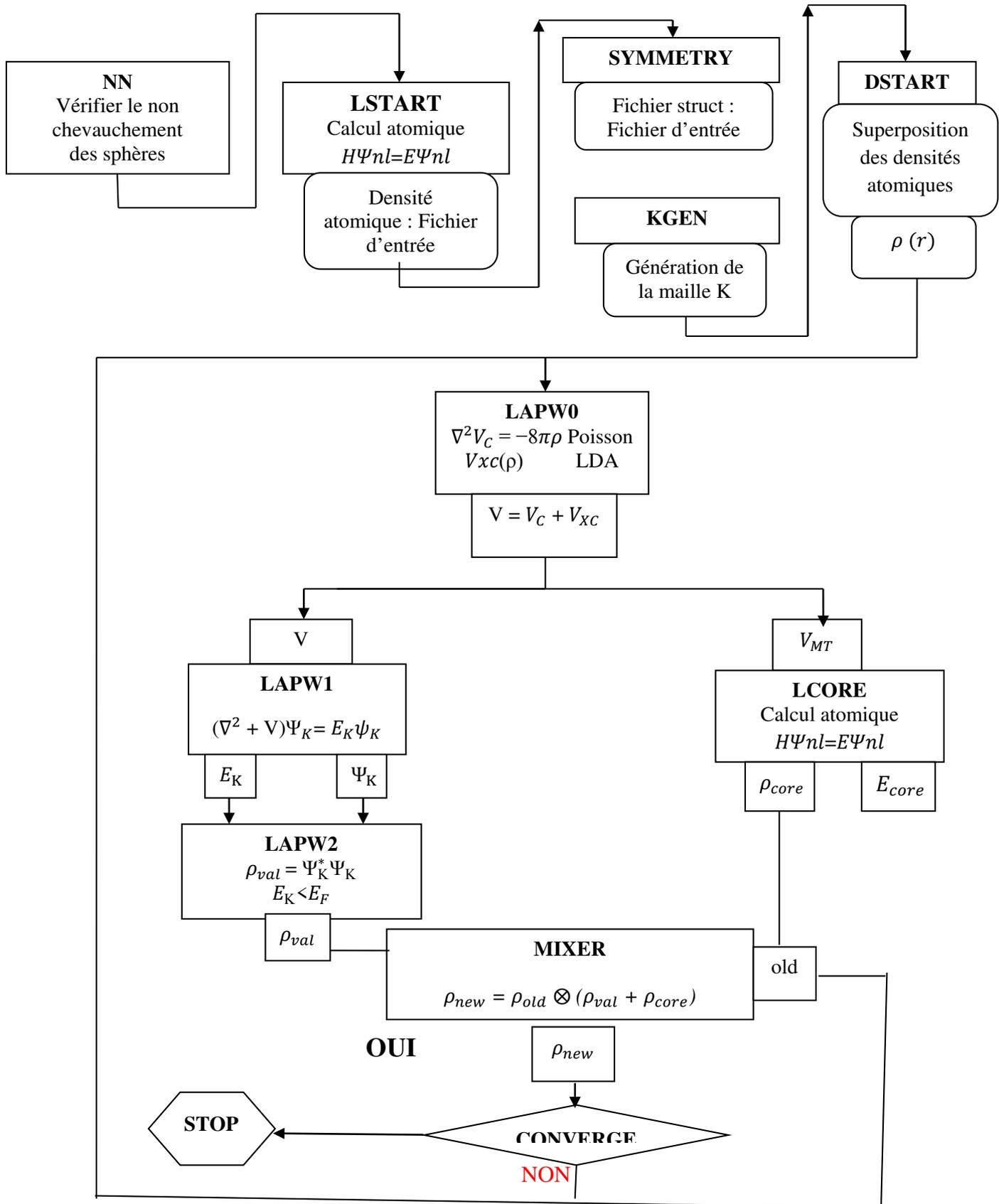


Figure 2.4 La structure du programme WIEN2k.

II.9. Conclusion

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 sont présentées. Ensuite, nous avons introduit les concepts de base de la DFT, débutant par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn.

Les transformations de Kohn-Sham sont la base du formalisme de DFT et pour évaluer le terme d'échange-corrélation on peut utiliser 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 de ses sous-programmes où l'ensemble de ces packages est un outil d'exploitation fondamental de la méthode FP-LAPW.

Références :

- [1] Schrödinger E, Quantisierung, Ann. D. Physik 79 (1926) 361-376.
- [2] M. BORN-R. OPPENHEIMER, ZUT quantentheorie der Molekeln, Annalen der Physik,84, (1927), 457.
- [3]: P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [4] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, "A Chemist's Guide to Density Functional Theory". Second Edition, (2001), ISBNs: 3-527-30372-3.
- [5] Michel Guymont, "Structure de la matière : Atomes, liaisons chimiques et cristallographie", (2003), ISBN : 978-2-7011-3631-8.
- [6] Takao Tsuneda, "Density Functional Theory in Quantum Chemistry", First Edition, (2014), ISBN: 978-4-431-54824-9.
- [7] Robert G. Parr, Yang Weitao, "Density-functional theory of atoms and molecules", (1989), ISBN: 0-19-504279-4.
- [8] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, "A Chemist's Guide to Density Functional Theory". Second Edition, (2001), ISBNs: 3-527-30372-3.
- [9] L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Sos. 23, 542 (1927).
- [10] E.Z. Fermi, Phys. 48,73 (1928).
- [11] P. Hohenberg and W. Kohen, Phys. Rev. B 136, (1964)864.
- [12] W. Kohn, L.J. Sham "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Phys. Rev.* **140** (1965), A1133-A1138.
- [13]: W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. B 140, 1133, (1965).
- [14] 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.
- [15] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [16] 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).

[17] Politzer. P, Jorge M. Seminario, “Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry”, (1995), ISBN: 0-444-82171-6.

[18] Dirac P A M, Proc. Cambridge Phil. Soc. 26 (1930) 376.

[19] Gell-Mann M and Brueckner K A, Phys. Rev. 2 (1957) 106, 364-368.

[20] Perdew J P and Zunger A, Phys. Rev. B 23 (1981) no. 10, 5048-5079.

[21] Perdew J P. and Wang Y, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244-13249.

[22] J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).

[23] P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let.77, 3865 (1996).

[24] A. D. Becke, J. Chem. Phys., 84 (1986) 4524.

[25] J. P. Perdew, Electronic Structure of Solids, P. Ziesche et H. Eschrig (Ed.), Akademie Verlag, Berlin, 1991.

[26] F. Tran, P. Blaha and K. Schwarz, J. Phys. Condens. Mater 19, (2007) 196208.

[27] Becke AD, Johnson ER. A simple effective potential for exchange. J. Chem. Phys.;124; (2006)221101-221104.

[28] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal properties Vienna University of Technology, Austria, 2008.

[29] Slater J C, Phys. Rev. 51 (1937) 846.

[30] S. Ouendadji, Thèse de Doctorat, Etude des propriétés structural, électronique, optique et thermodynamique des composés binaires semiconducteurs CdS, CdSe et CdTe et leurs alliages ternaires par la méthode des ondes planes linéarisées (FPLAPW), Université d'Annaba (2010).

[31] Andersen O K, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.

[32] David J. Singh, “Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method”, (1994), ISBN: 978-1-4757-2314-4.

[32] Sjöstedt E, Nordström L, and Singh D J, Solid State Comm. 114 (2000) 15.

[33] T.L. Loucks, ((The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).

[34] Karlheinz Schwarz and Peter Blaha, Computational Materials Science, Volume 28, Issue 2, October 2003, Pages 259-273.

[35] B.P.E Blöchl., O Jepsen. and O.K. Andersen 1994, Phys. Rev B 49, 16223.

[36] Delin, O. Eriksson, B. Johansson, S. Auluck, J.M. Wills, Phys. Rev. B 60, 14105(1999).

[37] J.M.D. Coey, M. Venkatesan, M.A. Bari, Lecture Notes in Physics, edited by C. Berthier, L.P. Levy, G. Martinez (Springer-Verlag, Heidelberg, 2002), Vol. 595, pp.377–396.

[38] Kim K.J, S.J. Lee, J.M. Park, J. Magn. Magn. Mater. 241, 6 (2002).

[39] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), (2001). ISBN 3-9501031-1-2.

Chapitre III :

Résultats & interprétations

III.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité dans le cadre de la méthode FP-LAPW qui s'avère un outil bien approprié et très précise pour la détermination des propriétés physiques des matériaux cristallins. Dans notre cas, ça concerne le matériau binaire NaN et nous allons intéresser à ses propriétés structurales, électroniques et magnétiques.

Le matériau NaN se cristallisé dans la structure NaCl (Rocksalt) avec un groupe spatial (Fm3m). Nous exploitons ces données et nous commençons ce chapitre par une partie d'optimisation des paramètres numériques relatifs à la méthode de calcul. Ces paramètres sont l'énergie de coupure « cut-off » et qui est contrôlée par le paramètre $R_{MT} \times K_{max}$ et le maillage dans la zone de Brillouin et qui est exprimé par le paramètre k-point. D'après les paramètres optimisés, nous débutons l'étude de la stabilité du notre matériau en fonction de deux phases, ferromagnétique et non magnétique. Nous poursuivons, dans la phase où notre matériau serait stable, notre étude par l'examen des propriétés électroniques et magnétiques de ce composé, mais entamons d'abord par sa structure cristalline.

III.2. La structure de Rocksalt ou NaCl :

C'est une structure ionique qui possède une maille cubique à faces centrées (**Figure III.1**). Les ions chlorure occupent les nœuds du réseau et les ions sodium occupent le milieu des arêtes et le centre du cube (c'est-à-dire les sites octaédriques du réseau des anions). Chaque ion est entouré de six voisins de signe contraire, lesquels occupent les sommets d'un octaèdre dont il est le centre. Le groupe d'espace est Fm-3m et la maille élémentaire est de volume $V=a^3/4$. Les atomes ayant les positions suivantes [1] :

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

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

On peut aussi voir cette structure comme deux réseaux cubiques à faces centrées (Cl^- et Na^+) décalés d'un demi-arrêt.

Si x représente le rapport entre rayon du cation au rayon de l'anion ($x = r_+ / r_-$), un solide ionique de type AB présente une maille cubique faces centrées de type NaCl si $0,41 < x < 0,73$.

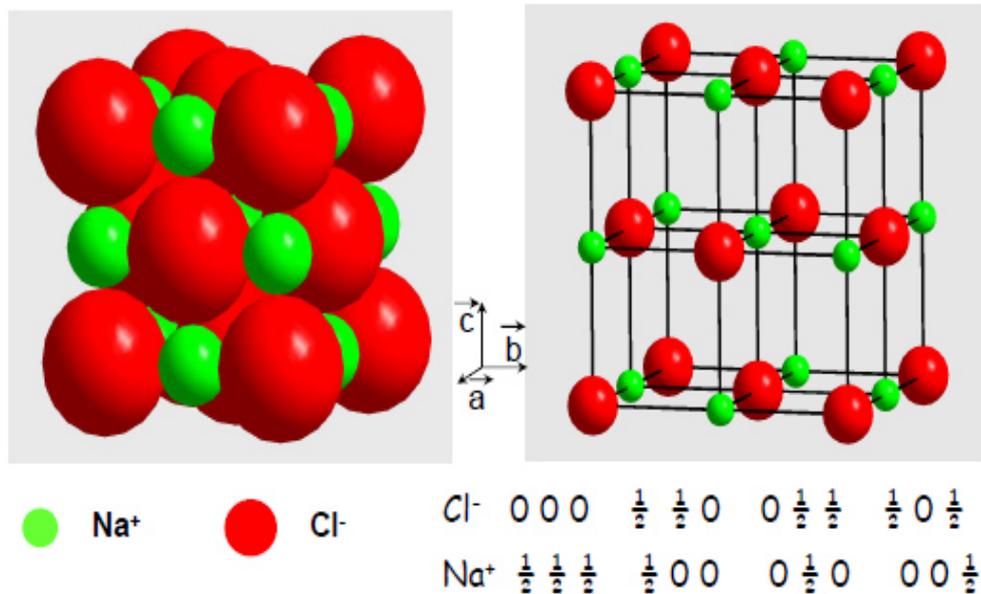


Figure III.1 : la structure cristalline de Rocksalt (NaCl).

Les composés qui possèdent la structure de type NaCl sont :

- Halogénures des premiers métaux alcalins : LiF, LiCl, NaF...
- Halogénures d'argent : AgX
- Hydrures alcalins : MH
- Oxydes divalents : MgO, CaO, TiO...
- Sulfures divalents : MgS, CaS, PbS...
- Carbures et nitrures : TiC, TiN, CrN...

➤ **Stœchiométrie de la maille :**

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

➤ **Coordinance :**

Chaque ion est entouré par 6 ions de charge opposée, la coordinance est donc de 6 pour chacun (site octaédrique). On dit que la coordinance du cristal est 6,6 (Cl^- / Na^+

ou Na^+ / Cl^-). Par contre au sein d'un même ion (Cl^- / Cl^- ou Na^+ / Na^+), la coordinence vaut 12 (système cubique à faces centrées pour chaque ion).

III.3 Paramètres de calcul :

Pour nos calculs, nous précisons les données suivantes : le composé NaN possède la structure NaCl avec un groupe d'espace Fm-3m, et dont les positions atomiques sont (0, 0,0) et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ pour les atomes du Sodium Na et d'Azote N respectivement (**Figure III.2**).

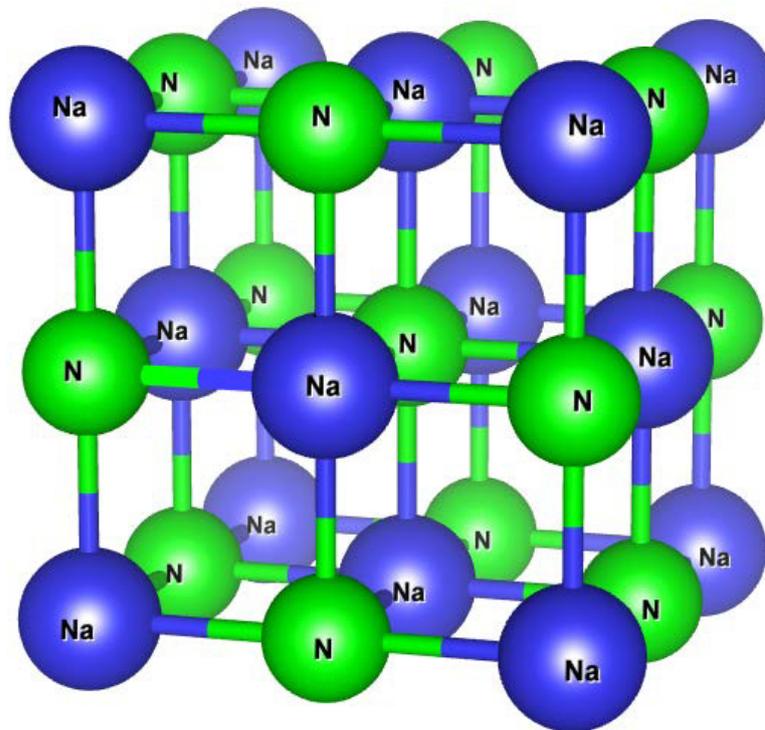
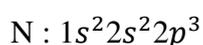
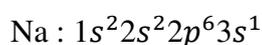


Figure III.2 : la structure cristalline de NaN.

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 Na il est égal à **1.80** u. a et pour l'atome N il est égal à **1.60** u.a. Cette structure possède un seul paramètre de réseau $a = 5.292 \text{ \AA}$.

Les configurations électroniques des éléments présents sont :



III.4 Simulation Numérique :

Dans ce contexte, les différentes propriétés sont étudiées avec les méthodes de premiers principes basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) qui est implémenté dans le code WIEN2k. Le potentiel d'échange et de corrélation (XC) est traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisée GGA paramétrée par Perdew, Burk et Emzerhop (GGA-PBE).

Pour débiter la simulation, nous entamons par l'étape d'initialisation qui consiste à exécuter une série de programmes qui généré des fichiers d'entrées afin de déterminer la densité électronique de départ. Cette densité permet de déterminer le potentiel, et donc la résolution de l'équation de Schrödinger. Ensuite, ce cycle (opération) est répété jusqu'à ce que les résultats se stabilisent (c'est la convergence).

III.5 Tests de convergence :

Avant de lancer des calculs longs et coûteux, il est nécessaire d'optimiser les paramètres afin de voir un bon compromis entre une bonne précision et un temps de calcul minimum. En général : il existe deux paramètres essentiels qui doivent être raffinés afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés [2] : le premier paramètre est le produit $R_{MT} \times K_{MAX}$, entre la grandeur du plus grand vecteur d'onde K noté K_{max} et le plus petit rayon des sphères atomiques R_{mt} dans la maille unitaire ; Le deuxième paramètre est le nombre de point spéciaux K utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin. 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 ceci pour une valeur fixe de K points égale à 1000. Par la suite, nous avons fixé le $R_{MT} \times K_{max}$ à la valeur optimale obtenue, qui vaut 8 et nous avons fait varier le nombre de points K dans l'intervalle [250, 6000]. Les résultats de cette étude sont reportés sur les figures III.3 et III.4.

En examinant ces deux courbes (figure III.3 et figure III.4), nous remarquons que les valeurs optimales obtenues pour le $R_{MT} \times K_{max}$ et le nombre de points K sont égaux aux valeurs 8 et 5000 respectivement. Ce sont ces deux valeurs qui vont être utilisées dans nos calculs ultérieurement, c'est-à-dire l'étude structurale, électronique et magnétique.

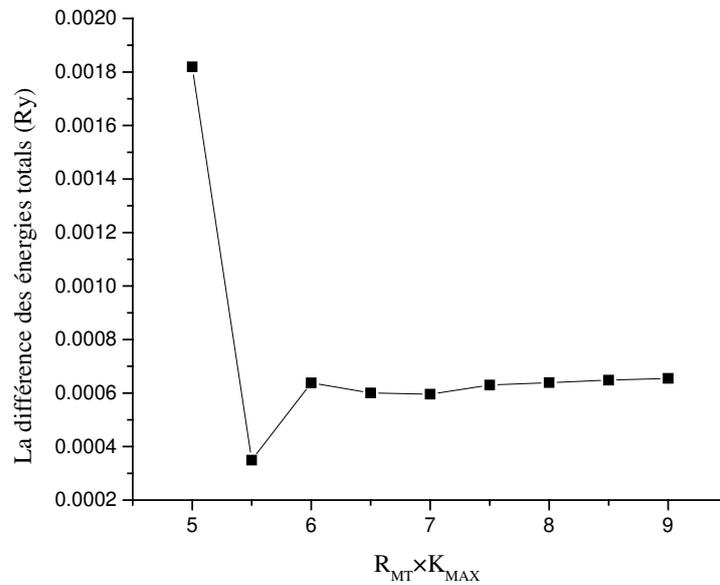


Figure III.3 : Convergence de la différence d'énergie en fonction des $R_{MT} \times K_{MAX}$.

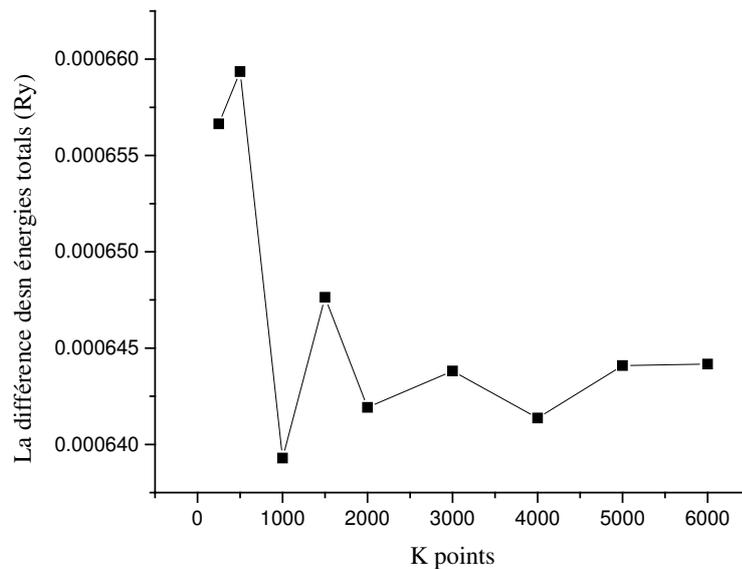


Figure 3.4 : Convergence de la différence d'énergie en fonction des nombres de point K.

III.6 Les propriétés structurales :

L'étape la plus importante dans le calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales du matériau étudié. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques, ...).

D'abord on commence par la création du fichier (cas.struct), à partir des données intrinsèques de notre matériau qui constituent (positions atomiques, groupe de symétrie spatial, rayon muffin-tin de chaque atome, et paramètre du réseau). Ensuite, on passe à l'étape d'initialisation du calcul qui consiste à vérifier : le chevauchement entre les atomes, la symétrie, l'énergie de séparation entre les états du cœur et les états de valence [3]. Lorsque on a fini l'initialisation, on passe à l'optimisation du volume, c.à.d. l'énergie totale en fonction du volume, ou nous avons effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre initial afin qu'on puisse déterminer les propriétés structurales à l'équilibre. Cette étude est réalisée dans deux cas : ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM).

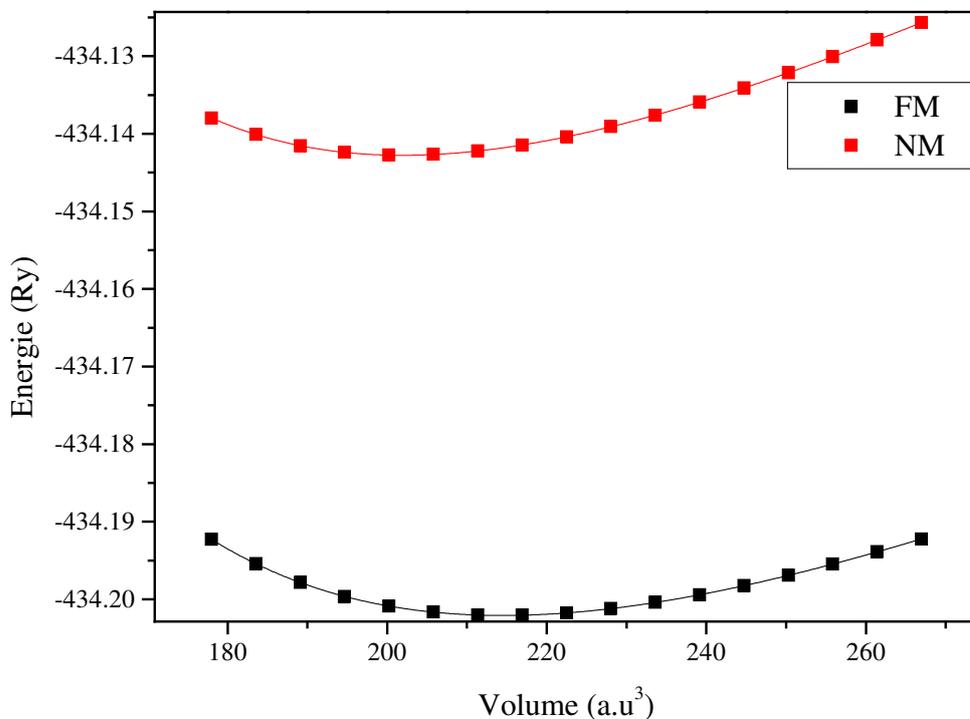


Figure III.5 : l'énergie totale en fonction du volume du NaN pour la phase non magnétique et la phase ferromagnétique.

Les résultats obtenus sont ajustés par l'équation d'état de Birch-Murnaghan qui est donnée par l'expression suivante :

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

Où E_0, B_0, V_0 sont respectivement: l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre. B_0' est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression d'équilibre.

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

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

B_0' : la dérivée du module de compressibilité :

$$B_0' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0}$$

NaN	Ferromagnétique	Non magnétique
a_0 (Å)	5.0278	4.9264
E_0 (Ry)	-434.2021	-434.1428
B_0 (GPa)	33.3520	39.6857
B_0'	4.3663	4.8058

Tableau III.1 : paramètre du réseau a_0 , l'énergie totale de l'état fondamental E_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0'

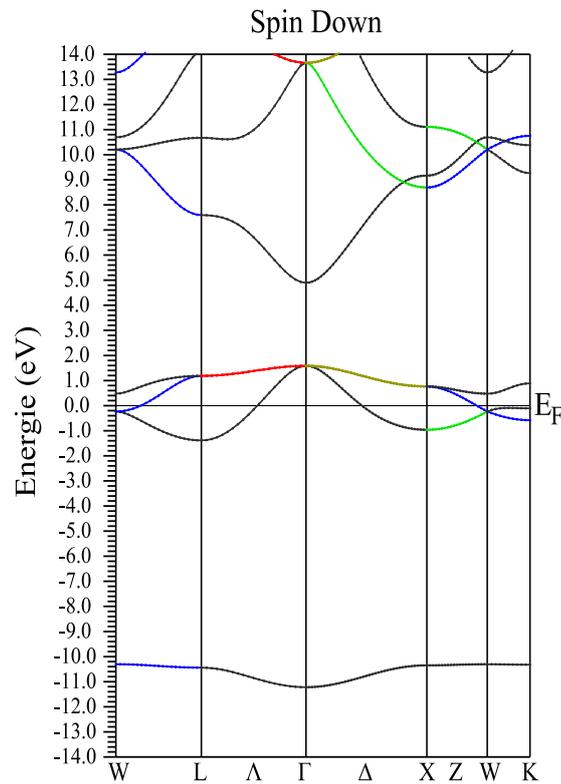
Selon les résultats obtenus dans **la figure III.5** et **le tableau III.1**, on remarque que notre matériau étudié NaN est plus stable dans la phase ferromagnétique, par conséquent on peut dire que le NaN est un matériau ferromagnétique. Dans ce qui suit, nous allons poursuivre l'étude des propriétés électroniques et magnétiques seulement dans la phase ferromagnétique.

III.7. Propriétés électroniques :

Dans cette étape, nous allons utiliser les nouveaux paramètres obtenus précédemment à l'aide des propriétés structurales afin de déterminer les propriétés électroniques. Ces propriétés permettent de connaître la nature des liaisons chimiques qui se forment entre les différents éléments en question d'une part, et d'autre part, maîtriser les mécanismes présents dans le transport électronique ainsi que le transfert de charge. Cette étude va être divisée en deux parties, la première est consacrée à l'étude de la structure de bande, quant à la deuxième, elle est dédiée à la densité d'états électronique.

III.7.a. Structures de bandes :

La structure de bandes représente les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde dans l'espace réciproque. Selon la façon dont ces bandes sont réparties, il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi-conducteur et un conducteur. La structure de bande permet d'obtenir plusieurs paramètres importants, elle permet de voir le gap et sa nature, directe ou indirecte et aussi avoir une idée générale sur d'autres propriétés physiques telle que la masse effective. Puisque notre composé est plus stable dans la phase ferromagnétique [13], nous allons présenter la structure de bandes pour les 2 cas de spin : spin-up et les spin-down qui sont illustrées sur la **Figure III.6** suivante :



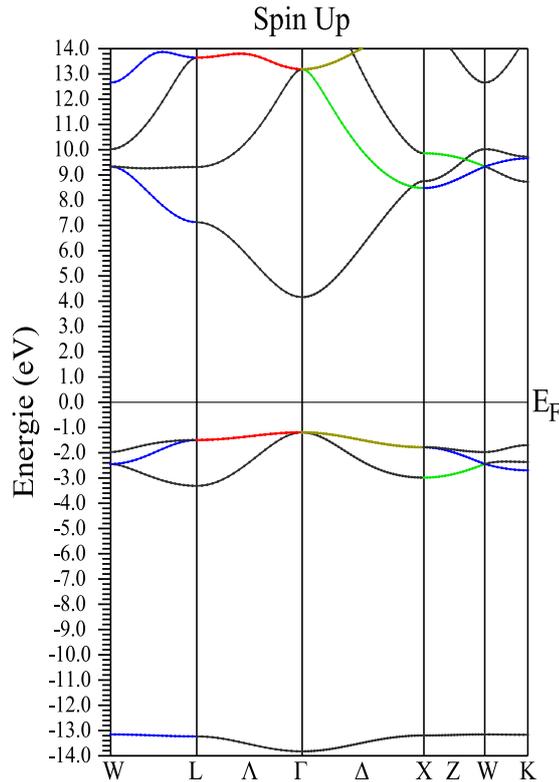


Figure III.6 : structure de bande du NaN. Les spin-up à droite et spin-down à gauche.

En examinant la **figure III.6**, les électrons de spin-up présentent un comportement isolant de gap égale à 5.354 eV, et les électrons de l'autre sens de spin présentent un comportement métallique. Donc notre matériau est un demi-métal.

III.7.b La densité d'états (DOS) :

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est aussi intéressant de déterminer les densités d'états totales et partielles afin de savoir quel type d'hybridation et quels états sont responsable de la liaison.

Nous allons calculer la densité d'état totale (TDOS) de notre matériau NaN et les densités d'états partielles (PDOS) pour ses composant. Les densités d'états sont projetées dans l'intervalle [-14, 14] eV et seront présentées sur **les figures 3.7, 3.8 et 3.9**.

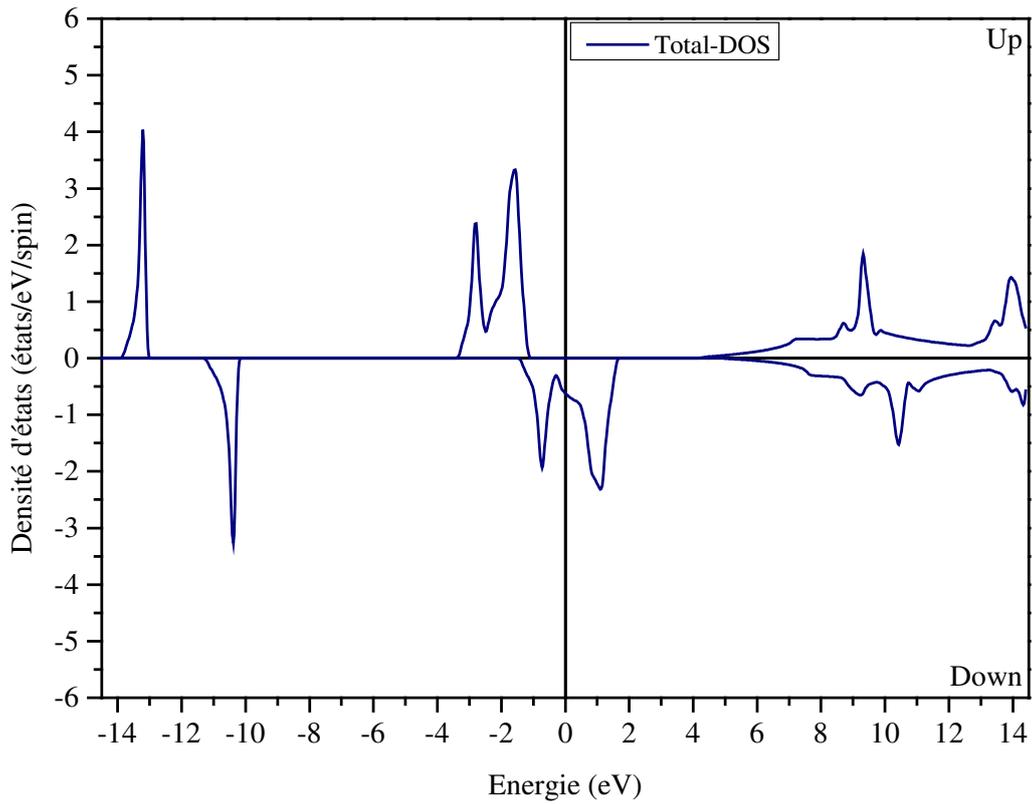


Figure III.7: Densité d'états Totales (TDOS) du NaN.

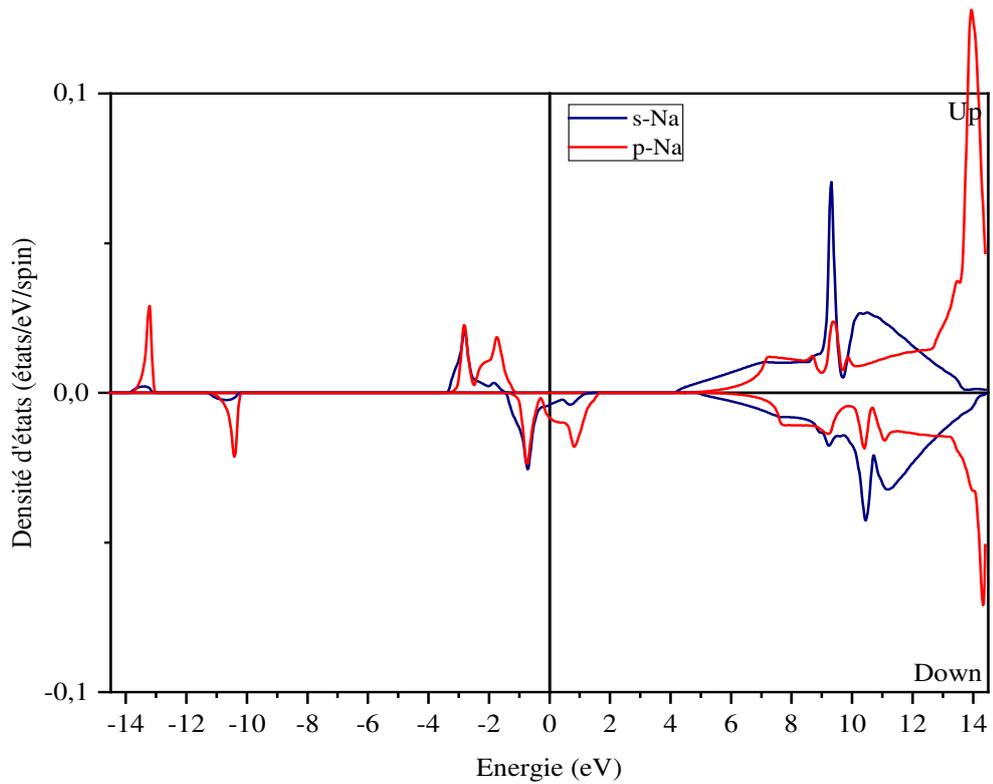


Figure III.8 : la densité d'états partiels (PDOS) de l'état s et p de l'atome Na.

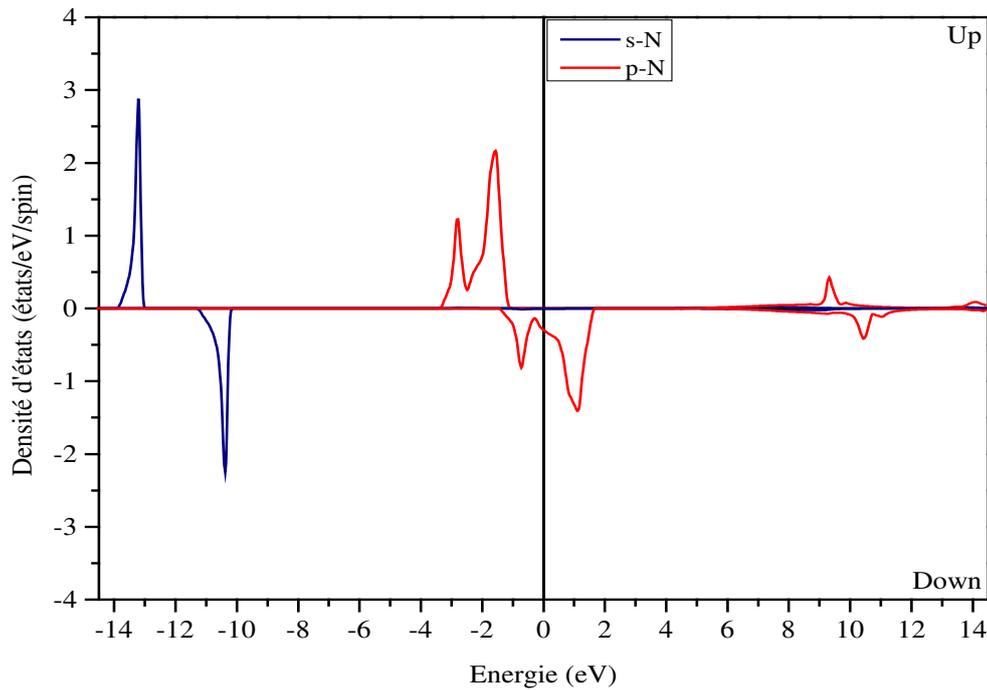


Figure III.9 : la densité d'états partiels (PDOS) de l'état s et p de l'atome N.

Les figures montrent que le composé NaN se comporte comme un matériau demi-métallique parce que les TDOS des spins-down présentent un caractère métallique alors que les spin-up présentent un caractère semi-conducteur.

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

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

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

A partir de la **figure III.7**, on remarque l'existence d'un décalage (asymétrie) entre les états de spin-up et les spin-down au niveau de Fermi. Donc on peut dire que notre composé (NaN) possède un caractère magnétique et ceci est dû à l'asymétrie.

III.8. Propriétés magnétiques :

Le moment magnétique est l'une des propriétés les plus importantes qui caractérisent les matériaux magnétiques en générale et les matériaux demi-métalliques ferromagnétiques en particulier. Ainsi, nous avons effectué les calculs du moment magnétique total du

composé NaN et des moments magnétiques partiels pour ces composants Na et N dans les sphères de muffin-tin et pour le site interstitiel. Les résultats de ces calculs sont représentés dans le **tableau III.3**.

Composé	Le moment magnétique (μ_B)			
	Na	N	Interstitiel	Total
NaN	0.00786	1.39095	0.60118	2.0

Tableau III.3 : le moment magnétique total et partiels de composé NaN.

Les résultats montrent que notre matériau possède un moment magnétique total égal à $2.0 \mu_B$, avec μ_B est le magnéton de Bohr.

A partir du **tableau III.3**, on constate que la contribution principale aux moments magnétiques provient des états p de l'atome N dans l'intervalle $[-3.25, 2]$ alors que le moment magnétique de l'atome Na est petit.

III.10. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de matériau NaN. Les calculs sont effectués en utilisant l'approximation gradient généralisé GGA intégré dans le code Wien2k pour le potentiel d'échange-corrélation. Nous avons vu que notre matériau est plus stable dans la phase ferromagnétique où nous avons calculé ces paramètres structuraux : a_0, B'_0, B_0 à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan.

La détermination des densités d'états a montré que notre matériau est un demi-métallique où les porteurs de spin-down montre un comportement métallique tandis que les porteurs de spin-up montre un comportement semi-conducteur de gap direct égal à 5.06 eV. Nous avons déterminé aussi les propriétés magnétiques avec un moment magnétique égal à $2\mu_B$ dont la contribution principale vient de l'atome d'Azote.

Références:

[1] Kittel C, “Introduction to Solid State Physics”, 7th Edition, (1986), ISBN: 0-471-11181-3.

[2] 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.

[3] F. Birch, “Finite Elastic Strain of Cubic Crystals”, Phys. Rev. 71 (1947) 809.

Conclusion général

Conclusion général :

Dans notre travail, nous avons appris que le magnétisme joue un rôle fondamental dans le progrès de la spintronique et que les matériaux HMF sont des matériaux constituant un bon support de cette technologie.

Dans les dernières années, Les HMF sont constitués seulement à base des métaux de transition mais après, les travaux scientifiques montrent que les alcalins ou alcalino-terreux peuvent aussi posséder un caractère HMF.

Selon le deuxième chapitre, la méthode FP-LPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité et l'approximation GGA-PBE sont parmi les méthodes les plus appropriées pour la détermination et l'interprétation des différentes propriétés des matériaux (structurales, électroniques, magnétiques ...).

Ensuite, nos calculs ont montré que notre matériau NaN dans la structure NaCl est plus stable énergétiquement dans la phase ferromagnétique et le calcul des propriétés électroniques montre que notre composé NaN est un matériau HMF et ceci dû à la contribution principale de l'atome N dans l'orbitale p. Le calcul des propriétés magnétiques affirme le résultat obtenu précédemment et qui est bien apparu dans la valeur du moment magnétique de l'azote. Aussi nous pouvons dire que le matériau NaN est un bon matériau qui peut être exploiter dans des futures applications de la spintronique.