

REPUBLIQUEALGERIENNEDEMOCRATIQUEETPOPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHESCIENTIFIQUE

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 : PhysiqueComputationnelle

Par

Abid Khalfallah

Sur le thème

***Étude ab-initio des propriétés structurales,
électroniques et magnétiques du composé binaire CaN
dans les phases zincblende et rocksalt***

Soutenu le :08/07/2019 devant le jury composé de :

Mr. Kouidri Ismail	MCB	Université Dr.Tahar Moulayde Saida	Président
Mr. Abada Ahmed	MCB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
Mr. Kaarour Abdelkrim	MCB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur
Mr. Saadaoui Fatiha	MAB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examinatrice

Année Universitaire 2018 - 2019

Dédicace

Je dédie ce travail qui n'aura jamais pu voir le jour sans les soutiens indéfectibles et sans limite de mes chers parents qui ne cessent de me donner avec amour le nécessaire pour que je puisse arriver à ce que je suis aujourd'hui. Que dieux vous protège et que la réussite soit toujours à ma portée pour que je puisse vous combler de bonheur.

Je dédie aussi ce travail à :

- ❖ Ma femme.
- ❖ Ma chère fille Sara

- ❖ Mon frère, mes sœurs et leur famille.
- ❖ Mes oncles, mes tantes et leur famille.
- ❖ Tous mes amis, mes collègues et tous ceux qui m'estiment

Sommaire

Introduction générale	01
Chapitre I L'intérêt des demi-métaux.....	06
I.1 Introduction.....	07
I.2 Magnéto-résistance	08
I.3 Électronique de spin	10
I.4 Demi-métallicité des alliages Heusler	11
I.5 L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin.....	13
Références	
Chapitre II Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	17
II.1 les méthodes de chimie quantique	18
II.2 Contexte théorique sur l'hamiltonien	18
II.2.1 Équation de Schrödinger.....	18
II.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer	21
II.2.3 Méthode Hartree-Fock	23
II.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT.....	23
II.3.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	24
II.3.2 Les équations de Kohn-Sham.....	25
II.3.3 la fonction d'échange et de corrélation.....	27
II.3.3.1 Approximation de la densité locale (LDA).....	27

II.3.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)	28
II.3.4 Résolution des équations de Kohn-Sham	28

Références

Chapitre III Méthode des Ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	33
---	----

III.1. Introduction	34
---------------------------	----

III.2. Méthode des ondes planes augmentées (APW)	34
--	----

III.3. Méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW)	37
---	----

III.4. méthode des ondes planes linéairement augmentées avec orbitales locales (FP-LAPW+lo)	38
---	----

III.5. Méthode (APW+lo)	39
-------------------------------	----

III.6. Effet de l'énergie de linéarisation	49
--	----

III.7. Construction des fonctions radiales	40
--	----

III.8. Amélioration de la méthode (FP-LAW)	41
--	----

III.8.1. Fenêtres d'énergie multiples	41
---	----

III.8.2. Développement en orbital local	42
---	----

III.6. Le code Wien2k	43
-----------------------------	----

III.6.1 Description générale du Code Wien2K	43
---	----

III.6.2 Algorithme du WIEN2K	44
------------------------------------	----

Références

Chapitre IV Résultats et discussions	48
---	----

IV.1. détails de calcul et description des structures du composé	49
--	----

IV.1.1 Méthode de calcul	49
--------------------------------	----

IV.1.2 description des structures	50
---	----

IV.1.2.a structure zinc-blende (ZB)	50
---	----

IV.1.2.b structure Rocksalt (RS)	51
--	----

IV.2 propriétés structurales	52
------------------------------------	----

IV.2.1 paramètres structure aux d'équilibre	52
IV.2.2 énergie de cohésion.....	57
IV.3 propriétés électroniques.....	58
IV.3.1 structures de bandes	58
IV.3.2 densité d'états électroniques (DOS).....	65
IV.4 propriétés magnétiques.....	68
IV.5 effet de paramétré de réseaux sur la demi-métallicité	70
Références	
Conclusion Générale.....	75

Table des figures

Figure I-1 Magnétorésistance géante dans une structure à base de multi couches d'alliage cobalt-fer avec du cuivre.....	9
Figure I-2 Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) demi-métallique.....	12
Figure I-3 diagramme expliquant l'origine de la magnétorésistance dans le cas d'un matériau ferromagnétique « classique » avec une polarisation en spin de 40 %, et dans le cas d'un demi-métal donc avec une polarisation en spin de 100 %.....	15
Figure II-1 Schéma de cycle auto-cohérent (SCF) pour des équations de Kohn-Sham.....	30

Figure III-1 Schéma de la répartition de la maille élémentaire en des sphères atomiques (région (I)) et une région interstitielle (région (II)).....35

Figure III-2 Exemple de fenêtre avec un état semi-cœur.....42

Figure IV-1 Structure cristalline du composé CaN dans la phase Zinc-Blende.....51

Figure IV-2 Structure cristalline du composé CaN dans la phase NaCl.....52

Figure IV-3 Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la phase Zinc-Blende du composé CaN dans les deux états NM et FM.....53

Figure IV-4 Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la phase NaCl du composé CaN dans les deux états NM et FM.....54

Figure IV-5 Variation de l'énergie totale en fonction du volume des deux structures Zinc-Blende et NaCl du composé CaN dans l'état FM.....54

Figure IV-6-a Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre du composé CaN pour des spins minoritaires dans la phase RS.....59

Figure IV-6-b Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre du composé CaN pour des spins majoritaires dans la phase RS.....60

Figure IV-7-a Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre du composé CaN pour des spins minoritaires dans la phase ZB.....61

Figure IV-7-b Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre du composé CaN pour des spins minoritaires dans la phase ZB.....	62
Figure IV-8 Densités d'états totale et partielles du composé CaN dans la phase NaCl à l'équilibre.....	66
Figure IV-9 Densités d'états totale et partielles du composé CaN dans la phase ZB à l'équilibre.....	67
Figure IV-10- Variation des moments magnétiques total et partiels en fonction du paramètre de maille dans la phase RS.....	72
Figure IV-11 Variation des moments magnétiques total et partiels en fonction du paramètre de maille dans la phase ZB.....	73

Liste destableaux

Tableau IV-1 Les valeurs du paramètre de maille à l'équilibre a (Å), le module de compression B (GPa), la dérivée du module de compression B' , l'énergie d'équilibre E_0 (Ry), la différence d'énergie ΔE_I (eV) entre les deux états FM et NM ($\Delta E_I = E_{FM} - E_{NM}$).....	56
Tableau IV-2 Les valeurs calculées des gaps G_{Maj} (eV) et G_{HM} (eV) pour les spins majoritaires dans les phases ZB et NaCl.....	64
Tableau IV-3 les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels et interstitiels du composé CaN pour les deux phases cristallines Zinc-Blende et NaCl. Toutes les valeurs sont en magnéton de Bohr (μ_B).....	70

Introduction

Générale

Introduction générale

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

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

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

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

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

Objectifs et plan du mémoire

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

Ce mémoire est organisé comme suit :

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

Référence :

- [1] F.M. van Engen P.G. Buschow K.H.J Groot, R.A.J. Phys. Lett, 50 :2024, 1983.
- [2] R.A. Buhrman J. M. Daughton S. van Molnar M.L. Roukes A.Y. Chtchelkanova A. Wolf, D.D. Awschalom and D. M. Treger. Science, 294 :1488, 2001.
- [3] Mavropoulos P Galanakis, I. Phys. Rev, B 64 :104417, 2003.
- [4] Geshi M. Tsukamoto H. Suzuki N. Kusakabe, K. J. Phys. Condens. Matter, 16: S5636,2004.
- [5] Redinger J. Khmelevskiy S. Mohn P Sieberer, M. Phys. Rev, B 73 :024404. 2006.
- [6] Yao K.L Gao, G.Y. Appl. Phys. Lett, 91 :082512, 2007.

Chapitre I

L'intérêt des demi-métaux

I.1 Introduction

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

Dans ce mode de retournement à base de transfert de spin, la densité de courant est proportionnelle à la constante d'amortissement de Gilbert et inversement proportionnelle à la polarisation en spin. Le développement de la spintronique nécessite par conséquent l'utilisation de matériaux à forte polarisation en spin et ayant de faibles coefficients d'amortissement. Les demi-métaux, caractérisés par un taux de 100% de polarisation en spin au niveau de Fermi (Figure I.2.b) présentant ainsi une faible résistance pour un type de spin et une grande résistance pour l'autre type de spin, possèdent donc un énorme potentiel pour être utilisés dans les composants spintronique comme la logique magnétique et les mémoires magnétiques à accès aléatoires (MRAM). Ces matériaux sont donc des sources idéales pour les courants fortement polarisés en spin permettant de réaliser des taux de magnétorésistance très élevés, une faible densité de courant de retournement d'aimantation dans les dispositifs à base de transfert de spin, et pour une injection efficace de spin dans les semi-conducteurs.

Théoriquement, certains types de matériaux, tels que Fe_3O_2 [1,2] CrO_2 [3] les pérovskites à valence mixte [4] et les alliages de Heusler [5,6], ont été prédits comme étant des demimétaux. En outre, cette propriété demi-métallique a été démontrée expérimentalement à basse température. Toutefois, les oxydes demi-métaux ont une faible température de Curie et

donc la polarisation en spin doit être dérisoire à température ambiante. Les alliages Heusler, par contre, sont des matériaux prometteurs pour les applications spintronique, parce qu'un certain nombre d'entre eux ont généralement des températures de Curie très élevées [7] et offrent donc une possibilité de posséder le caractère demi-métallique même à température ambiante. De plus, ils jouissent d'une structure cristallographique compatible avec celle des matériaux semi-conducteurs utilisés dans l'industrie et leurs champs coercitifs sont très faibles.

I.2 Magnétorésistance

Le premier effet caractéristique de la spintronique a été la magnétorésistance géante (GMR pour Giant Magneto-Resistance). Elle a été découverte en 1988 à Orsay par l'équipe d'Albert Fert [8]. Dans des structures alternant un métal magnétique et un métal non magnétique, un changement de résistance important est observé lorsque, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle. La figure (I.1) montre la variation de la résistance dans une telle structure entre les deux cas extrêmes d'alignement. Des structures plus complexes ont ensuite été développées pour augmenter la sensibilité de l'élément magnétorésistif. Il s'agit de ce qu'on appelle des vanes de spin.

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

lecteur /écriture pour disque durs est constitué de têtes magnétorésistives de type vanes de spin.

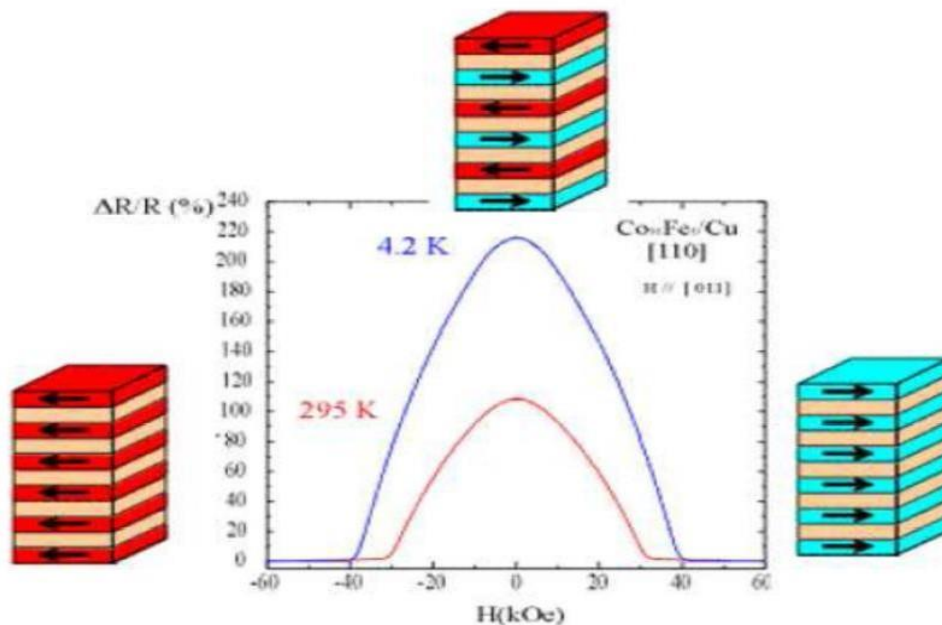


FIGURE I.1 — Magnétorésistance géante dans une structure à base de multi couches d'alliage cobalt-fer avec du cuivre.

Un autre effet de magnétorésistance similaire à la GMR a été observé dans des jonctions tunnel métal/ isolant/ métal, dans lesquelles les deux électrodes métalliques sont magnétiques, d'où le nom de magnétorésistance tunnel (TMR pour Tunnel Magneto-Resistance) [9]. Une variation importante de la résistance de la jonction est observée lorsque les directions relatives des aimantations des couches ferromagnétiques varient.

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

ou Flash, mais sous la forme d'une direction d'aimantation dans la jonction tunnel magnétique.

Paradoxalement, en parallèle avec l'expansion vertigineuse des composants (spin)-électroniques, les mécanismes physiques en jeu sont encore mal compris. Bien que le comportement « macroscopique » de la GMR et de la TMR soit identique, le mécanisme physique à l'origine de chacun est différent. Il apparaît que la magnétorésistance tunnel dépend principalement de l'asymétrie de spin, mais également de la structure électronique de l'isolant et du caractère des liaisons électroniques à l'interface métal / isolant. Un autre enjeu important émerge alors qui concerne la recherche de matériaux ferromagnétiques semi-métalliques, dans lesquels un seul type de spin est présent, et donc une asymétrie de spin de 100%.

I.3 Électronique de spin

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

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

I.4 Demi-métallicité

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par de Groot et al [10] , en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages demi-Heusler : NiMnSb [10] Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique ($N(E_F)$) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (up: $N_{\uparrow}(E_F)$) et de spin minoritaires (down: $N_{\downarrow}(E_F)$). Nous pouvons alors définir la polarisation P en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, par l'expression [11] :

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \quad (I. 1)$$

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

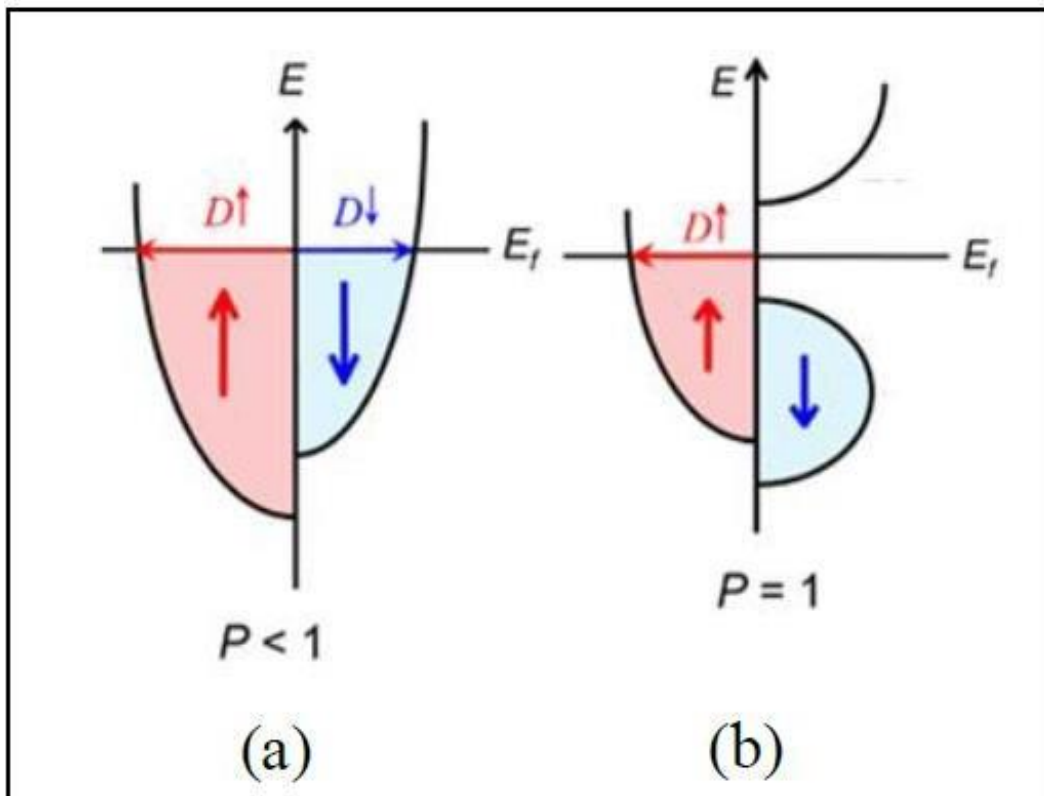


FIGURE I.2 — Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) demi-métallique.

Depuis l'étude de Groot [10], un grand nombre de composés, tels que les alliages Heusler, CrO_2 [12] ou le Graphene [13] sont prédits comme étant des demi-métaux. Grâce aux propriétés de conduction, les matériaux demi -métalliques peuvent potentiellement posséder une polarisation en spin de 100%, envisageant alors de forts effets magnétorésistifs (magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante).

I.5 L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin

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

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

Intéressons-nous à la Figure (I.3) : dans le cas d'un matériau ferromagnétique classique, pour lequel les deux électrodes ont leur aimantation dans une configuration parallèle (Figure I.3.A), les densités d'états de spin « up » sont majoritaires dans les deux électrodes. Le courant de spin est donc important et la résistance de ce canal est faible. Les densités d'états de spin « down » sont minoritaires dans les deux électrodes, ainsi le courant de spin est faible et donc la résistance est élevée pour ce canal de spin. La résistance totale de la jonction, qui provient des résistances des deux canaux de spin mises en parallèle, est donc faible.

Dans la configuration antiparallèle (Figure I.3.B), les électrons de spin « up » ou « down » sont majoritaires pour une électrode, mais minoritaires pour l'autre, et vice-versa. Les résistances correspondant à chaque canal de spin sont élevées, ainsi que la résistance totale de la jonction. C' est l'existence de ces deux états de résistance, faible ou élevée, qui permet l'utilisation des jonctions tunnel magnétiques dans des mémoires ou des capteurs.

Dans le cas où les deux électrodes sont demi-métalliques, et en configuration parallèle (Figure I.3.C), il existe un canal de spin permettant le passage des électrons. La résistance est donc faible. Par contre, dans le cas d'une configuration antiparallèle (Figure I.3.D), il n'y a aucun courant de spin car il n'y a pas d'état disponible soit au départ, soit à l'arrivée. La résistance est alors infinie en théorie. Ainsi, dans le cas d'un demi-métal, on s'attend en théorie à une magnétorésistance tunnel infinie.

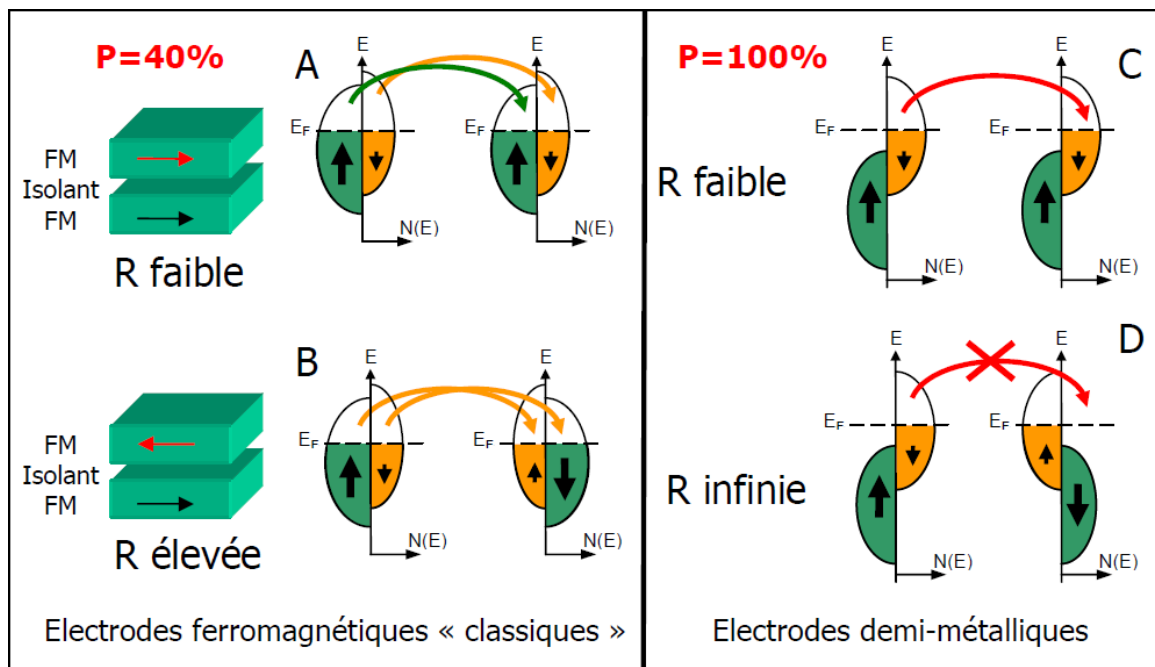


FIGURE I.3 — diagramme expliquant l'origine de la magnéto-résistance dans le cas d'un matériau ferromagnétique « classique » avec une polarisation en spin de 40%, et dans le cas d'un demi-métal donc avec une polarisation en spin de 100%

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

Référence:

- [1] A. Yanase and K. Siratori. Band structure in the high temperature phase of Fe_3O_4 . J. Phys. Soc. Jpn, 53(1) :312-317, Jan 1984
- [2] Z. Zhang and S. Satpathy. Electron states, magnetism, and the Verwey transition in magnetite. Phys. Rev. B, 44(24) :13319-13331, Dec 1991.
- [3] K. Schwarz. CrO_2 predicted as a half-metallic ferromagnet. J. Phys. F Met. Phys, 16(9): L211-L215, 1986.

- [4] Vescovo E. Kim H. J. Kwon C. Ramesh R. J. –H. Park and Venkatesan T. Direct evidence for a half-metallic ferromagnet. *Nature*, 392 :794-796, Apr 1998.
- [5] G. H. Fecher H. C. Kandpal and C. Felser. Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based heusler compounds. *J. Phys. Appl. Phys*, 40(6) :1507-1523, Mars 2007.
- [6] R.A. de Groot and F.M. Mueller. New class of materials: Half-metallic ferromagnets. *Phys. Rev. Lett*, 50(25) :2024-2027, Jun 1983
- [7] J. Hamrils S. Trudel, O. Gair and B. Hillebrands. Magnetic anisotropy, exchange and damping in cobalt-based full-heusler compounds: an experimental review. *J. Phys.*
- [8] Le magazine d'information de l'université paris-sud. *J. phys*, (69) ; Janvier-février 2008.
- [9] M. Jullière. *Phys. Lett*, a 54 :225, 1975
- [10] R. A. de Groot and F.M. Mueller. New class of material: Half-metallic ferromagnets. *Phys. Rev. Lett*. 50(25) :2024-2027, Jun 1983
- [11] F. Montaigne M. Hehn and A. Schuhl. Magnétorésistance géante et électronique de spin. *Techniques de l'Ingénieur l'expertise technique et scientifique de référence*, 10, nov 2002.
- [12] J. M. D. Coey and M. Venkatesan. Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO_2 (invited). *J. Appl. Phys*, 91(10) :8345, 2002.
- [13] M. L. Cohen Y. W. Son and S. G. Louie. Half-metallic graphene nanoribbons. *Nature*, 444(7117) :347-349, Nov 2006.

Chapitre II

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

II.1 Les méthodes de chimie quantique

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

II.2 Contexte théorique sur l'hamiltonien

II.2.1 Équation de Schrödinger

La mécanique quantique postule la dualité onde-particule de la matière et définit une particule comme une onde, c'est à dire, distribuée à travers l'espace plutôt que possédant une trajectoire bien définie. L'état de la particule est complètement bien décrit par la donnée de sa fonction d'onde, le physicien autrichien Schrödinger [1] proposait une équation pour trouver la fonction d'onde d'un système. L'évolution au cours du temps t du système de N particules avec leurs positions symbolisées par r , décrit par sa fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, r_3)$ est déterminée par l'équation suivante

$$H\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)}{\partial t} \quad (\text{II.1})$$

Qui est appelée équation de Schrödinger dépendante du temps, avec H l'hamiltonien du système. Il s'agit là d'une équation différentielle du deuxième ordre très difficile à résoudre dans le cas général. Elle représente l'équivalent en mécanique quantique de l'équation de Newton en mécanique classique ($F = m\gamma$) et permet de connaître l'évolution dans le temps d'un système donné. Pour un atome ou une molécule isolée (pas de champs externes variables en fonction du temps, forces gravitationnelles faibles et négligeables, interaction entre les

électrons et les spins nucléaires non prise en considération), les forces qui sont à l'origine d'un potentiel ne dépendent que des coordonnées des particules et sont indépendantes du temps. Dans ce cas les solutions $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)$ peuvent s'écrire :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t) = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) e^{iEt/\hbar} \quad (\text{II.2})$$

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

$$H\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (\text{II.3})$$

Qui n'est autre que l'équation aux valeurs de l'hamiltonien H. Les fonctions Ψ_i solutions de l'équation (II.3) énergies E_i . L'état Ψ_0 associé à l'énergie la plus basse E_0 est appelé état fondamental du système.

L'équation (II.3) de Schrödinger, pour un système de N noyaux et n électrons indépendante du temps, où E est l'énergie et H l'hamiltonien du système, correspond l'hamiltonien non relativiste du système de charges ponctuelles :

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_V^n \frac{z_V e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kV}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{l \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_V^n \frac{\nabla_V^2}{M_V} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_u^n \frac{z_V z_u e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad (\text{II.4})$$

$$H = t + V_{ne} + V_{ee} + T_n + V_{nn} \quad (\text{II.5})$$

Où ∇_k^2 est laplacien du k^{ime} electron:

$$\nabla_K^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \quad (\text{II.6})$$

Le même formalisme est appliqué à $\nabla_{\mathbf{K}}^2$

$\hbar = h/2\pi = 1,05 \cdot 10^{-34}$ J s où h est la constante de Planck ;

ϵ_0 est la constante de permittivité du vide, avec $4\pi\epsilon_0 = 1,11256 \cdot 10^{-10} \text{J}^{-1}\text{C}^2\text{m}^{-1}$;

m est la masse de l'électron ;

e est la charge de l'électron ;

M_v est la masse du noyau v ;

r_{kv} est la distance séparant le k^{line} électron du v^{ime} noyau ;

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

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

Les cinq termes de l'équation (II.5) sont respectivement n :

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

II.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approche de Born-Oppenheimer [2] est fondée sur le fait que les électrons, dont la masse est beaucoup plus faible que celle des noyaux, se déplacent beaucoup plus rapidement que ces derniers. En d'autres termes, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux. Leur comportement n'est donc pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux, que l'on peut considérer comme figés dans leurs positions instantanées. On considère donc que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux figés, ce qui permet de poser ,

$$H = T + V_{ne} + V_{ee} (V_{ee} = cst, T_n = 0) \quad (II.7)$$

Donc

$$\Psi(r, R) = \Psi_R(r) \varphi_r(R) \quad (II.8)$$

Avec

$$H_e \Psi(r, R) = E_e \Psi(r, R) \quad (II.9)$$

Et

$$H_n \varphi_r(r, R) = E_n \varphi_r(r, R) \quad (II.10)$$

Où $\Psi(r, R)$ est la fonction d'onde totale à n électrons et N noyaux ; $\Psi_R(r)$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions R de noyaux figés, mais pas forcément à l'équilibre ; $\varphi_r(R)$ est la fonction d'onde nucléaire, décrivant le mouvement des noyaux ; r et R symbolisant les coordonnées des électrons et des noyaux, respectivement [3].

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

Dans cette approche, l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée, tandis que la répulsion entre les noyaux peut être considérée comme constante. Ainsi, si l'on remplace $\Psi_R(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ par $\Psi_R(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{R})$ dans l'équation de Schrödinger équation (II.3), on obtient :

$$H\Psi_k(\vec{r})\varphi(R) = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2\Psi_R(\vec{r})}{\partial r^2}\varphi(\vec{r}) + v_{ne}\Psi(\vec{r})\varphi(\vec{r}) + v_{ne}\Psi_R(\vec{r})\varphi(\vec{r}) - \sum_v^n \frac{1}{2M_v}\frac{\partial^2\Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{R}^2}\Psi_R(\vec{r}) - \sum_v^n \frac{1}{2M_v}\left(2\frac{\partial\Psi_R(\vec{r})}{\partial(\vec{r})}\frac{\partial\varphi(\vec{r})}{\partial\vec{R}} + \frac{\partial^2\Psi_R(\vec{r})}{\partial\vec{R}^2}\varphi(\vec{r})\right) + v_{nn}\Psi_R(\vec{r})\varphi(\vec{r}) \quad (\text{II.11})$$

$$\begin{aligned} H\Psi_R(\vec{r})\varphi(R) &= (t_e + v_{ne}v_{ee}) + \Psi_R(\vec{r})\varphi(\vec{r}) + (T_{nn} + v_{nn})\Psi_R(\vec{r})\varphi(\vec{r}) \\ &= (E^2 + T_{nn} + v_{nn})\Psi_R(\vec{r})\varphi(\vec{r}) = E\Psi_R(\vec{r})\varphi(\vec{r}) \end{aligned}$$

$$H^2\Psi_R(\vec{r}) = E^2\Psi_R(\vec{r}) \quad (\text{II.12})$$

Avec

$$H^2 = -\sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_v^N \frac{Z_v}{r_{kv}} + \frac{1}{2}\sum_k^n \sum_{l \neq k}^N \frac{1}{r_{kl}} \quad (\text{II.13})$$

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

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

II.2.3 Méthode Hartree-Fock

L'approximation orbitélaire décrit la fonction d'onde à n électrons comme un produit de n fonctions d'espace et de spin associées à chaque électron (ou spin-orbitales). Ceci est valable

pour un modèle de particules indépendantes où le terme de répulsion inter électronique de l'hamiltonien est omis. L'équation de Schrödinger à n électrons peut être séparée en n équations à un électron. Cependant la fonction d'onde à n électrons décrite de cette manière ne satisfait pas au principe de Pauli [4,5] (les électrons sont des fermions), car elle n'est pas asymétrique sous une permutation de deux électrons. Ce problème est levé par la description de la fonction d'onde comme un déterminant de Slater construit à partir des n spin-orbitales (les n spin-orbitales proviennent des $n/2$ orbitales spatiales combinées avec deux fonctions de spin α et β).

$$\psi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{N_e}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_{N_e}(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{II-14})$$

II.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique. Historiquement, les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas [6] et Fermi [7] en 1927. Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964 [8] qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

II.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [9]. Dans le premier théorème, les auteurs ont montré que l'énergie totale E d'un système à N électrons dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ peut être déterminée uniquement par sa densité électronique et peut être écrite sous la forme :

$$E(p) = F(P) + \int (P)V_{\text{ext}}(r)dr \quad (\text{II.15})$$

ou

$$F[(P)] = T[(P)] + V_{ee}[(P)] \quad (\text{II.16})$$

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

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

$$E(p) = \min E(p) \quad (\text{II.17})$$

C'est la densité de l'état fondamental. Malheureusement, la fonctionnelle F n'est pas connue et les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues.

II.3.2 Les équations de Kohn et Sham

En 1965 Kohn et Sham (KS) [9] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces auteurs ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V(r)$ et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif V . Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante:

$$E[P(\vec{r})] = T_0[P(\vec{r})] + E_H[P(\vec{r})] + E_{XC}[P(\vec{r})] + \int V_{exc}(r)P(\vec{r})d^3r \quad (\text{II.18})$$

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

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

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

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right)\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (\text{II.19})$$

Où le potentiel effectif est défini par.

$$V_{eff}(r) = V_H[P(r)] + V_{ext}[P(r)] + V_{XC}[P(r)] \quad (\text{II.20})$$

Avec :

$$V_H[P(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{p(r')}{|r-r'|} d\mathbf{r}' \quad (\text{II.21})$$

Est le potentiel de Hartree de électrons

$$V_{XC}[P(r)] = \frac{\delta E_{XC}[P(r)]}{\delta P(r)} \quad (\text{II.22}) \text{ est le potentiel}$$

d'échange et de corrélation

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

$$P(r) = \sum_{occup} \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) \quad (\text{II.23})$$

Pour résoudre le système d'équations (II.20) il faut donner une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} .

II.3.3 la fonctionnelle

II.3.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) [10,11,12,13] consiste à traiter un système inhomogène, comme localement homogène (gaz uniforme d'électrons en interaction où ρ est constante) ; par suite l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point r , négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système (on considère que la densité varie très lentement).

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

$$E_{XC}^{LDA}[P] = \int \epsilon_{XC}[\rho(r)] \rho(r) d^3r \quad (\text{II.24})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle de exc est purement locale. Cette énergie est divisée en :

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (\text{II.25})$$

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

Il existe plusieurs formes pour le terme d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons homogène, entre autre celles de Kohn et Sham [9], Wigner [14], Ceperly et Alder [15], Perdew et Wang [16] Hedin et Lundqvist [17].

II.3.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

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

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

$$E_{XC}^{LDA}[P] = \int f[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3r \quad (\text{II.26})$$

La GGA est donnée pour différentes paramétrisations parmi elles celle de Perdew et ses Collab-orateurs [18], [19].

II.3.4 Résolution des équations de Kohn et Sham

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

Les orbitales de Kohn et Sham sont données par:

$$\varphi_i(r) = \sum c_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (\text{II.27})$$

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

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Son application aux points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin simplifie énormément le calcul. Elle se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent (figure 2. 1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{II.28})$$

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

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées équation (II.12).

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

$$\rho_{in}^{n+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^n + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.29})$$

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

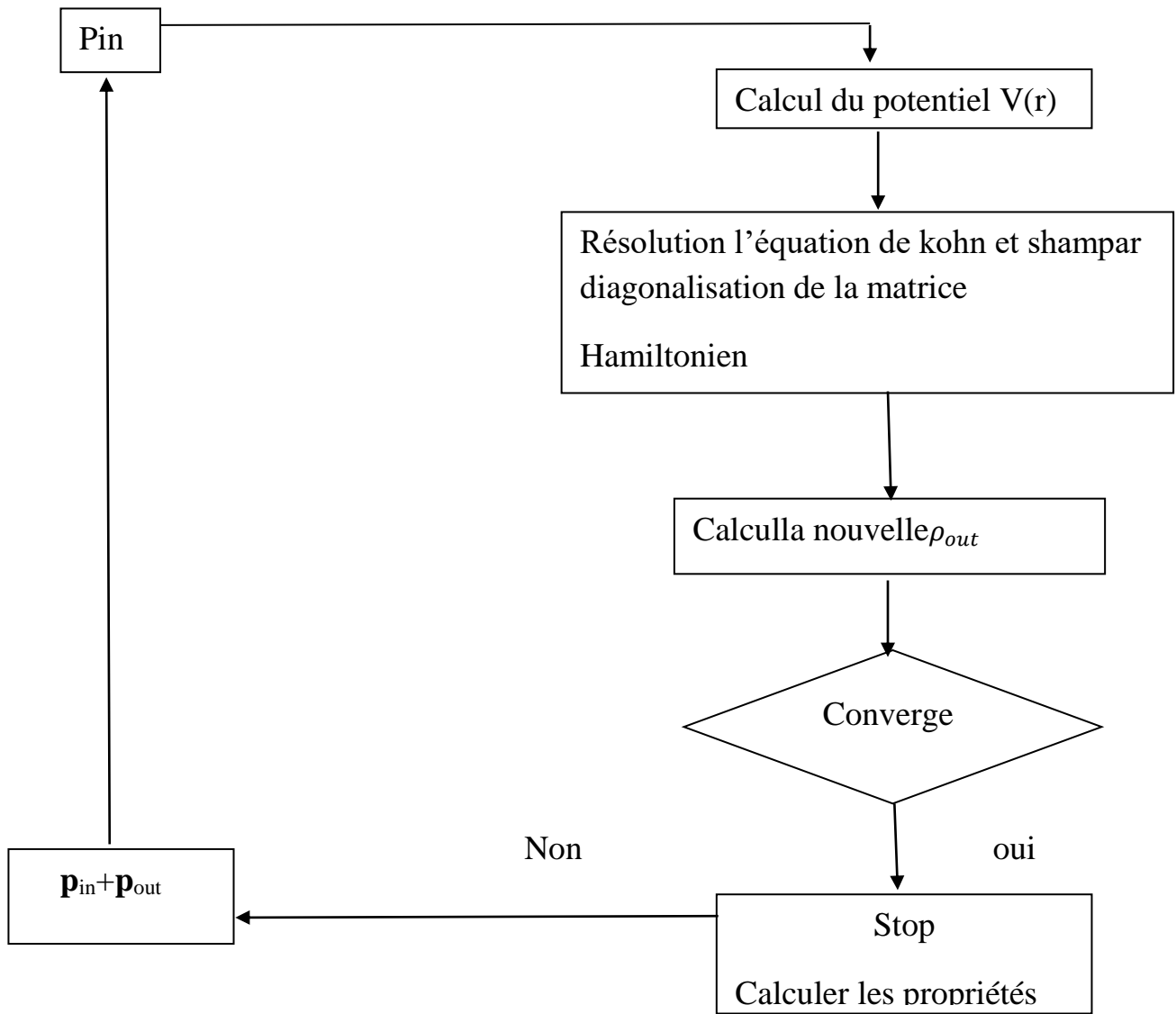


FIGURE II.1 — Schéma de cycle auto-cohérent (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

Reference:

- [1] Helv Staudinger, H. Meyer. *Chim. Acta.* 653, 1919.
- [2] A. V. Ivs. *Asad. Nauk. Kirsanos. SSSR*, 426-437, 1950.
- [3] A. V. Zhmurov, I. N. Kirsanov. *Gen. Chem*, 2440(31), 1961.
- [4] Proc D.R. Hrtree. *Proc. Combridge Philos. Soc*, 89(24), 1928.
- [5] Z. V. Fock. *Phys*, 126(61), 1930.
- [6] L. H. Thomas. *Proc. Camb. Phil. Soc*, 524(23), 1927.
- [7] E. Z. Fermi. *Phys*, 48,73, 1928.
- [8] w. kohn. P. hohlenberg. *Phys. Rev, B* 136.864, 1969.
- [9] W. Kohn and L. J. Sham. *Physical Review*, 140, A1133, 1965.
- [10] K. Schwarz and P. Blaha. *Lecture Notes in Chemistry*, 67, 139, 1996.
- [11] J. C. Slater. *Physical Review*, 81, 385, 1951.
- [12] J. Callaway and N. H. March. *Solid State Physic*, 38, 135, 1984.
- [13] R. M. Dzeizler and J. da Provincia. *Density functional methods in physics. Plenum, Newyork*, 98, 5648, 1985.
- [14] E. Wigner. *Physical Review*, 46, 1001, 1934.
- [15] D. M. Ceperley and B. J. Alder. *Lett.* 45, 566, 1980.
- [16] J. P. Predew and Y. Wang. *B* 45,13244, 1992.

[17] L. Hedin and S. Lundqvist. Solid State Physics, volume vol. 23. Academic Press, New York, 1969.

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

[19] S. Burke P. Perdew and M. Ernzerhof. Let. 77, 3865, 1996.

Chapitre III

Méthode des Ondes Planes

Augmentées Linéarisées

(FP-LAPW)

III.1 Introduction

Il existe plusieurs méthodes utilisant le formalisme de la DFT. Ces méthodes diffèrent par les représentations utilisées pour le potentiel, la densité de charge et la base d'ondes sur laquelle sont développées les fonctions d'onde. Elles se distinguent également par le traitement des électrons de cœur car elles utilisent le fait qu'on peut séparer les états électroniques en deux : les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quel que soit l'approche utilisée.

Ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls électrons de valence, les électrons de cœur sont traités soit par un calcul atomique séparé (méthodes tous électrons) soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur sont ainsi éliminés (méthode du pseudo-potentiel), parmi ces méthodes on rencontre celle utilisée dans nos calculs • la méthode des ondes planes augmentées linéarisées Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP-LAPW) [1].

III.2 Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) [2], on considère que l'espace est divisé en deux types de régions, région de cœur (près de noyau) et région interstitielle. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « *Muffin – Tin* » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_{MT} . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérées comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (voir Figure III.1).

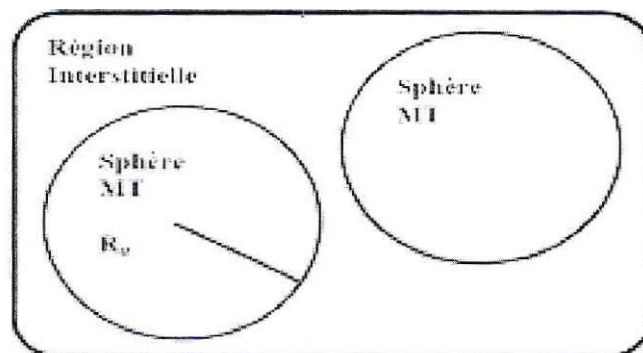


FIGURE III.1 — Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle

La base de fonctions est définie comme suit :

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

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

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

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

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [3] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (III.3)$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (III.3) et en l'intégrant par parties.

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

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

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

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$. En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d' onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [4] et par Andersen [3]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\varphi(r)$ l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

III,3 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP-LAPW, (1993)) [1], est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Khon-Sham dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire, la région I étant formée de sphères atomiques de rayon arbitraire R_{mt} ($mt = muffin - tin$), et la région II de l'espace interstitiel entre les sphères. Le potentiel $V(\vec{r})$ et la densité de charge $\rho(\vec{r})$ sont décrits par des séries de fonctions radiales et angulaires pour les régions I et d'ondes planes pour la région II. Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP= Full potentiel) qui ne se restreint pas à la composante sphérique comme dans la méthode ASA-LMTO [5].

Contrairement aux méthodes utilisant des pseudo-potentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau, ce qui permet le calcul des EFG et permettrait la détermination des déplacements isotropes en RMN par interaction de contact de Fermi. C'est la méthode la plus précise mais elle est lourde en temps de calcul, principalement parce que les ondes planes ne sont pas bien adaptées à la description d'une fonction d'onde. Il faut donc utiliser une base relativement grande. Le programme utilisé dans ce travail est le programme WIEN2k développé par Blaha et Schwars [6], basé sur la méthode FP-LAPW.

III.4 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées avec Orbitales Locales (FP-LAPW+LO)

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [7], Smrcka [8], Petru [9] et Schanghnessy [10].

Récemment Sinoh [11] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

III.5 Méthode APW+lo

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

$$\Psi_{\vec{K}} = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}} U_l^\alpha(r', E) Y_m^l(\hat{r}') & r < R_{MT}^\alpha \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (\text{III.4})$$

Comme on a pu le constater avec l'utilisation d'énergies fixées, cette base ne permet pas une bonne description des fonctions propres. Elle est donc augmentée par un deuxième type

de fonctions. Ces dernières ne sont autres que les orbitales locales (lo), cependant elles diffèrent de celles employées avec la base LAPW (LO). Elles sont définies comme suit :

$$\Psi_{\alpha', l_0}^{l, m} = \begin{cases} \left(A_{l, m}^{\alpha', l_0} U_l^{\alpha'}(r', E_l^{\alpha'}) + B_{l, m}^{\alpha', l_0} U_l^{\alpha'}(r', E_l, l^{\alpha'}) \right) Y_m^l(\hat{r}') & r \in S_{\alpha'} \\ 0 & r \notin S_{\alpha'} \end{cases} \quad (III.5)$$

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

III.6 Effet de l'énergie de linéarisation

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

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

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

III.7 Construction des fonctions radiales

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

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

III.8 Amélioration de la méthode FP-LAPW

L'objectif de la méthode FP-LAPW est d'acquérir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [3]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : Par exemple, les matériaux avec des orbitales $4f$ [12],[13] et les éléments des métaux de transition [14], [15], [16]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation.

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

III.8.1 Fenêtres d'énergie multiples

La technique la plus couramment utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre d'énergie en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [13], [16]. Cette technique de traitement est illustrée dans la Figure III.2. Dans cette procédure, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais simultanément sous le même potentiel.

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

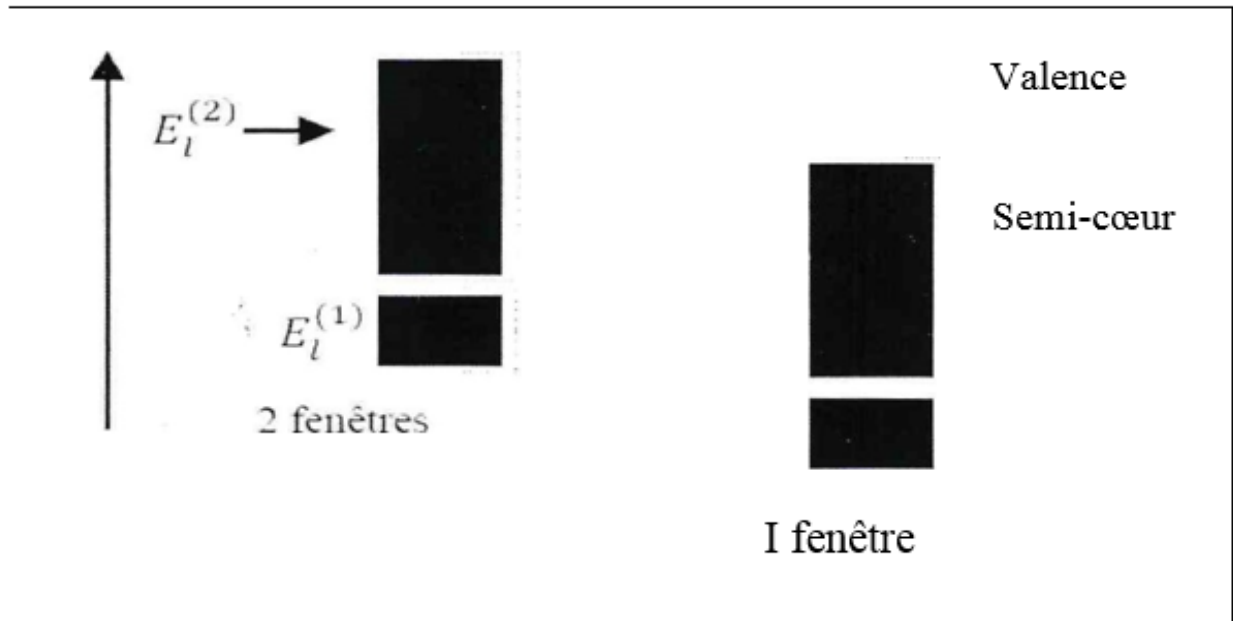


FIGURE III.2 — Exemple de fenêtre avec un état semi-cœur.

III.8.2 Développement en orbital local

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

$$\varphi_{l,m} = [A_{l,m}U_l(r, E_1, l) + B_{l,m}\dot{U}_l(r, E_1, l) + C_{l,m}U_l(r, E_2, l)]Y_{l,m}(r) \quad (III.6)$$

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

III.6. Le code Wien2K

III.6.1. Description générale du Code Wien2K

Le code de simulation WIEN2K a été développé à l'institut de chimie des matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par Blaha P, Schwarz K+Sorintin P et Trickey S.B. dans Comput. Phys. commun. (1990). Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code WIENoriginal ont été développées par la suite (WIEN93, WIEN95 et WIEN97). Nous avons utilisé la version WIEN2K qui a subi une amélioration notable, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité et de convivialité [17]. Le package WIEN2K est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être recalculées avec ce code, parmi lesquelles [18] :

- Les bandes d'énergie, la densité des états et le surface de Fermi.
- La densité d'électrons, la densité de spins et les facteurs de structure aux rayons X.
- L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure.
- Les gradients de champ électrique, les décalages isomériques, les champs hyperfins.
- La polarisation des spins (structures ferromagnétique, antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite.
- Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X.

- Les propriétés optiques.

III.6.2. Algorithme du WIEN2K :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-(L) APW, implémentée dans le code Wien2K[19]. Le code Wien2K consiste en différents programmes indépendants (figure III-3) qui sont liés par C. Shell Script :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

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

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcule les densités de valences pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entre et de sortie.

Reference:

[1] G. K. H. Madsen D. Kvasnicka P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz. Wien2k, an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties. *Let. 77,3865*(ISBN 3-9501031-1-2), (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001.

- [2] J. C. Slater. Phys. Rev, 51(846), 1937.
- [3] O. K. Anderson. Phys. Rev, B 12(3060), 1975. 3
- [4] F. Elhaj-hassan. Thèse de doctorat, Université de Metz, 2000.
- [5] H. L. Skriver. The LMTO method, Springer, Berlin 1984.
- [6] K. Schwarz P. Blaha and J. Luiz. Comp. Phys. Commun, 59(399), 1990.
- [7] T. Takeda and J. Kubler. J. Phys, B 35(62), 1985.
- [8] Czech L. Smrcka. J. Phys, B 34(694), 1984.
- [9] J. Petru and Czech L. Smrcka. J. Phys, B 35(62), 1985.
- [10] G. R. Evans D. J. Shaughnessy and M. I. Drby. J. Phys, F 14(1671), 1987.
- [11] D.J. Singh. Phys. Rev, B 43(6388), 1991.
- [12] D. J. Singh. Phys. Rev, B 44(7451), 1991.
- [13] S. Goedecker and K. Maschke. Phys. Rev, B 42(8858), 1990.
- [14] D. J. Singh and H. Krakauer. Phys. Rev, B 43(1441), 1991.
- [15] P. I. Sorantin P. Blaha, D. J. Singh and K. Schwarz. Phys. Rev, B 46(5849), 1992.
- [16] L. F. Mattheiss and D.R. Hamann. Phys. Rev, B 33(823), 1986.
- [17] Zahia Ayat, Thèse de magister, univesité d'Ouargla (2006).
- [18] User's guide, wien2k 12.1 Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz(release 30.08.2012).

[19] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 81, 1038 (1998).

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV-1 Détails de calcul et description des structures du composé

IV-1-1 Méthode de calcul

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

Cette méthode de premiers principe basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1] est implémentée dans le code Wien2k [2]. Nous avons utilisé l'approximation GGA-PBE96[3] pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation. La résolution des équations de Kohn et Sham est effectuée en deux étapes : l'initialisation et le cycle auto-cohérent.

L'initialisation se présente sous une série de programmes qui génèrent des fichiers d'entrée dans le but de définir une densité de départ, qui est utilisée par la suite dans le cycle auto-cohérent pour la détermination du potentiel et ainsi la résolution de l'équation de Schrödinger qui donne les valeurs propres et les fonctions propres. Ensuite, une nouvelle densité est générée à partir des fonctions propres calculées. Ce cycle est répété jusqu'à ce que

la convergence soit atteinte. En outre, les calculs spin polarisés sont réalisés avec deux différentes densités de spin haut et de spin bas, ce qui implique la résolution de deux séries d'équations de Kohn-Sham d'une particule simple de façon auto-cohérente.

Dans nos calculs, nous avons traité les états Ca : [Ar] $4s^2 4p^0 3d^0$ et N : [He] $2s^2 2p^3$. Les valeurs des rayons muffin-tin utilisées dans le calcul sont 2.0 et 1.9 pour les atomes Ca et N, respectivement.

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

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

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

IV-1-2 Description des structures

IV-1- 2-a) Structure Zinc-blende (ZB)

La structure Zinc-Blende connu par la structure du sulfure de Zinc (ZnS) est cubique de paramètre « a » constituée de deux cubes faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale, les atomes de Zn sont disposés sur l'un des réseaux *c.f.c* et les atomes de S sur l'autre. La maille conventionnelle est cubique définie par les positions atomiques de type Zn (0, 0, 0) et S (0.25, 0.25, 0.25) avec un groupe d'espace correspond à 216 ($F\bar{4}3m$). Le réseau est *c.f.c* avec 4 molécules de ZnS par maille conventionnelle. Autour de chaque atome, on trouve 4 atomes équidistants de l'espèce opposée, disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier. La figure IV-1 représente la structure cristalline du composé CaN dans la phase Zinc Blende.

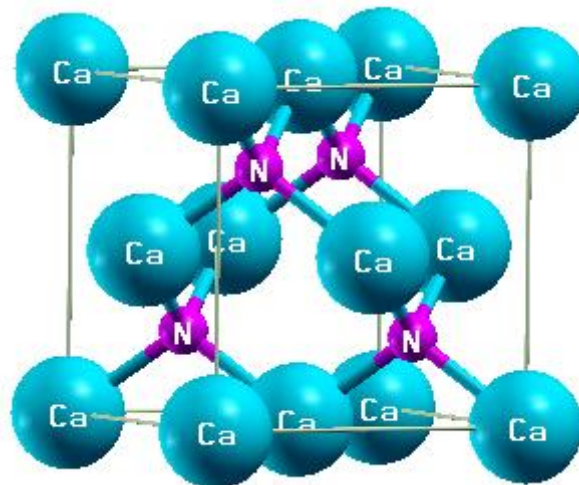


Figure IV-1 Structure cristalline du composé CaN dans la phase Zinc-Blende.

IV-1- 2-b) Structure Rocksalt (RS)

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

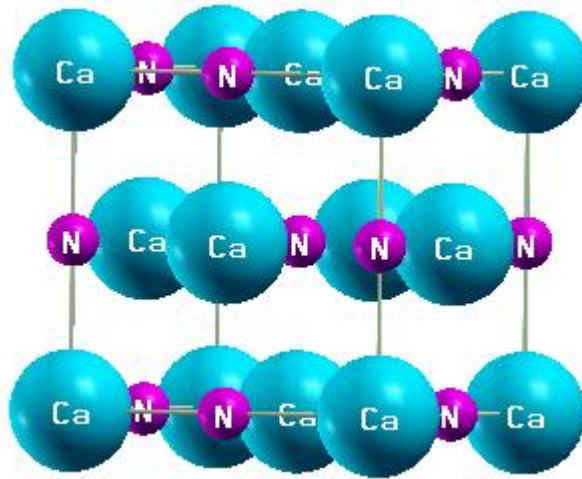


Figure IV-2 Structure cristalline du composé CaN dans la phase NaCl.

IV-2 Propriétés structurales

IV-2- a) Paramètres structuraux d'équilibre

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

La figure IV-3 représente la variation de l'énergie totale du système en fonction du volume dans la phase (ZB) du composé CaN dans les deux configurations magnétiques ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM). Nos calculs indiquent que l'état ferromagnétique est le plus stable par rapport à l'état non magnétique dans cette phase.

La figure IV-4 représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans la phase (NaCl) du composé CaN dans les deux états : spin non polarisé (NM) et spin polarisé (FM). On remarque aussi, d'après cette figure, que la phase magnétique est la plus stable dans la structure NaCl.

La figure IV- 5 représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux structures Zinc-Blende et NaCl dans l'état FM du composé CaN. D'après cette figure, nous constatons que la structure la plus stable est la structure NaCl vu que l'énergie correspondante est la plus basse.

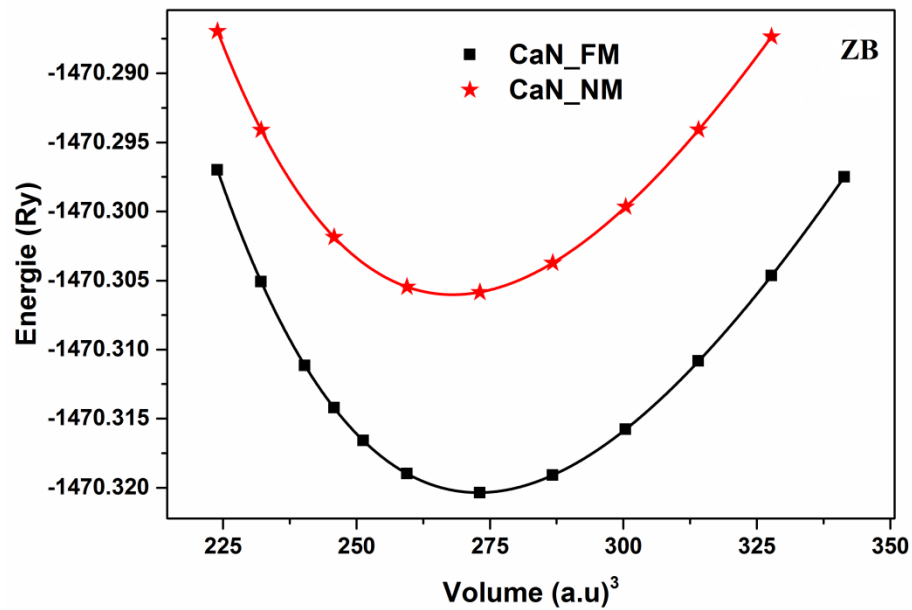


Figure IV-3 Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la phase Zinc-Blende du composé CaN dans les deux états NM et FM.

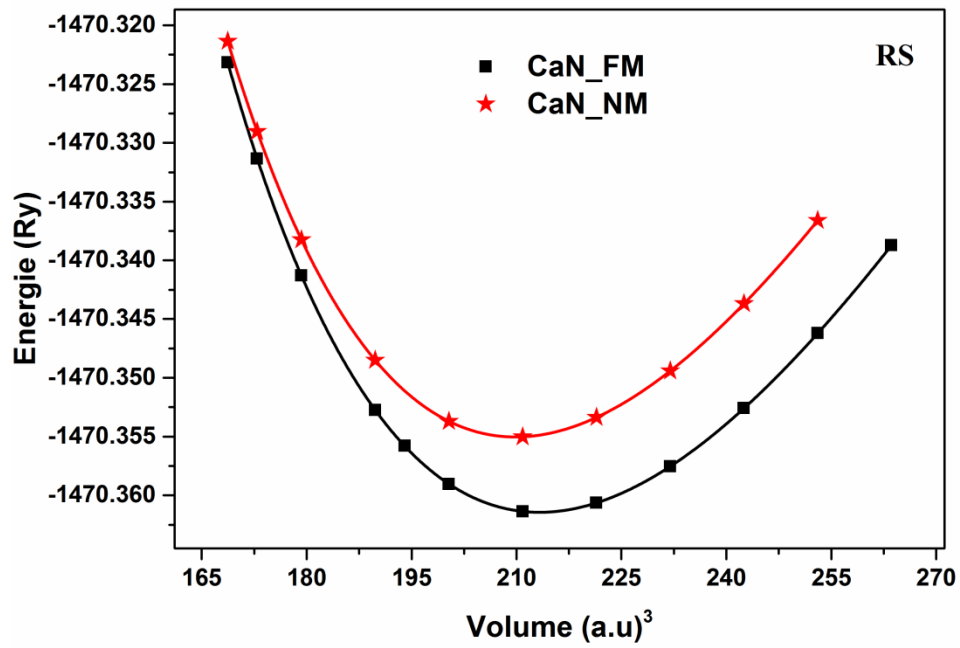


Figure IV-4 Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la phase NaCl du composé CaN dans les deux états NM et FM.

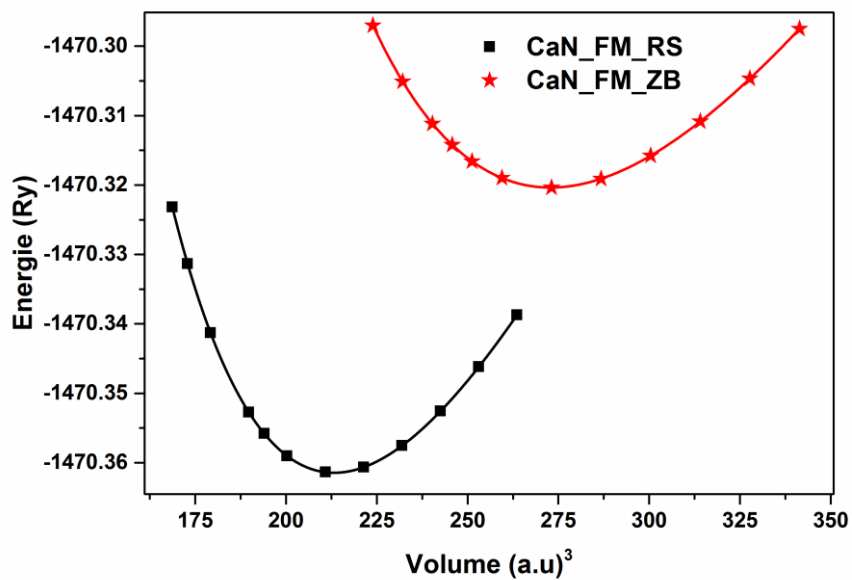


Figure IV-5 Variation de l'énergie totale en fonction du volume des deux structures Zinc-Blende et NaCl du composé CaN dans l'état FM.

Par la suite nous avons obtenu le paramètre de maille et le module de compression ainsi que sa première dérivée en ajustant les points d'énergie totale en fonction du volume à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan [4] donnée par :

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

Avec :

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

Les paramètres structuraux du composé CaN pour les deux phases ZB et NaCl sont regroupés dans le tableau IV-1 avec les résultats théoriques disponibles.

Composé		$a(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	B'	$E_0 (\text{Ry})$	ΔE_1 (eV)	ΔE_2 (eV)	E_{coh} (eV)
CaN	FM	5.4482	56.685	3.960	-1470,32035	- 0.19		- 7.15
		5.44 ^[5]	55.4 ^[5]					
Phase ZB	NM	5.4159	57.658	3.951	-1470,30602			
Phase NaCl	FM	5.0189	81.027	4.135	-1470,36144	- 0.09	-0.56	- 7.70
		5.00 ^[5]	78.4 ^[5]					
		5.021 ^[6a]	80.6 ^[6a]	3.96 ^[6a]				
		4.885 ^[6b]	96.6 ^[6b]	3.88 ^[6b]				
		5.018 ^[7]	92 ^[7]	3.89 ^[7]				
	NM	4.9918	84.303	4.195	-1470,35503			

Référence [5], Méthode des Pseudo-potentiels avec l'approximation PBE-GGA

Référence [6a], Méthode des Pseudo-potentiels avec l'approximation PBE-GGA

Référence [6b], Méthode des Pseudo-potentiels avec l'approximation LDA

Référence [7], Méthode des Pseudo-potentiels

Tableau IV-1 Les valeurs du paramètre de maille à l'équilibre a (Å), le module de compression B (GPa), la dérivée du module de compression B' , l'énergie d'équilibre E_0 (Ry), la différence d'énergie ΔE_1 (eV) entre les deux états FM et NM ($\Delta E_1 = E_{FM} - E_{NM}$), la

différence d'énergie ΔE_2 (eV) entre les deux structures NaCl et ZB ($\Delta E_2 = E_{NaCl} - E_{ZB}$) dans l'état FM et l'énergie de cohésion E_{Coh} (eV) du composé CaN.

D'après ce tableau, on constate que dans la configuration FM, nos paramètres de maille calculés avec l'approximation GGA-PBE96 sont en bon accord avec les calculs théoriques [5-7] obtenus par la méthode des pseudo-potentiels avec la même approximation GGA-PBE96 [3]. On peut noter que notre paramètre est supérieur à celui calculé par l'approximation LDA [6] puisque la GGA surestime le calcul du paramètre de maille. Par ailleurs, nos valeurs du module de compression B sont aussi comparables avec ceux de la littérature dans les deux phases cristallines. On remarque aussi que le module trouvé par la LDA est relativement supérieur puisque le module de compression B varie en ordre inverse avec le paramètre de réseau vu que B soit proportionnel à V_0^{-1} où V_0 est le volume de la maille élémentaire.

Les différences d'énergie ΔE_1 (eV) entre les deux états FM et NM ($\Delta E_1 = E_{FM} - E_{NM}$) pour chaque phase sont données dans le tableau IV-1. Les résultats obtenus montrent que l'état FM est le plus stable. Il est généralement noté que les structures magnétiques, comparées aux systèmes non magnétiques, ont plus de volume et moins de module de compression.

La différence d'énergie ΔE_2 (eV) entre les deux structures NaCl et ZB ($\Delta E_2 = E_{NaCl} - E_{ZB}$) est aussi reportée dans le tableau IV-1. La valeur négative de ce paramètre confirme que la phase NaCl est la plus stable.

IV-2- b) Energie de cohésion

L'énergie de cohésion des solides est également calculée afin d'étudier la stabilité physique de la phase. C'est une mesure de la force qui lie l'ensemble des atomes à l'état solide. L'énergie de cohésion dans une phase donnée est définie comme la différence entre

l'énergie totale de la phase particulière et la somme des énergies atomiques totales des atomes constituant le cristal

$$E_{coh} = E_{totale}^{AB} - (E_{atom}^A + E_{atom}^B) \quad (IV-2)$$

où E_{totale}^{AB} se réfère à l'énergie totale du cristal ou de la maille primitive utilisée dans le calcul actuel. E_{atom}^A ou E_{atom}^B est l'énergie totale des constituants élémentaires purs. Les valeurs calculées de l'énergie de cohésion E_{coh} pour les deux structures étudiées sont données dans le tableau IV-1.

Nous pouvons constater aussi que les valeurs de l'énergie de cohésion sont négatives, dans les deux phases RS et ZB, ce qui signifie l'existence et la stabilité physique de ce composé binaire. On note que la valeur absolue de l'énergie de cohésion de la phase RS (7.70 eV) est supérieure à celle de la phase ZB (7.15 eV). Ceci confirme aussi que la phase RS est plus stable que la phase ZB.

IV-3 Propriétés électroniques

IV-3- a) Structures de bandes

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

Les structures de bandes d'énergie du composé CaN dans les directions des spins minoritaires et majoritaires pour les deux phases RS et ZB sont représentées sur les figures(IV-6-a ; IV-6-b)et (IV-7-a ; IV-7-b), respectivement.

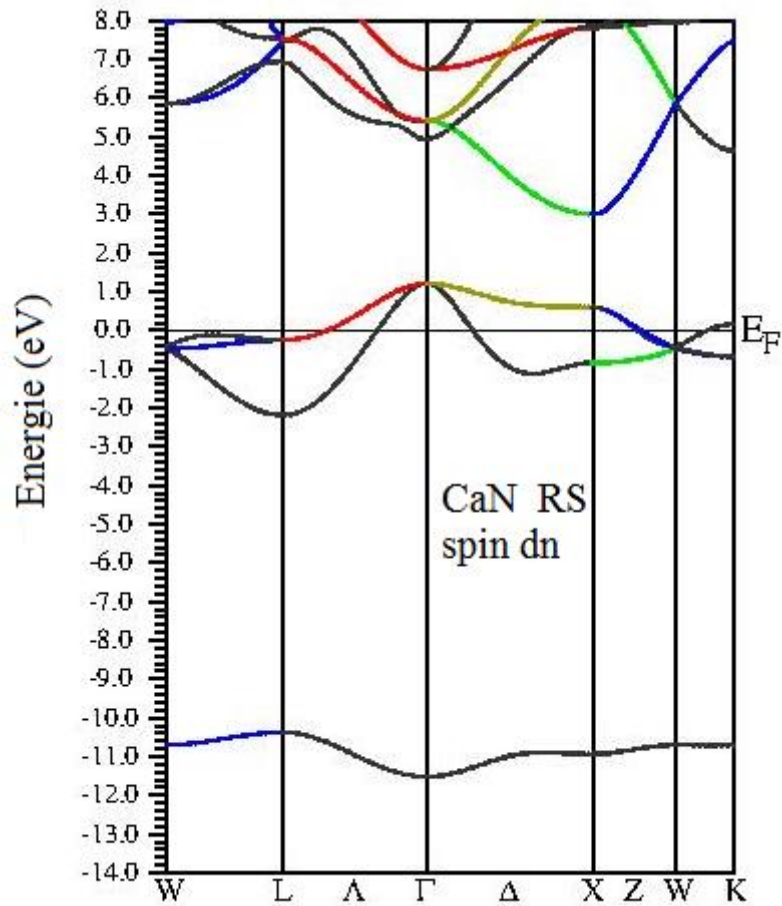


Figure IV-6-a Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre du composé CaN pour des spins minoritaires dans la phase RS.

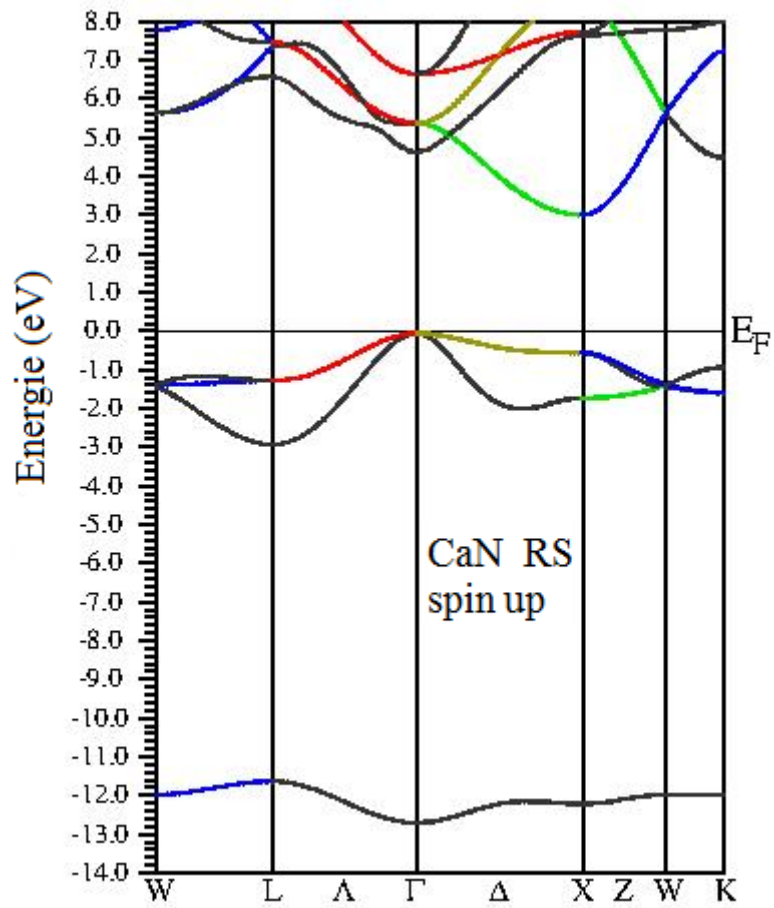


Figure IV-6-b Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre du composé CaN pour des spins majoritaires dans la phase RS.

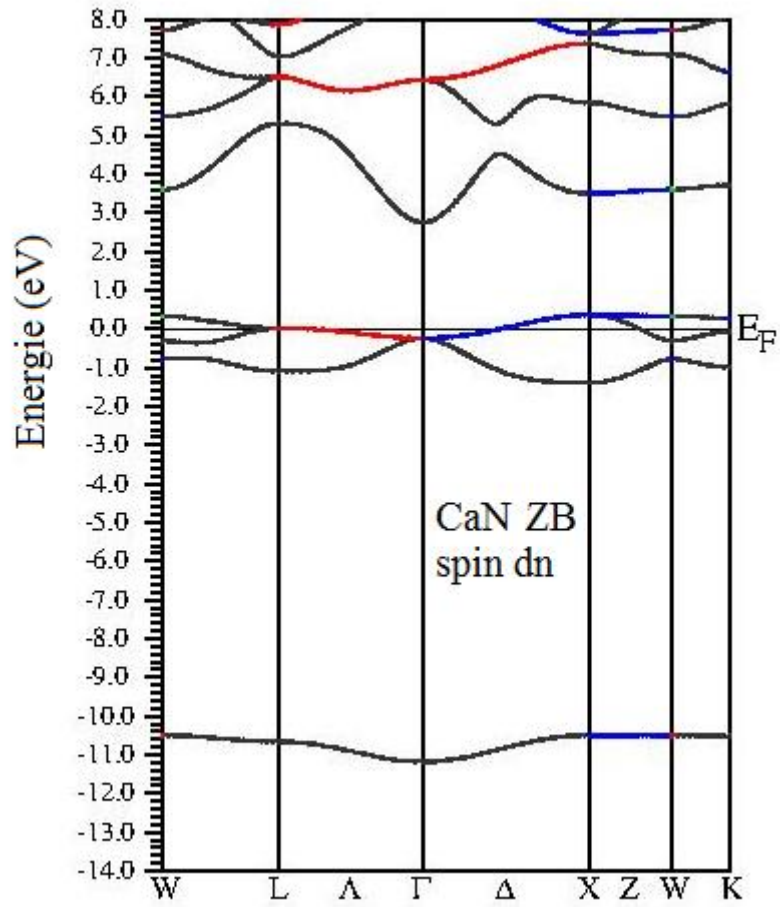


Figure IV-7-a Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre du composé CaN pour des spins minoritaires dans la phase ZB.

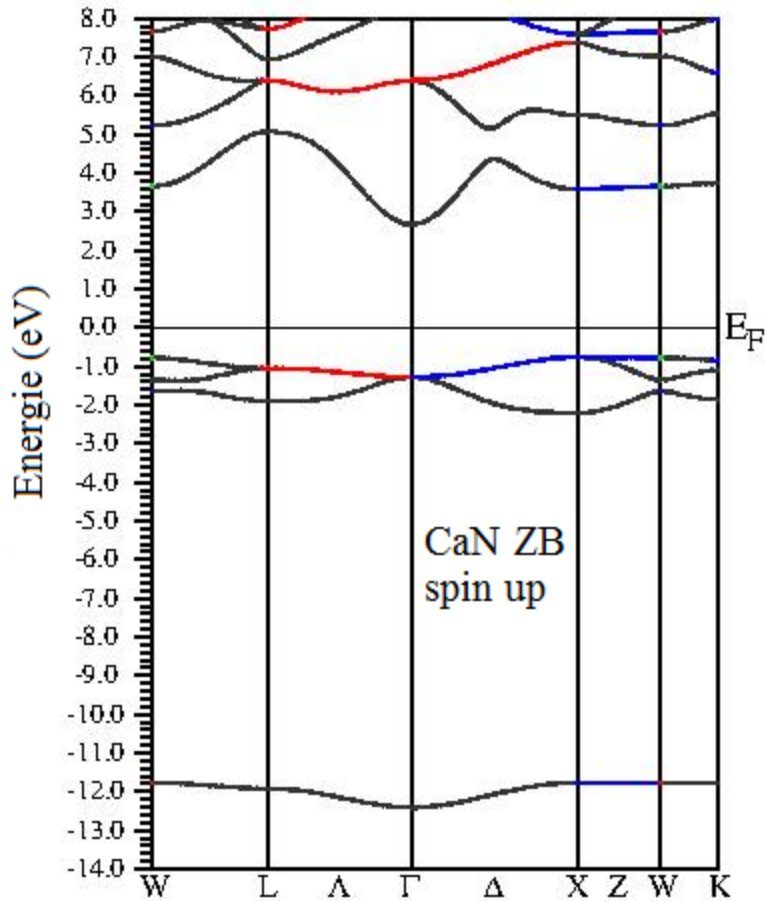


Figure IV-7-b Structure de bandes calculées au paramètre d'équilibre du composé CaN pour des spins majoritaires dans la phase ZB.

A partir des figures IV-6-a et IV-7-a, on constate que la structure de bande électronique dans la direction des spins minoritaires est métallique et cela peut être observé par l'intersection des états de valence avec le niveau de Fermi.

Tandis que les figures IV-6-b et IV-7-b montrent que la structure de bande électronique dans la direction des spins majoritaires possède un gap d'énergie indiquant la nature semi-conductrice au niveau de Fermi.

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

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

Consacrons maintenant notre étude à la phase d'équilibre RS. A partir de la figure IV-6-b, c'est-à-dire, dans la direction des spins majoritaires, le gap d'énergie G_{MAJ} est indirect. Ce gap d'énergie se produit entre le haut de la bande de valence au point Γ et le bas de la bande de conduction au point X. Il est de valeur 3.059eV. Le gap demi-métallique G_{HM} est déterminé comme le minimum entre la plus basse énergie de bande de conduction par rapport au niveau de Fermi et la valeur absolue du top de la bande de valence des spins majoritaires. La valeur du gap G_{HM} est assez faible.

Par contre, dans la structure ZB le gap indirect d'énergie G_{MAJ} se produit entre le haut de la bande de valence au point X et le bas de la bande de conduction au point Γ . Il est de valeur 3.436eV. Le gap G_{HM} est de valeur 0.741eV. Elle est légèrement inférieure au résultat théorique [5]. La valeur considérable du gap demi-métallique G_{HM} est favorable pour les applications technologiques. Ce gap calculé est plus large que certains gaps demi-métalliques de demi-métaux synthétisés comme CrSe (0.61 eV) [8] et comparable à celui du CrSb (0.77 eV) [9]. Cette augmentation dans les valeurs des gaps dans la structure ZB est causée principalement par l'environnement tétraédrique des liaisons locales.

Les valeurs des gaps G_{MAJ} et G_{HM} comparées avec d'autres calculs théoriques sont listées dans le tableau IV-2. On peut constater que notre gap calculé par la GGA-PBE96 est supérieur à ceux des références [6,7] tout en sachant que la GGA sous-estime les valeurs des gaps. Par conséquent, on peut prévoir que c'est possible que nos résultats seront proches aux valeurs

prédites expérimentalement. Ceci reste à vérifier puisque le composé n'est pas encore synthétisé selon nos connaissances.

Composé	Energie du gap G_{Maj} (eV)		Energie du gap G_{HM} (eV)	
	Notre calcul (GGA-PBE96)	Autre calcul	Notre calcul (GGA-PBE96)	Autre calcul
CaN				
ZB	3.436		0.741	0.8 ^[5]
RS	3.059	3.054 [6]PseudopotGGA 2.692 [6]PseudopotLDA 3.00 ^[7] Pseudopot GGA 2.60 ^[7] Pseudopot LDA		

Tableau IV-2 Les valeurs calculées des gaps G_{Maj} (eV) et G_{HM} (eV) pour les spins majoritaires dans les phases ZB et NaCl.

Pour les deux bandes de spins, la région de plus basse énergie est formée essentiellement des états 2s de l'atome N. Ces états se trouvent environ de - 11 eV et de - 12 eV pour les bandes des spins minoritaires et majoritaires, respectivement (voir les figures IV-6 et IV-7).

Les structures de bande du composé CaN montrent que les trois bandes des spins majoritaires autour du niveau de Fermi sont complètement remplies, et les trois bandes correspondantes des spins minoritaires sont partiellement remplies. Ces bandes sont dues principalement aux états p de l'atome N et à la petite contribution des états p et d de l'atome Ca. Les bandes d'énergie au-dessus du niveau de Fermi sont essentiellement relatives aux états p de l'atome N et aux états d de l'atome Ca pour la chaîne de spins minoritaires. Tandis que les états d de l'atome Ca forment la bande de conduction pour la chaîne des spins up.

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

IV-3- b) Densité d'états électroniques (DOS)

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

Les figures IV-8 et IV-9 représentent les densités d'états électroniques totales et partielles du composé CaN en spin haut et en spin bas dans les deux phases cristallines RS et ZB, respectivement. Le niveau de Fermi est pris comme étant l'origine des énergies. Il est clair à partir de ces figures que le composé a un caractère magnétique très prononcé; ceci est visible grâce à l'asymétrie entre les états de spins majoritaires et minoritaires. Cette asymétrie provient principalement des états p de l'atome N et de la petite contribution des états p et d de l'atome Ca. Elle cause le gap d'énergie de se situer à des positions différentes pour les états de spins majoritaires et minoritaires. On note que le décalage entre les états liants et antiliants est plus affirmé dans la structure ZB comparée avec la structure RS.

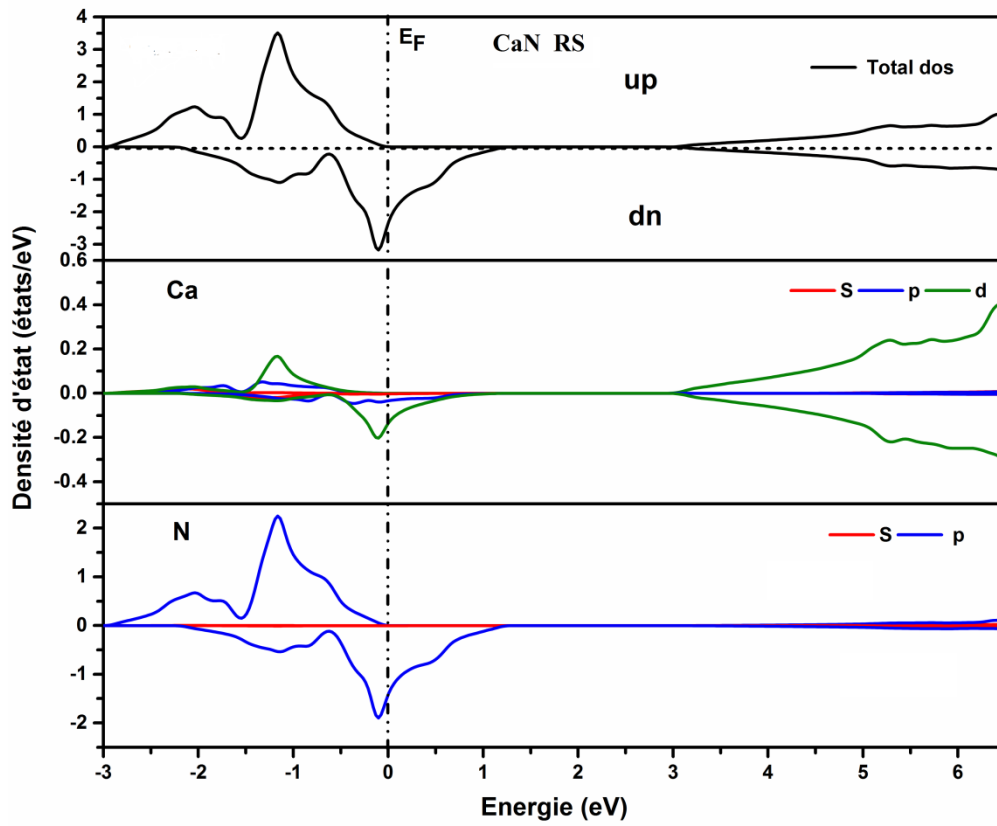


Figure IV-8 Densités d'étatstotale et partielles du composé CaN dans la phase NaCl à l'équilibre.

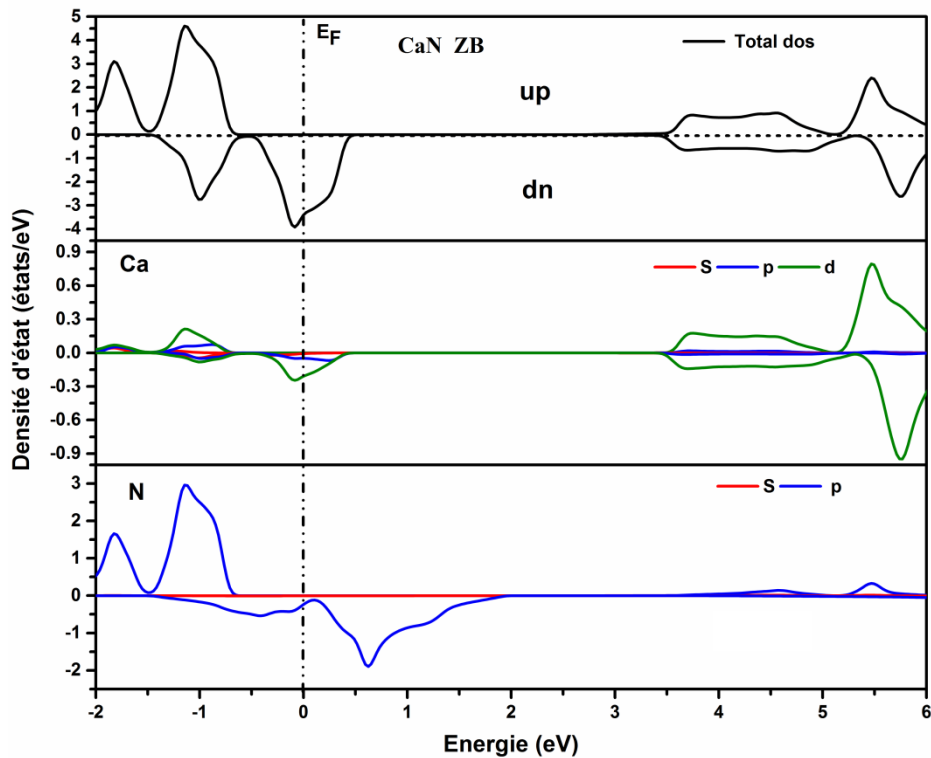


Figure IV-9 Densités d'état totale et partielles du composé CaN dans la phase ZB à l'équilibre.

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

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

A partir des figures IV-8 et IV-9 des densités partielles, nous pouvons remarquer qu'il existe une hybridation, autour du niveau de Fermi, pour les états de spin haut entre les états p de l'atome N avec les états p et d de l'atome Ca dans la bande de valence. Tandis que les états d de l'atome Ca forment la bande de conduction. Cette hybridation est responsable du gap

d'énergie et du caractère DMF du composé CaN. Elle est différente du mécanisme de l'hybridation dans les DM contenant des métaux de transition où la demi-métallicité est due à l'hybridation de type $p-d$ entre les états d du métal de transition et les états p de l'anion.

Pour la chaîne des spins minoritaires, les bandes proches du niveau de Fermi sont principalement formées par les états p de l'atome N qui traversent E_F vers des énergies supérieures.

Rappelons ici qu'un volume large de maille, une ionicité élevée et une faible hybridation des orbitales p de l'anion avec les états d du cation autour du niveau de Fermi améliorent effectivement la formation de l'état ferromagnétique dans le système [10, 11]. Alors, ces résultats peuvent expliquer le caractère demi-métallique bien prononcé dans la structure ZB du composé CaN avec les valeurs considérables des gaps G_{Maj} et G_{HM} .

IV-4 Propriétés magnétiques

Les moments magnétiques total et partiels calculés dans les sphères de muffin tin et dans les sites interstitiels des atomes N et Ca pour les deux phases cristallines Zinc-Blende et NaCl ainsi que d'autres résultats théoriques sont regroupés dans le tableau IV-3.

Les résultats obtenus, pour les deux phases cristallines, montrent que notre composé possède un moment magnétique total égal à $1\mu_B$ avec μ_B est le magnéton de Bohr. La valeur entière du moment total est une caractéristique des matériaux DM ferromagnétiques [12,13]. Cette valeur est répartie au niveau des différents atomes et la région interstitielle.

Dans les composés demi-métalliques, le moment magnétique total de spin par unité de formule est un nombre entier (en μ_B) puisque l'énergie de Fermi E_F est dans la bande interdite (le gap) et le nombre total des électrons de valence de spin « up » par unité de formule N_{tot}^\uparrow est un nombre entier. Le nombre total des électrons de valence par unité de formule Z_{tot} , doit être

également un nombre entier, ainsi il suit que le nombre total d'électrons de valence de spin «dn» $N_{tot}^{\downarrow} = Z_{tot} - N_{tot}^{\uparrow}$ est un nombre entier.

Ainsi le moment magnétique est :

$$\begin{aligned} M_{tot} &= (N_{tot}^{\uparrow} - N_{tot}^{\downarrow})\mu_B \\ &= (N_{tot}^{\uparrow} - N_{tot}^{\downarrow} + N_{tot}^{\uparrow} - N_{tot}^{\uparrow})\mu_B \end{aligned}$$

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

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

$$M_{tot} = (8 - Z_{tot})\mu_B \quad (IV-3)$$

Or, $Z_{tot} = 7$ (Ca : $4s^2$; N : $2s^2 2p^3$) et Eq (IV-3) prédit un moment magnétique de $1\mu_B$, en bon accord avec nos résultats ab-initio.

En effet et comme déjà mentionné, les bandes *p* de l'atome N de spins majoritaires sont complètement remplies par trois électrons, tandis que les bandes *p* de spins minoritaires sont partiellement remplies ayant deux électrons seulement. Alors, le moment magnétique total du composé CaN doit être $1\mu_B$.

D'après le tableau IV-3, on constate que la contribution principale au moment magnétique total provient des électrons *p* de l'atome N alors que la valeur du moment de l'atome Ca reste faible et qui résulte principalement de l'hybridation entre les états *p* de l'atome N et les états *p* et *d* de l'atome Ca. Bien que l'atome Ca fournisse un petit moment magnétique au moment magnétique total, il joue un rôle essentiel dans l'origine du

magnétisme. Le moment magnétique de la région interstitielle est relatif aux états p étendus de l'atome N en dehors des sphères muffin-tin.

Composé CaN	M_{total}	M_{Ca}	M_N	M_{inter}
La phase ZB	1.00000	0.02990	0.80258	0.16751
La phase NaCl	0.99999 1.00 ^[6] 0.92 ^[6]	0.01597	0.80098	0.18305

Tableau IV-3 les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels et interstitiels du composé CaN pour les deux phases cristallines Zinc-Blende et NaCl. Toutes les valeurs sont en magnéton de Bohr (μ_B).

IV-5 Effet du paramètre de réseau sur la demi-métallicité

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

Les variations des moments magnétiques total et partiels en fonction du paramètre de réseau du composé CaN dans les phases cristallines RS et ZB sont représentées sur les figures IV-10 et IV-11. D'après ces figures, on note que le moment magnétique total reste constant avec la compression et l'expansion des paramètres de maille par rapport à celui d'équilibre jusqu'à ce qu'il soit compressé à une valeur critique de $4,90 \text{ \AA}$ ($5,10 \text{ \AA}$) et dilaté à une valeur critique de $5,40 \text{ \AA}$ ($5,90 \text{ \AA}$) pour la structure RS (ZB). Par conséquent, la demi-métallicité du composé CaN est conservée par une compression de -2.4% (-6.4%) et une expansion du paramètre de maille à $+7.6\%$ ($+8.3\%$) dans la structure RS (ZB). Il est donc prédit comme un demi-métal relativement robuste dans les deux phases. Il est à noter que le composé CaN maintient le caractère demi-métallique dans la structure ZB sur un intervalle plus large. Ce résultat confirme que la demi-métallicité est bien prononcée dans la structure ZB ayant un volume large de maille et une faible hybridation des orbitales sp de l'anion avec les états d du cation autour du niveau de Fermi [10, 11].

Par ailleurs, on constate que la contribution importante au moment magnétique total provient de l'atome N alors que la valeur du moment de l'atome Ca reste faible dans les deux phases.

On remarque aussi que les moments de spins partiels des atomes N et Ca sont peu sensibles à la variation du réseau tels que leurs valeurs augmentent et diminuent légèrement avec l'accroissement des paramètres de maille. Cette compensation est accompagnée par une variation légère du moment magnétique de la région interstitielle, pour garder le moment magnétique total fixe dans la maille élémentaire. Les atomes du composé CaN sont en arrangement ferromagnétique à l'équilibre du fait que les moments de spin partiels des atomes N et Ca sont parallèles dans les deux phases cristallines.

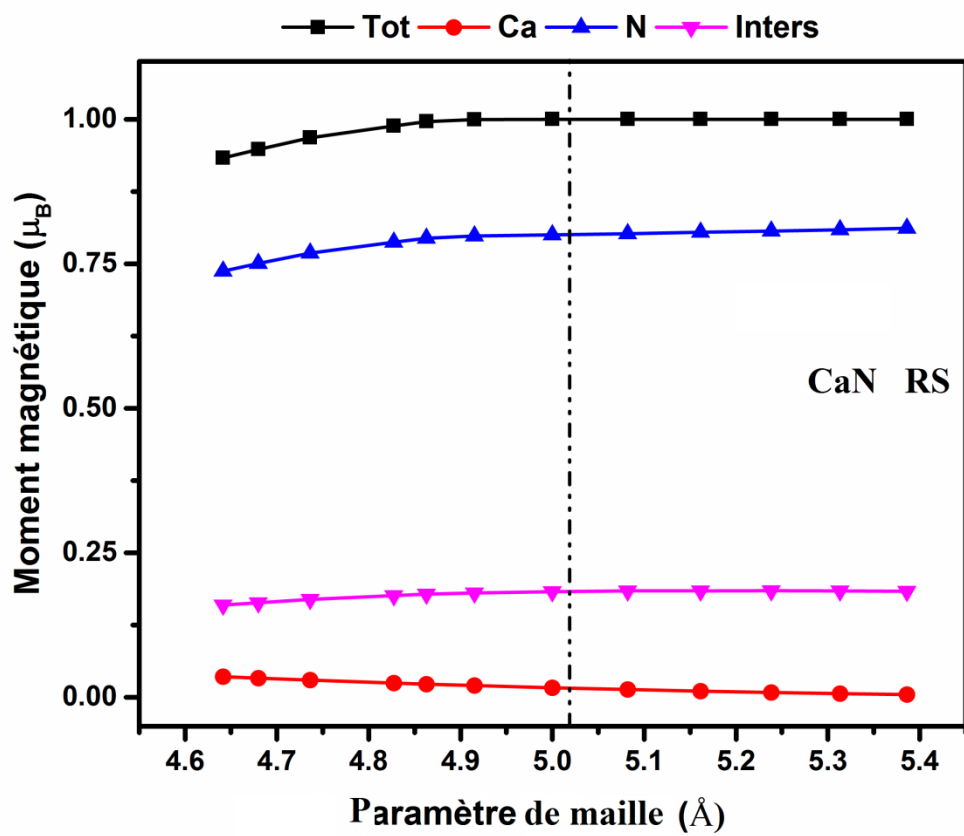


Figure IV-10 Variation des moments magnétiques total et partiels en fonction du paramètre de maille dans la phase RS.

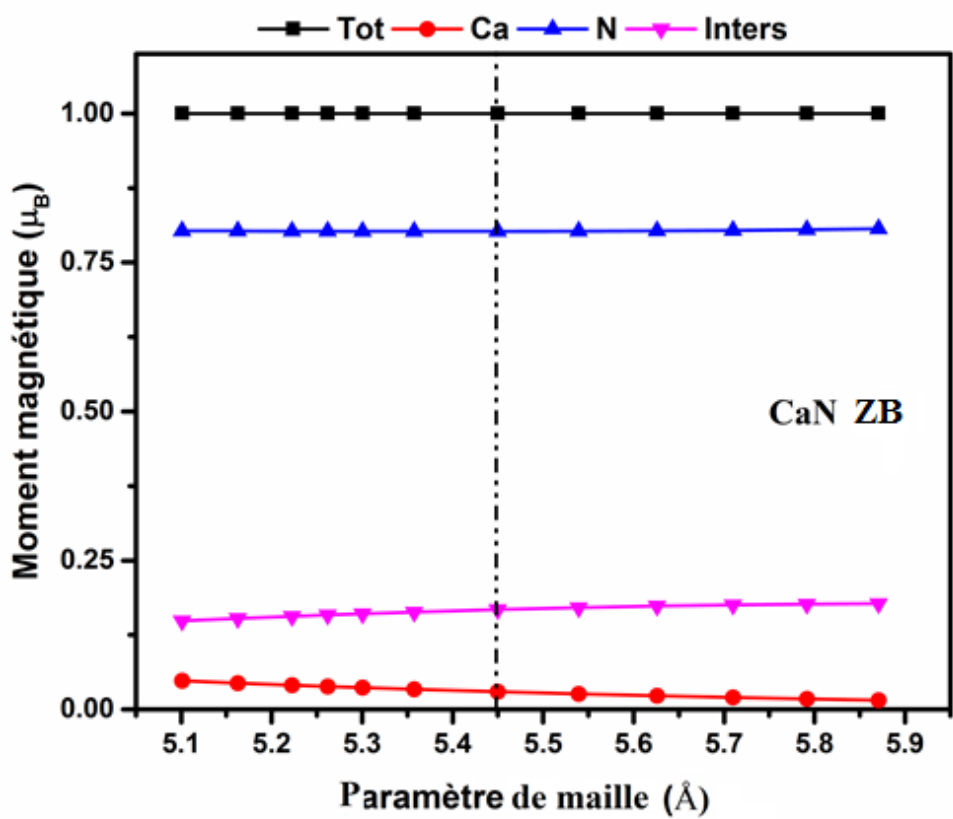


Figure IV-11 Variation des moments magnétiques total et partiels en fonction du paramètre de maille dans la phase ZB.

References:

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B 864 (1964)
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, computer code WIEN2K (Vienna University of Technology, 2002), improved and updated Unix version of the original [P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, comput. Phys. Commun. 59, 399 (1990)].
- [3] Perdew, J., Burke, K., Ernzerhof, M.: Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [4] F. Birch, Phys. Rev. 71, 809 (1947)
- F.D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. 30, 244 (1944)
- [5] S. M. R. Sani, O. Khakpour, J Supercond Nov Magn. 30 (12), 3459-3464 (2017)
- [6] M. H. A. Mazouz, A. Aiche, B. Doumi, A. Tadjer, J Supercond Nov Magn. 30 (8), 2091-2097 (2017)
- [7] Rajeswara Palanichamy, R., Priyanga, G.S., Cinthia, A.J., Murugan, A., Meenaatci, A.T.A., Iyakutti, K.J. Magn. Mater. 346, 26–37 (2013)
- [8] Xie, W.-H., Xu, Y.-Q., Liu, B.G., Pettifor, D.G. : Phys. Rev. Lett. 91, 037204 (2003)
- [9] Liu, B.-G. : Phys. Rev. B **67**, 172411 (2003)
- [10] Sieberer, M., Redinger, J., Khmelevskiy, S., Mohn, P.: Phys. Rev. B **73**, 024404 (2006)
- [11] Volnianska, O., Boguslawski, P.: Phys. Rev. B **75**, 224418 (2007)
- [12] Galanakis I, Dederichs P H, and Papanikolaou N Phys.Rev. B 66 134428(2002)
- Galanakis I, Dederichs P H, and Papanikolaou N Phys.Rev. B 66 174429 (2002)
- [13] Felser, C., Fecher, G.H., Balke, B.: Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 46, 668(2007)

Conclusion générale

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

Dans notre travail, nous avons déterminé les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé demi-métallique CaMn_2Si_2 dans les deux phases cristallines : la phase Zinc Blende et la phase NaCl en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les calculs sont réalisés en utilisant l'approximation GGA-PBE96.

I- Les propriétés structurales

- ❖ Les résultats montrent que la phase cristalline NaCl dans l'état magnétique est plus stable que la phase Zinc-Blende.
- ❖ Dans les deux phases cristallines ZB et NaCl, nos paramètres de maille et modules de compression B calculés avec l'approximation GGA-PBE96 sont en bon accord avec d'autres calculs théoriques.
- ❖ Il est généralement noté que les structures magnétiques, comparées aux systèmes non magnétiques, ont plus de volume et moins de module de compression.
- ❖ L'énergie de cohésion est négative ce qui signifie l'existence et la stabilité physique de ce composé binaire dans la phase NaCl.

II- Les propriétés électroniques

Après que nous avons déterminé nos paramètres d'équilibre, à l'état magnétique, dans les deux phases ZB et NaCl, on a fait une étude comparative. Puis, nous avons également

s'intéressé aux propriétés électroniques de notre composé en déterminant les structures de bandes et les densités d'états électroniques.

- ❖ Les résultats montrent que le composé CaN possède un caractère demi-métallique dans les deux phases Zinc Blende et NaCl. Il est métallique dans la direction des spins minoritaires tandis qu'il se peut être considéré comme un semiconducteur ou isolant dans la direction des spins majoritaires avec un gap d'énergie indirect large de valeur 3.059 eV et 3.436 eV dans les phases NaCl et ZB, respectivement.
- ❖ Le gap G_{MAJ} calculé par la GGA-PBE96, dans la phase NaCl, est supérieur à ceux des résultats théoriques. Tout en sachant que la GGA sous-estime les valeurs des gaps, on peut par conséquent prévoir que c'est possible que notre gap est proche aux valeurs prédites expérimentalement. Ceci reste à vérifier puisque le composé n'est pas encore synthétisé selon nos connaissances.
- ❖ La valeur considérable de 0.741 eV du gap demi-métallique G_{HM} , dans la phase ZB, est favorable pour les applications technologiques. Ce gap calculé est plus large que certains gaps demi-métalliques de demi-métaux synthétisés comme CrSe (0.61 eV) et comparable à celui du CrSb (0.77 eV).
- ❖ Le gap d'énergie dans le composé CaN provient principalement de l'hybridation, autour du niveau de Fermi, entre les états p de l'atome N avec les états d de l'atome Ca. On note que le décalage entre les états liants et antiliants est plus affirmé et prononcé dans la structure ZB comparée avec la structure RS.

III- Les propriétés magnétiques

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

- ❖ Le moment magnétique total par unité de formule est de $1 \mu_B$ ce qui est en bon accord avec la règle de Slater-Pauling (ici c'est la règle de 8).

- ❖ La contribution principale au moment magnétique total provient des électrons p de l'atome N.
- ❖ La demi-métallicité dans ce composé demi-métallique est due principalement à l'hybridation entre les états p de l'atome N et les états d de l'atome Ca.
- ❖ Le composé CaN est prédit comme un demi-métal ferromagnétique robuste car son comportement demi-métallique peut être maintenu dans un intervalle de paramètres de maille relativement large dans les deux phases.
- ❖ Il est à noter que le composé CaN maintient le caractère demi-métallique dans la structure ZB sur un intervalle $[5,10 ; 5,90]$ Å plus large que celui $[4,90 ; 5,40]$ Å pour la structure RS.
- ❖ Par conséquent, le composé CaN peut être considéré comme un bon candidat pour les dispositifs et les applications en spintronique.

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

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