

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

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique Computationnelle

Par

AMARA Mohammed Fawzi

Sur le thème

Etude de l'influence de l'approche d'Hubbard sur les propriétés physiques du composé GdFeSi

Soutenu le 22 / 09 / 2022 devant le jury composé de :

Mr. LASRI Boumediene	Pr	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
Mr. DINE Khaled	M.C.A	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
Mr MESKINE Mohamed	Pr	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur

Année Universitaire 2021 - 2022



Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

En second lieu, je tiens à saisir cette occasion pour adresser mes profonds remerciements et mes profondes reconnaissances au Docteur Khaled DINE, mon encadreur de mémoire de fin d'étude, pour ses précieux conseils et son orientation tout au long de ce travail.

Aux responsables et aux personnels et enseignants du département de physique, qui par leur compréhension et leur aide, j'ai pu accomplir mon parcours des études, et du travail dans le cadre de ce projet de fin d'étude.

A ma famille et mes amis qui par leurs prières et leurs encouragements, j'ai pu surmonter tous les obstacles.

Je tiens à remercier toute personne qui a participé de près ou de loin à l'exécution de ce modeste travail.



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à mes parents, à toute ma famille, à mes amis, et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.

Résumé :

Dans ce travail, une étude ab initio est réalisée, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) d'un matériau intermétallique ternaire aux propriétés physiques intéressantes qui est le composé GdFeSi. Une étude complète a été effectuée d'abord des propriétés structurales par l'approximation gradient généralisé (GGA), avec polarisation de spin, et ce en combinaison avec l'approche d'Hubbard pour tenir compte des fortes corrélations dues aux états 4f de l'élément de terre rare (Gd). Deux valeurs différentes de U ont été utilisées pour étudier l'effet de cette valeur sur le calcul des différentes propriétés de ce composé. Le calcul des propriétés électroniques a été ensuite réalisé avec l'approximation GGA+U (avec $U_{\text{eff}}=6.6$ eV) seulement, ce qui a donné de bons résultats relativement aux autres travaux expérimentaux et théoriques.

Le travail, dans le cadre de ce mémoire, est très riche par la diversité des propriétés étudiées du composé GdFeSi (structurales, électroniques et magnétiques) , par les méthodes et approximations de calcul utilisées (GGA et GGA+U) et par la quantité et la qualité des résultats obtenus, et constitue donc une valeur ajoutée dans le domaine des sciences des matériaux et des méthodes de calcul ab initio.

Mots Clés : Théorie de la fonctionnelle de la densité; calcul ab initio; GGA+U, propriétés électroniques, propriétés magnétiques, approche d'Hubbard.

Abstract :

The subject of this work is the study of the Hubbard approach application effect on the properties calculation. The ternary intermetallic compound GdFeSi have been studied using Generalized Gradient Approximation (GGA) within the framework of density-functional theory (DFT). To take into account the correlation effect of the f electrons of Gadolinium, we applied the Hubbard approach with two different from literature value of U. At equilibrium, spin-polarization calculations with Hubbard correction were performed and show that GdFeSi have a typical metallic behavior and carry magnetic moment. The calculated lattice parameters, bulk moduli, electronic structure and magnetic moments agree well with experimental and other theoretical results, especially with the value $U_{\text{eff}}=6.6$ eV. Finally we remarked that the spin-polarization and the correlation effect play crucially important role in determining the electronic and structural properties of this magnetocaloric compound.

Keywords : Density functional theory; Hubbard Approach; Electronic structure; Ferromagnetism; GGA; GGA+U.

ملخص :

في هذا العمل ، تم إجراء دراسة من البداية ab initio في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) لمادة ثلاثية المعادن ذات خصائص فيزيائية مثيرة للاهتمام وهي مركب $GdFeSi$. تم إجراء دراسة كاملة للخصائص الميكلمية عن طريق تقريب التدرج المعمم (GGA) ، وهذا بالاقتران مع نهج Hubbard لمراعاة الارتباطات القوية بسبب الحالات f4 للعنصر الأرضي النادر (Gd). تم استخدام قيمتين مختلفتين ل U لدراسة تأثير هذه القيمة على حساب الخصائص المختلفة لهذا المركب. تم حساب الخصائص الإلكترونية بعد ذلك بتقريب $GGA + U$ (مع $U_{eff} = 6.6 \text{ eV}$) فقط ، مما أعطى نتائج جيدة بالنسبة للأعمال التجريبية والنظرية الأخرى.

العمل ، في إطار هذه الذكرة ، نحن جادًا بتنوع الخصائص المدروسة لمركب $GdFeSi$ (التركيب الإلكتروني والمغناطيسي) ، بالطرق والتقديرات الحسابية المستخدمة ($GGA + U$ و GGA) وبالكمية وجودة النتائج التي تم الحصول عليها ، وبالتالي تشكل قيمة مضافة في مجال علم المواد وطرق الحساب منذ البداية ab initio .

الكلمات المفتاحية: نظرية الكثافة الوظيفية. حساب من الأساس؛ $GGA + U$ ، الخصائص الإلكترونية ، الخصائص المغناطيسية.

Table des matières :

Résumé :	III
Abstract :	IV
: ملخص	V
Table des matières :	VI
Liste des figures :	8
Liste des tableaux :	9
Introduction Générale.....	10
Références :	14
Chapitre 1	15
Concepts théoriques	15
Introduction :	16
I. La théorie de la fonctionnelle de la densité :	16
II. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :	18
III. Les théorèmes de Kohn et Sham:	18
IV. L'Approximation de la Densité Locale (LDA) :	20
V. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :	20
VI. Approches pour les systèmes fortement corrélés :	21
VII. La DFT+U :	21
VIII. Les méthodes de modélisation des fonctions d'ondes :	23
Références :	25
Chapitre 2 : Méthode et paramètres de calcul	28
Introduction :	29
I. Brève description du code WIEN2k :	29
II. Méthodologie et Paramètres de calcul :	33
Références :	36

Chapitre 3 : Résultats et discussion	37
Introduction :	38
I. Les propriétés structurales :	39
II. Les propriétés électroniques :	44
1. Les structures de bandes électroniques :	44
2. Les densités d'états électroniques :.....	46
III. Les propriétés magnétiques :	50
Références :	51
Conclusion Générale	52

Liste des figures :

<i>Figure II.1</i>	Cycle utilisé par l'organigramme du code WIEN2k	Page 31
<i>Figure II.2</i>	Le schéma du cycle SCF de WIEN2k	Page 32
<i>Figure II.3</i>	Cellule unitaire du composé GdFeSi pour le système tétragonal	Page 34
<i>Figure III.1</i>	variation de l'énergie totale du GdFeSi en fonction du volume par GGA	Page 40
<i>Figure III.2</i>	variation de l'énergie totale du GdFeSi en fonction du volume par GGA+U ($U_{\text{eff}}=6.6 \text{ eV}$)	Page 41
<i>Figure III.3</i>	variation de l'énergie totale du GdFeSi en fonction du volume par GGA+U ($U_{\text{eff}}=8 \text{ eV}$)	Page 41
<i>Figure III.4</i>	structure de bandes électroniques du GdFeSi par GGA+U (spin haut)	Page 45
<i>Figure III.5</i>	structure de bandes électroniques du GdFeSi par GGA+U (spin bas)	Page 45
<i>Figure III.6</i>	Les densités électroniques totales du GdFeSi, Gd, Fe et Si obtenues par GGA+U (spin haut)	Page 48
<i>Figure III.7</i>	Les densités électroniques totales du GdFeSi, Gd, Fe et Si obtenues par GGA+U (spin bas)	Page 48
<i>Figure III.8</i>	Densités d'états électroniques totales et partielles du Gd obtenues par GGA+U (spin haut)	Page 49
<i>Figure III.9</i>	Les densités d'états électroniques totales et partielles du Fer obtenues par GGA+U (spin haut)	Page 49
<i>Figure III.10</i>	Cellule unitaire du composé GdFeSi pour le système tétragonal	Page 50

Liste des tableaux :

<i>Tableau III.1</i>	<i>Positions atomiques optimisées et calculées par LDA+U et GGA+U en comparaison avec d'autres travaux</i>	Page 39
<i>Tableau III.2</i>	<i>les paramètres de maille, le module de compressibilité, sa dérivée, et le volume de la cellule unitaire du GdFeSi obtenus par GGA et GGA+U en comparaison avec les résultats obtenus par les autres travaux disponibles.</i>	Page 42
<i>Tableau III.3</i>	<i>Les différentes valeurs du moment magnétique de l'atome Gd (MMGd) et moment magnétique total du GdFeSi (MMtotal) calculées par GGA et GGA+U en comparaison avec celles des autres travaux</i>	Page 51

Introduction Générale

Les matériaux constituent un paramètre essentiel pour toute évolution et développement de la vie des sociétés et des individus. La vie moderne est basée sur l'emploi de dispositifs et systèmes très développés autour de composants et éléments à base de matériaux avec des propriétés bien spécifiques. Les alliages représentent une catégorie de matériaux très importante pour plusieurs secteurs. Ils couvrent une gamme assez large de champs d'applications allant de la microélectronique, des nouvelles technologies, des télécommunications modernes et allant jusqu'à l'aéronautique. Ce type de matériaux prend ainsi de l'ampleur avec l'évolution rapide des besoins variés des personnes et sociétés, et parce qu'on est devenu capable de contrôler leurs propriétés électroniques, magnétiques, et mécaniques et ainsi tirer profit de l'ensemble de ces propriétés avantageuses qu'ils offrent et celles qu'on est arrivé à maîtriser et à modifier suivant nos besoins divers. Ces alliages sont mis au point par composition de plusieurs types d'éléments chimiques avec des caractéristiques et propriétés variables et diverses, et on assiste à la production des alliages très prometteurs et très intéressants qui sont à base d'éléments chimiques variés (métaux de transitions, terres rares, etc.).

Les métaux de transition constituent une variété d'éléments chimiques avec des propriétés physico-chimiques et surtout électroniques très intéressantes. Ces composés possèdent des configurations électroniques donnant lieu à de forte corrélation électronique, ce qui donne naissance à des phénomènes très variés [1]. L'étude de leurs propriétés dans le cas d'atomes simples ou sous forme composés et alliages constitue un défi scientifique théorique et un intérêt pour les applications pratiques.

Les métaux de transition présentent des propriétés physiques qui leur confèrent un intérêt majeur tant scientifique que pratique. Ainsi, que leur grande aptitude à former entre eux ou avec certains non-métaux des alliages ou des solutions solides avec des propriétés très attirantes pour la métallurgie, en aéronautique et en physique nucléaire [2].

Les siliciures ternaires à base de métaux de transition et de terre rare de type RTX (R=terre rare, T=métal de transition, X=élément du block p) ont été très étudiés à partir des années 80 pour leurs propriétés physiques

intéressantes. Récemment une plus grande attention est donnée à ces intermétalliques à base de Gadolinium pour les applications de réfrigération magnétique (réfrigération à base de matériaux magnétiques) qui nécessitent des composés à effet Magnétocalorique (MCE), et on recherche alors des composés ayant des propriétés magnétiques intéressantes, et c'est pour ça qu'on essaie de revoir ici la structure et les propriétés électroniques et surtout magnétiques de ce composé intéressant pour ce genre d'application. Il faut noter que la réfrigération magnétique possède plusieurs avantages sur les autres techniques de réfrigération à savoir : le respect de l'environnement (elle n'est pas toxique, et elle est non polluante), et elle permet de minimiser la consommation de l'énergie.

Les composés ternaires intermétalliques de type RFeSi (R=La-Sm, Gd-Ho) ont été synthétisés pour la première fois par Bodak et al. [3], et qui ont étudié leurs structures et propriétés magnétiques, puis en 1992, Welter et al. [4] et en 1996 Nikitin et al. [5] ont étudié expérimentalement leurs propriétés magnétiques. En l'an 2000 Napoletano et al. [6] ont étudié aussi leurs phases magnétiques. Cependant les études théoriques de ces composés n'ont démarré qu'à partir de l'an 2000, et on retrouve ainsi les travaux de Liu et al en 2010 [7], Zhang et al [8] en 2015 et Talakesh et al. [9] en 2017.

Ce mémoire est consacré à l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques du composé intermétallique ternaire GdFeSi dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Plus précisément, notre objectif essentiel ici est l'étude de l'effet de la valeur U_{eff} sur les calculs et sur les propriétés de ce composé. Pour ce faire, on a choisi deux valeurs de ces paramètres utilisés dans la littérature de ce composé intéressant, la première valeur est 8 eV [7] et la deuxième est 6.6 eV [9]. Pour conclure avec quelle valeur on a plus de rapprochement avec les résultats expérimentaux et théoriques des autres travaux. Les calculs dont les résultats sont présentés ici ont été effectués en utilisant le code Wien2k [10].

Ce mémoire est organisé comme suit : après cette introduction générale, qui expose l'intérêt et le cadre théorique et la méthode suivie dans ce travail, un premier chapitre est dédié aux concepts de base de la théorie de la

fonctionnelle de la densité et les principales approximations, ainsi qu'aux modèles de représentation des fonctions d'ondes. Le deuxième chapitre donne une brève description du code Wien2k ainsi qu'à la méthode et les paramètres pris en compte dans les calculs réalisés. Le troisième chapitre est consacré à la présentation des principaux résultats obtenus, et à leur interprétation et à une discussion détaillée de ces résultats. Les principaux points de conclusion à relever sont rassemblés dans la conclusion générale en fin de ce mémoire.

Références :

- [1] Encyclopédie Universalis : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/metaux-metaux-de-transition/>
- [2] Encyclopédie Wikipedia: https://fr.wikipedia.org/wiki/Métal_de_transition
- [3] O.I. Bodak, E. I. Gladyshevskii, P. I. Kripyakevich, J. Struct. Chem. **11**, 283–288 (1970)
- [4] R. Welter, G. Venturini, B. Malaman, J. Alloys Compd. **189**, 49–58 (1992)
- [5] S. A. Nikitin, T. I. Ivanova, I. G. Makhro, I. A. Tskhadadze, J. Magn. Magn. Mater. **157/158**, 387-388 (1996).
- [6] M. Napoletano, F. Canepa, P. Manfrinetti, F. Merlo, J. Mater. Chem. **10**, 1663–1665 (2000)
- [7] X. B. Liu and Z. Altounian, Journal of Applied Physics, **107**, 09E103 (2010)
- [8] H. Zhang, Y. J. Sun, E. Niu, L. H. Yang, J. Shen, F. X. Hu, J. R. Sun, B. G. Shen, Appl. Phys. Lett. **103**, 202412 (2013)
- [9] S. Talakesh and Z. Nourbakhsh, J. Supercond. Nov. Magn., 30 (8), 2143-2158 (2017)
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, “An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties”, Vienna University of Technology, Austria, ISBN 3-9501031-1-2, (2001)

Chapitre 1

Concepts théoriques

Introduction :

Dans ce chapitre, on va essayer de donner un aperçu bref et concentré des bases théoriques de notre étude, à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité et les différentes approximations et méthodes utilisés dans cette thèse, et les détails de nos calculs réalisés dans ce cadre. Ceci sera effectué en insistant sur les approximations clés et en donnant les références et les dates quand elles sont disponibles, sans rentrer dans les détails de ces approximations et leur formulation mathématique car on estime que dans cette thèse, notre but n'est pas de discuter ces théories et approximations, mais d'interpréter les résultats obtenus en utilisant ces approximations et méthodes.

I. La théorie de la fonctionnelle de la densité :

L'étude de la structure des matériaux et leurs propriétés ainsi que la prédiction de nouveaux matériaux avec des propriétés spécifiques passe nécessairement par la résolution de l'équation fondamentale en mécanique quantique, la fameuse équation de Schrödinger (1925) [1], non relativiste et indépendante du temps.

$$H \Psi = E \Psi \quad (\text{I.1})$$

Où H , est l'hamiltonien du système multi-électrons, Ψ sa fonction d'onde et E son énergie. H est constitué de cinq termes (à savoir l'énergie cinétique des électrons, celle des noyaux, et les interactions électron-électron et électron-noyau et noyau-noyau)

Cette équation décrit le mouvement des particules via leurs énergies cinétiques et les interactions des noyaux et des électrons entre eux. Pour un système réel avec un grand nombre de noyaux et électrons circulant autour de ces noyaux tenant compte de tous les effets qui ont lieu, il est pratiquement impossible de résoudre cette équation. Plusieurs démarches ont vu le jour pour résoudre ce problème, parmi ces approches, la démarche qu'on utilise dans le cadre de

cette thèse, il s'agit des méthodes du premier principe dites *ab initio*, à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (Density Functional Theory) [2] et la méthode de Hartree-Fock ou HF [3,4] (et Post HF), qui n'a besoin de connaître que les atomes constituant le matériau, c'est-à-dire, n'utilisant que les données bien connues du matériau telles que : les positions des noyaux, les nombres atomiques, etc.

La différence principale entre la DFT et la méthode HF réside dans le fait que la DFT essaye de conserver la fonction d'onde du système sans modification et utilise des approximations rigoureuses pour réduire et simplifier l'hamiltonien du système étudié tandis que la méthode HF garde l'hamiltonien et essaye plutôt de simplifier la fonction d'onde par une série d'approximations.

Il faut noter que la DFT et la HF, toutes les deux, reposent sur une première approximation de grande importance, il s'agit de l'approximation de Born-Oppenheimer [5], qui est basée sur le fait que les noyaux (du fait de leurs grandes masses relativement à celle des électrons) peuvent être considérés comme figés, ce qui permet de négliger le terme de l'énergie cinétique des noyaux d'une part et rendre constante l'interaction noyau-noyau. Le problème se réduit donc à traiter l'hamiltonien électronique, ce qui est justifié du moment que c'est le comportement des électrons qui caractérise les propriétés des matériaux.

La DFT trouve ses origines dans le modèle de Thomas-Fermi (1920) [6,7], amélioré par Dirac [8], en ajoutant une énergie fonctionnelle de la densité électronique du système, ce qui a donné un rôle central et important à la densité comme paramètre de base pour modéliser un système, et ainsi trouver tous les autres paramètres d'importance (telle que l'énergie totale, etc.) en fonction de cette densité $\rho(\vec{r})$, qui est le nombre d'électrons par unité de volume autour de la position r , c'est une fonction simple mathématiquement, toujours positive, et par simple intégration sur tout l'espace, elle fournit le nombre d'électrons du système. Cette idée est très intéressante du fait que la densité électronique est une quantité mesurable par diffraction des rayons X, pouvant être représentée en 3D et interprétée facilement, non pas comme la

fonction d'onde. Le terme mathématique « fonctionnelle » désigne une fonction qui est fonction d'une autre fonction.

II. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Malgré le génie et l'originalité de l'idée de la DFT, ce n'est qu'en 1964 qu'elle a pris de l'importance, et a pu être exploitée après les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [9], qui sont la base de la DFT d'aujourd'hui. En effet, le premier théorème prouve qu'il est possible d'obtenir, en principe, l'énergie de l'état fondamental E (c'est-à-dire l'état le plus bas en énergie) d'un système d'électrons (et donc toutes les propriétés de ce système) en ne connaissant que la densité électronique de l'état fondamental ρ_0 . Le second, stipule que la densité qui minimise l'énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Autrement dit :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{I.2})$$

et
$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I.3})$$

En utilisant cette nouvelle formulation du problème centrée sur l'emploi de la densité électronique et en pouvant calculer exactement l'interaction entre électrons (interaction électrostatique de répulsion) et l'interaction électrons-noyaux (interaction électrostatique d'attraction), il ne reste du problème initial que de trouver l'énergie cinétique des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

III. Les théorèmes de Kohn et Sham:

Les électrons étant des fermions, ils ont des spins demi-entiers et obéissent donc au principe d'exclusion de Pauli et on est incapable de tenir compte des spins des électrons et trouver leur énergie cinétique en fonction de la densité électronique. Et là vient le théorème de Kohn et Sham(1965) [10] pour contourner le problème en remplaçant le système réel d'électrons en interaction

par un système fictif d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe mais possédant la même densité électronique et a introduit un terme dit d'échange et de corrélation : $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, qui inclut l'énergie cinétique et l'interaction de Coulomb constituant la plus faible contribution à l'énergie totale du système (ce qui est important). Et on aboutit à des équations (dites de Kohn et Sham) utilisant ce terme d'échange et de corrélation, le seul qui reste à trouver, et employant une base pour représenter les fonctions d'ondes (qui sont généralement de la même forme que les orbitales atomiques) qui ont la forme suivante :

$$\psi_i(k, r) = \sum C_{ij} \Phi_j(k, r) \quad (\text{I.4})$$

Il faut donc déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Pour la simplification des calculs, la résolution de ces équations se fait pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin. Le calcul se déroule d'une façon itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent (self consistent). Tout ça est entrepris par l'introduction d'une densité de charge initiale.

Le problème initial est résumé, à ce stade, à trouver cette fonctionnelle d'échange et de corrélation, qui est bien sûr fonction de la densité électronique. Cependant ce terme d'échange et de corrélation (qui est proposé pour inclure tous les termes inconnus) n'est pas connu exactement et tout le travail réside dans le choix et la formulation de ce terme.

Il faut noter que les équations basées sur ces théorèmes ont permis à la DFT de prendre cet essor et devenir un outil incontournable pour l'étude et la prédiction des structures et des propriétés des systèmes car ils ont permis une modélisation par les méthodes numériques, donc facilement exploitables par tous les chercheurs, moins coûteuses en temps de calcul par rapport à d'autres méthodes. Elle a été d'ailleurs récompensée par un prix Nobel en la personne de Walter Kohn en 1998.

IV. L'Approximation de la Densité Locale (LDA) :

Plusieurs approximations ont vu le jour au fur et à mesure pour tenter de modéliser le terme d'échange et de corrélation. La première étant l'approximation de la densité locale ou LDA [11] (pour Local Density Approximation) qui est basée sur le model du gaz homogène d'électrons et qui propose un traitement local de la densité, donc les effets d'échange et de corrélation sont dominés par la densité au point r , qui varie d'une manière lente. Ce qui a apporté une bonne simplification de calcul et a pu rendre la DFT exploitable dans les calculs de la structure électronique des systèmes. Dans ce cadre, plusieurs fonctionnelles sont proposées pour essayer de bien paramétrer cette fonctionnelle dont : Kohn et Sham [9], Wigner [12], Ceperly et Alder [13], Perdew et Zunger [14], Hedin et Lundqvist [15] et Perdew et Wang [16]. La LDA a bien réussi avec les métaux mais elle a failli à bien décrire les systèmes lourds où les interactions électron-électron sont dominantes ; il a été vérifié qu'elle sous-estime systématiquement le paramètre de maille et le gap des semiconducteurs et isolants de 30 à 40 % et surestime le module de compressibilité.

V. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Une nouvelle approximation est proposée pour essayer de remédier aux défauts de la LDA, il s'agit de l'approximation du gradient généralisé ou GGA (pour Generalized Gradient Approximation) qui tient compte non seulement de densité en un point local mais de son voisinage via sa dérivée par rapport à la position (gradient). La partie d'échange est en général la fonctionnelle de Becke [17], mais pour la partie corrélation, il existe différentes fonctionnelles ; on peut citer celles de Perdew *et al.* (1992) [18], Perdew *et al.* (1996) [19] et Perdew *et Wang* [16].

La GGA a amélioré considérablement les résultats de la LDA et connaît jusqu'à présent un succès inégal. Mais elle a failli pour les systèmes fortement corrélés tels les oxydes de métaux de transitions et les terres rares. Plusieurs

améliorations à la GGA ne cessent de voir le jour, on peut citer les méthodes souvent dites méta-GGA [20-22] qui tiennent compte des dérivées d'ordre supérieur de la densité électronique par rapport à la position. En tirant profit du traitement exact de l'énergie d'échange par la méthode HF, des méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergies avec l'énergie GGA ont vu le jour. La plus répandue est la méthode de « Becke à trois paramètres » (B3) [22]

VI. Approches pour les systèmes fortement corrélés :

Toutes les différentes fonctionnelles (LDA, GGA, méta-GGA, etc.) sont limitées face aux systèmes fortement corrélés (avec des états d et f), tels les oxydes de métaux de transitions et les terres rares ; le modèle du gaz homogène n'est plus valable pour un traitement correct. Une approche basée sur le modèle d'Hubbard [23-25] est venue améliorer ces fonctionnelles en ajoutant un paramètre U de répulsion électrostatique et ces fonctionnelles sont dites généralement LDA+U et GGA+U [26-28].

Il faut ajouter que pour certains cas de certains systèmes, il faut tenir compte de l'effet souvent appelé spin-orbite, dans lequel on tient compte de l'interaction entre le spin de l'électron et de son mouvement sur son orbitale, car le mouvement de l'électron sur son orbite donne naissance à un champ magnétique proportionnel à son moment cinétique \vec{L} . Celui-ci peut interagir souvent avec le moment magnétique intrinsèque \vec{S} associé au spin du même électron. Il faut donc prendre en considération le nombre quantique \vec{J} du moment angulaire total, défini par la somme du moment angulaire orbital \vec{L} et le spin \vec{S} . Ce qui permet par exemple de lever la dégénérescence des états énergétiques. Mais malgré tout, ce type d'interaction reste relativement faible.

VII. La DFT+U :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est un outil très puissant et très pratique pour la prédiction et l'étude des propriétés des différents types de

matériaux. Bien que la précision de la DFT soit acceptable et valide pour certaines propriétés telles que les propriétés structurales et cohésives, la DFT échoue dans la prédiction de certaines propriétés dans le cas de certaines familles de matériaux, tel que les propriétés électroniques, et les propriétés qui leur sont liées, des semiconducteurs, et de certains isolants, et certains matériaux fortement corrélés, etc. [29]. Pour remédier à ces insuffisances, certaines fonctionnelles hybrides, qui font appel aux équations de Hartree-Fock (HF), mais cette approche est pénalisante de point de vue temps de calcul. Cependant, dans certains cas même cette procédure échoue à prédire les gaps des semiconducteurs avec de fortes corrélations tels que les isolants de Mott [30,31,25]. La recherche de solutions correctives alternatives a abouti avec l'approche DFT+U qui repose sur le modèle d'Hubbard, qui s'est avérée aussi fiable que d'autres méthodes mais qui présente l'avantage du moindre coût temps de calcul. La correction U améliore la description des propriétés physiques (électroniques, magnétiques, structurales, les énergies de Formation, les transferts d'énergie entre électrons, les réactions chimiques, etc.) [31]. Le succès relatif de la méthode DFT+U est dû au fait qu'elle tient compte des interactions électroniques sous-estimées avec la DFT, et ce en ajoutant un paramètre numérique attribué d'une manière semi-empirique (le facteur U) [30]. L'une des méthodes les plus implémentées dans les codes de DFT+U, et les plus utilisées dans le domaine des sciences des matériaux et de la physique et la chimie computationnelle on trouve bien sûr la LDA+U [32] et la GGA+U. Cependant, il faut noter que la réussite de la DFT+U repose énormément sur le bon choix de la valeur du facteur U.

Reposant sur le modèle d'Hubbard, la DFT+U est formulée pour bien améliorer la description de l'état fondamental des systèmes corrélés.

Cette correction U est ajoutée dans les fonctionnelles de la densité locale et semi-locale. La correction U traite la forte interaction Coulombienne des électrons dits localisés (électrons d et f) avec un terme supplémentaire de type Hubbard. La force d'interactions pour les électrons d et f est décrite par un couple de paramètres : le terme de Coulomb U et le terme d'échange J. ces deux termes U et J peuvent être obtenus par calcul ab initio, mais sont généralement obtenus de manière semi-empirique. Dans la méthode DFT+U

l'énergie totale du système (E_{LDA+U}) est généralement la somme de la fonctionnelle d'énergie LDA standard (E_{LDA}) pour tous les états (même les états corrélés d et f) et de l'énergie de la fonctionnelle de Hubbard (E_{Hub}) qui décrit seulement les états corrélés. En raison du terme additif d'Hubbard, il y aura une double erreur de comptage pour les états corrélés ; par conséquent, un terme de "double comptage" (E_{dc}) doit être déduit de l'énergie totale qui décrit les interactions électroniques dans une sorte de champ moyen [31] :

$$E_{LDA+U}[\rho(r)] = E_{LDA}[\rho(r)] + E_{Hub}[n] - E_{dc}[n] \quad (I.5)$$

Néanmoins, le terme E_{dc} n'est pas défini de manière unique pour chaque système et diverses formulations peuvent être appliquées à différents systèmes. C'est pour ça qu'on trouve plusieurs implémentations de la DFT+U. il est d'usage dans les implémentations de DFT+U d'utiliser, à la place du paramètre d'interaction U , un paramètre U effectif : $U_{eff} = U - J$, où le paramètre « J » est appelé terme d'interaction d'échange qui tient compte de Couplage de la règle de Hund.

VIII. Les méthodes de modélisation des fonctions d'ondes :

Lors de la solution du problème à N corps, on est aussi confronté au problème des fonctions d'ondes ; et là, il faut noter que le choix des bases des fonctions d'ondes est aussi crucial pour la qualité des résultats ainsi que pour le temps de calcul. On peut citer la méthode des ondes planes ou APW (pour Augmented Plane Wave Method) formulée par Slater [33], qui est la base des autres méthodes qui suivront et LAPW (pour Linearized APW) développée par Anderson [34] et la méthode des orbitales linéarisées [35,36]. Dans le cadre de ce travail, on utilise la méthode FP-LAPW (pour Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Method) qui est dotée d'une bonne précision tout en étant rapide (temps machine réduit relativement). En effet, celle-ci est basée sur l'APW mais avec plusieurs améliorations, concernant le potentiel complet et le choix du modèle des sphères atomiques sans chevauchement, avec des

régions interstitielles; cependant, ici on distingue deux régions, à savoir le cœur (constitué du noyau et des électrons qui lui sont proches) et les électrons de valence, qui sont plus loin du noyau. Ce qui n'empêche pas d'avoir affaire, des fois, à des états semi-cœur. Une amélioration consiste à utiliser des orbitales locales pour certaines situations pour bien traiter tous les états correctement.

Références :

- [1] E. Schrödinger, Phys. Rev., **28**, 1049 (1926)
- [2] R. Parr and W. Yang, "*Density Functional Theory of Atoms and Molecules*", ed. Oxford University Press, New York, (1989)
- [3] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928)
- [4] V. Fock, Z. Phys. **61**, 126 (1930); **62**, 795 (1930)
- [5] M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. der Phys., **84**, 457 (1927)
- [6] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phi. Soc. , **23**, 542 (1927)
- [7] E. Fermi, Z. Phys., **48**, 73 (1928)
- [8] P. A. M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc., **26**, 376 (1930)
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev., **136**, B864 (1964)
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev., A**140**, 1133 (1965)
- [11] L. J. Sham and W. Kohn, Phys. Rev., **145**, 561 (1966)
- [12] E. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1001 (1934)
- [13] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980)
- [14] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981)
- [15] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C **4**, 2064 (1971)
- [16] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev., B**45**, 13244 (1992)
- [17] A. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 1372 (1993)
- [18] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992)
- [19] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996)

- [20] P. Jemmer et P. Knowles, *Phys. Rev. A* **51**, 3571 (1995)
- [21] R. Neumann and N. Handy. *Chem. Phys. Lett.* **266**, 16 (1997)
- [22] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **104**, 1040 (1996)
- [23] J. Hubbard. *Proc. Roy. Soc.*, A276-238 (London), (1963)
- [24] O. Gunnarsson, O. K. Andersen, O. Jepsen and J. Zaanen. *Phys. Rev.*, B **39**, no. 3, 1708 (1989)
- [25] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, “Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I,” *Phys. Rev. B* **44** (3), 943–954 (1991). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.943>,
- [26] V. I. Anisimov and O. Gunnarsson. *Phys. Rev.*, B **43**, no. 10, 7570 (1991)
- [27] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk and G. A. Sawatzky. *Phys. Rev.*, B **48**, 16929 (1993)
- [28] P. Novak, F. Boucher, P. Gressier, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev.*, B **63**, 235114 (2001)
- [29] S. A. Tolba, , K. M. Gameel, B. A. Ali, H. A. Almossalami, and N. K. Allam, (2018). “The DFT+U: Approaches, Accuracy, and Applications. Density Functional Calculations” - Recent Progresses of Theory and Application. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72020>
- [30] B. Himmetoglu, A. Floris, S. De Gironcoli, M. Cococcioni, “ Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA+U description of correlated systems”. *International Journal of Quantum Chemistry.*,114:14-49 (2014). <https://doi.org/10.1002/qua.24521>
- [31] M. Cococcioni, “ The LDA+U approach: A simple Hubbard correction for correlated ground states. *Correlated Electrons: From Models to Materials Modeling and Simulation* “, Forschungszentrum Julich, Germany. 2 (2012)

[32] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Lichtenstein, “First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: The LDA + U method,” *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (4), 767 (1997).
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/4/002>,

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

[34] O. K. Anderson, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975)

[35] D. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991)

[36] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000)

Chapitre 2

Méthode et paramètres de calcul

Introduction :

Les calculs menés dans cette étude sur le matériau NiSi, ont été effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité et réalisés par le code wien2k.

Dans ce chapitre on va décrire le code Wien2k brièvement et ensuite citer les méthodes et approximations employées pour réaliser les différents calculs ab initio des différentes propriétés et paramètres du NiSi. Ainsi que les paramètres utilisés par le code Wien2k. On donne aussi un aperçu du code Wien2k, qui intègre ces méthodes de calcul ab initio.

I. Brève description du code WIEN2k :

Le code WIEN2k développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz et leurs collaborateurs [1], représente une application réussie de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [2], il est un des codes les plus exacts disponible pour les calculs de propriétés électroniques des matériaux, et il est utilisé par plus de 900 groupes de recherche à travers le monde [3]. Ce code est appliqué avec succès à de grands problèmes, tel que le gradient du champ électrique [4], les systèmes supraconducteurs à haute température [5], les surfaces des métaux de transition [6], les oxydes non ferromagnétiques [7], et les molécules [8]. Le code WIEN2k comprend différents programmes indépendants (figure II. 1) [9], qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Le calcul avec WIEN2k consiste en deux parties essentielles [3]:

- Une phase de l'initialisation selon différents paramètres auxquels on accède, où une densité de charge initiale sera calculée.
- L'exécution du cycle self consistant (SCF) où une dernière densité de charge électronique sera calculée itérativement.

La première partie de L'initialisation consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes auxiliaires qui génèrent [9]:

NN : Un programme qui calcule les distances entre les atomes, afin de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : un programme qui produit les densités atomiques, et détermine comment les différents orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure des bandes, comme les états du cœur avec ou sans orbitales locales.

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

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

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

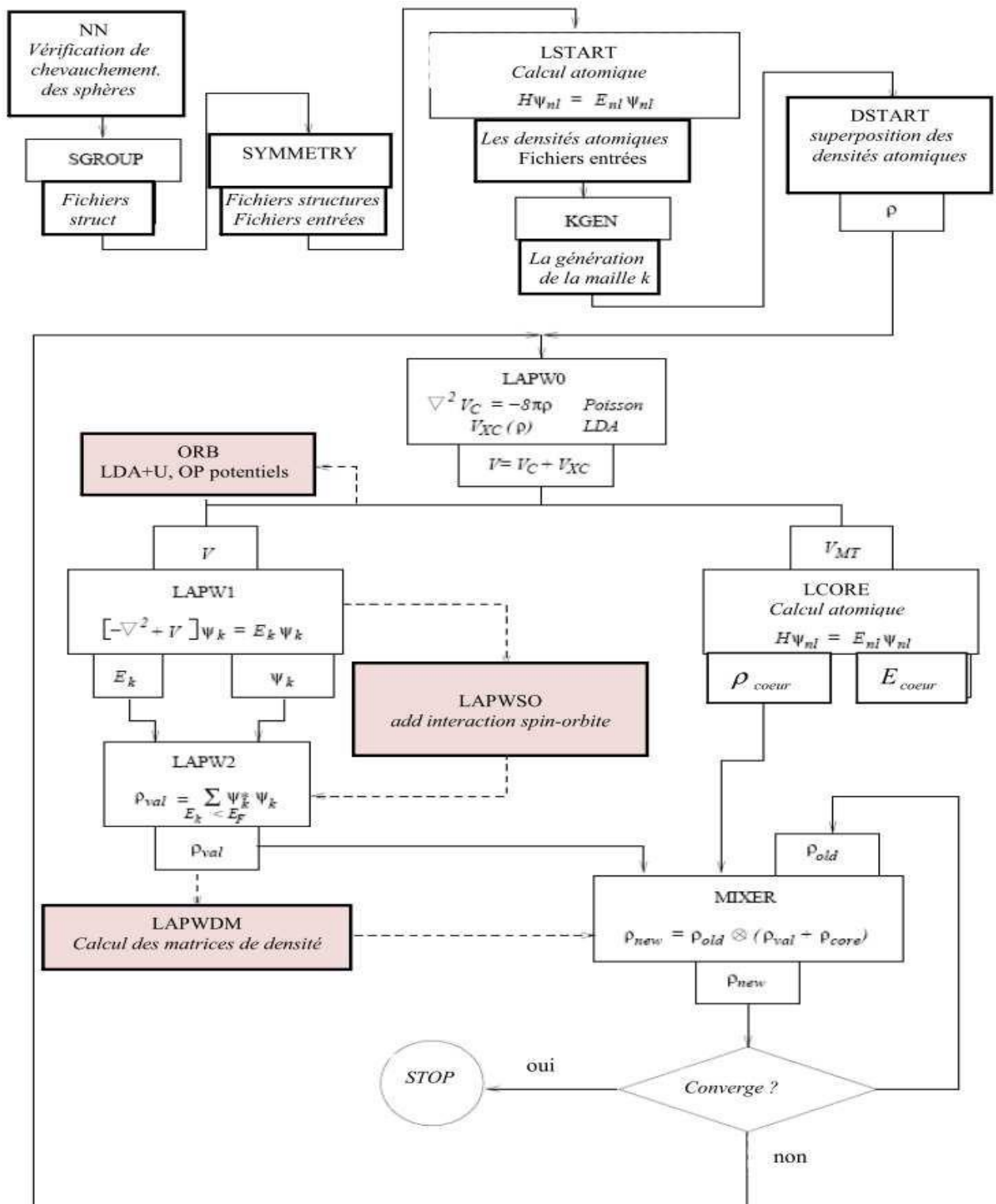


Figure II.1 : Cycle utilisé par l’organigramme du code WIEN2k [9].

La deuxième partie est consacrée au calcul du cycle (SCF) illustré par la (figure II.2) [10], qui est composé de cinq programmes indépendants [11]:

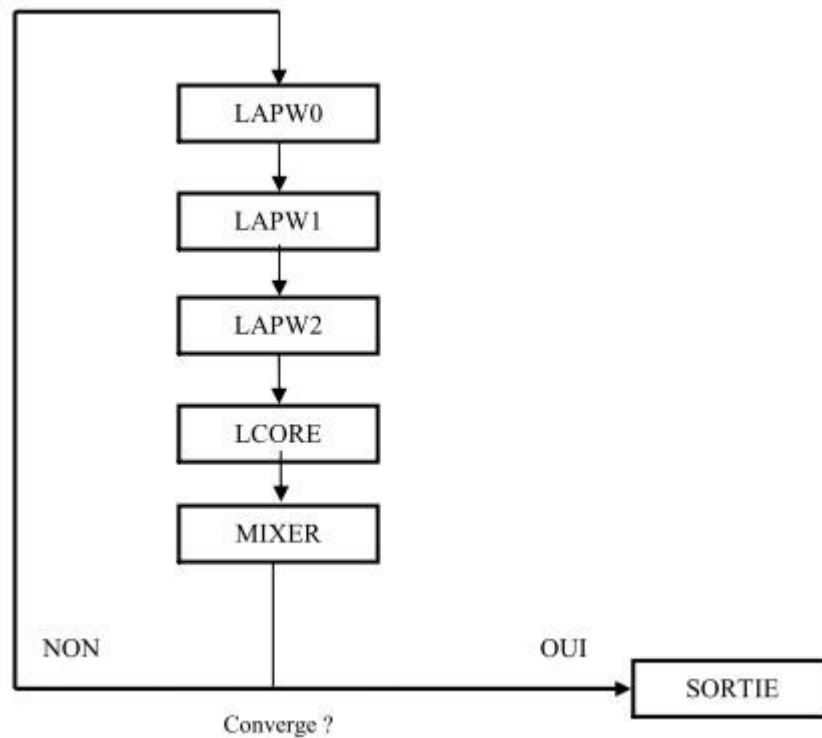


Figure II.2 Le schéma du cycle SCF de WIEN2k [10]

- (1) LAPW0 : Génère le potentiel d'une densité de charge donné.
- (2) LAPW1: Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et vecteurs propres.
- (3) LAPW2: calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.
- (4) CORE: calcul les états du cœur et les densités.
- (5) MIXER: mélange les densités générées par LAPW2 et CORE avec la densité l'itération antérieure pour produire une nouvelle densité de charge.

LPW0, LPW1, et LPW2 s'exécutent d'une manière itérative jusqu'à ce qu'ils atteignent un état cohérent. Ils commencent par une densité de départ, déduite de la superposition des densités électroniques de tous les atomes de la cellule unité (clmsum). La commande LAPW0 calcule «le potentiel externe» comme la somme du potentiel de coulomb et d'échange et corrélation en utilisant toute la densité comme entrée, et renvoie les composants sphériques (vsp) et non-sphériques (vns) comme entrée dans LAPW1 afin de résoudre les équations de

Kohn-Sham pour le calcul des valeurs propres des énergies des orbitales et les vecteur propres, ces derniers sont utilisés pour calculer la densité électronique de valence (clmval) par LAPW2. Cette densité trouvée ainsi que la densité des états du cœur (clmcor) calculée par LCORE sont ajoutées et mélangées à la densité du cycle précédent par MIXER qui va produire une nouvelle densité de charge, cette dernière est utilisée comme entrée dans LAPW0 dans le cycle suivant. Ce cycle est répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint. Grâce à d'autres programmes présents dans le code WIEN2k, d'autres propriétés peuvent être calculées telles que la densité de charge, structure des bandes, densité d'états, etc.

II. Méthodologie et Paramètres de calcul :

Les calculs réalisés dans cette étude sont effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k [9]. Les atomes du composé GdFeSi sont traités par la méthode FP-LAPW. Dans cette méthode les fonctions d'ondes, la densité de charge et le potentiel sont développés en harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin (MT) non chevauchées, et en ondes planes dans la région interstitielle restante de la cellule unitaire.

Il faut noter que dans le code Wien2k, les états de cœur et de valence sont traités différemment. Les états de cœur sont traités par une approche relativiste de Dirac-Fock, tandis que les états de valence sont traités par une approche relativiste scalaire.

Les fonctions électroniques d'échange et de corrélation ont été traitées en utilisant l'approximation du gradient généralisé (PBE-GGA) [12]. Parallèlement, nous avons utilisé un ensemble approprié de points k pour calculer l'énergie totale. Un degré de convergence satisfaisant est atteint en considérant un nombre de fonctions de base FP-LAPW à une énergie de coupure de $R_{MT} * K_{max}$ (R_{MT} est le plus petit rayon des sphères muffin-tin dans la cellule unitaire et K_{max} est la valeur maximum du module du vecteur d'onde de la maille du réseau réciproque). Nous considérons que les calculs auto-cohérents (self consistent) ont convergé lorsque l'énergie totale est stable à 0.1 mRy. On a

commencé par la relaxation des positions atomiques ; une fois la structure relaxée obtenue, nous avons utilisé ces positions atomiques pour calculer les paramètres d'équilibre de la structure (paramètres de maille, volume et les modules de compressibilité), et ce en ajustant l'équation de la courbe de l'énergie totale en fonction du volume à l'équation de Murnaghan [13].

Pour tenir compte de la forte corrélation de l'atome de Gadolinium, qui est un atome lourds, et où la présence des états 5d et 4f influence intensivement les propriétés électroniques et magnétiques du composé GdFeSi, on a préféré utiliser l'approche d'Hubbard pour les électrons 4f du Gd, cette approche qui introduit le Potentiel d'échange et de corrélation U ($U_{\text{eff}}=U-J$, U étant le potentiel de répulsion de Coulomb et J celui de l'échange entre les électrons proches voisins), deux valeurs différentes du paramètre U_{eff} sont utilisées pour les calculs, pour vérifier l'influence de cette valeur sur les différentes propriétés calculées dans le cadre de cette étude.

Les données de la structure du GdFeSi pris en compte et paramètres de calcul utilisés :

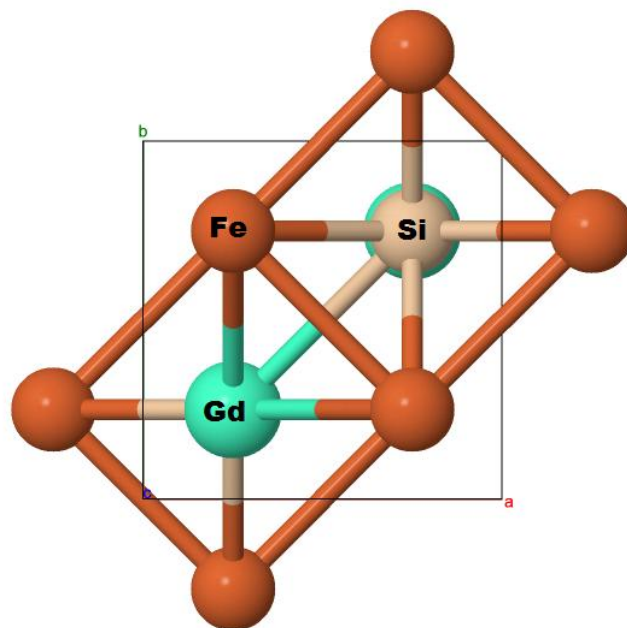


Figure II.3 Cellule unitaire du composé GdFeSi pour le système tétragonal [14]

Structure cristalline : tétragonale ($a=b \neq c$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) de type CeFeSi

Groupe d'espace : 129 (P4/nmm)

Les atomes Gd occupent les sites Wyckoff (2c) (1/4, 1/4, zGd),

Les atomes Fe occupent les sites Wyckoff (2a) (3/4, 1/4, 0)

Les atomes Si occupent les sites Wyckoff (2c) (1/4, 1/4, zSi)

R_{MT} (Gd) = 2.50 Bohr , R_{MT} (Fe, Si) = 2.10 Bohr,

$R_{MT} \cdot K_{max} = 8$ Ry

Nombre de points k = 2200

U_{eff} (Gd[4f]) = 8 eV [15] et 6.6 eV [16]

La configuration électronique prise en compte dans ce travail est comme suit :

Si : [Ne] 3s² 3p²

Fer : [Ar] 4s² 3d⁶

Gd: [Xe] 6s² 4f⁷ 5d¹

Références :

- [1] K. Schwarz, P. Blaha, *Comput. Mater. Sci.* 28, 259 (2003).
- [2] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comp. Phys. Commun.* 147, 71 (2002).
- [3] C. Hébert, *Micron* 38, 12–28 (2007).
- [4] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *phys. Rev. Lett.* 75, 3545 (1995).
- [5] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev.* B42, 2051 (1990).
- [6] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 74, 1387 (1995).
- [7] X. G. Wang, W. Weiss, S. K Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler *Phys. Rev. Lett.* 81, 1038 (1998).
- [8] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, C. Ambrosch-Draxl, *Comp. Phys. Commun.* 94, 31 (1996).
- [9] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, “An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties”, Vienna University of Technology, Austria, ISBN 3-9501031-1-2, (2001)
- [10] Shiwu Gao, *Computer Physics Communications* 153, 190–198 (2003)
- [11] Max Petersen, Frank Wagner, Lars Hufnagel, Matthias Scheffler, Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, *Computer Physics Communications* 126, 294– 309 (2000).
- [12] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996)
- [13] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, 5390 (1944)
- [14] https://materials-springer-com/isp/crystallographic/docs/sd_1013704
- [15] X. B. Liu and Z. Altounian, *Journal of Applied Physics*, 107, 09E103 (2010)
- [16] S. Talakesh and Z. Nourbakhsh, *J. Supercond. Nov. Magn.* 30, 2143–2158 (2017)

Chapitre 3

Résultats et discussion

Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter les principaux résultats de calculs effectués des principales propriétés du composé intermétallique GdFeSi dans sa structure la plus connue et étudiée qui est la structure tétragonale. Cette structure a été étudiée et validée par plusieurs travaux expérimentaux et théoriques de renommée comme cité dans l'introduction générale de ce mémoire.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'optimisation de la structure cristalline de notre composé, en déterminant les positions atomiques optimales par relaxation de la structure cristalline, puis on a effectué une optimisation du volume pour trouver les paramètres de maille et le volume de cette structure tétragonale, on a aussi calculer le module de compressibilité B , sa dérivée B' et l'énergie totale du système. Après ces propriétés structurales, nous sommes passés à l'étude de la structure électronique à travers l'analyse de la structure de bandes électroniques et la densité des états électroniques. Pour entamer la présentation des résultats des calculs des propriétés magnétiques.

I. Les propriétés structurales :

La première étape de l'étude de la structure du composé GdFeSi est obligatoirement la minimisation des paramètres internes (positions atomiques). Pour ce faire, on a procédé à la relaxation des positions atomiques avec l'approximation GGA et GGA+U avec polarisation de spin, comme déjà mentionné plus haut dans ce mémoire, deux valeurs du paramètre U_{eff} sont utilisées, ces valeurs ont été utilisées dans certain travaux précédents sur le composé GdFeSi [1] et [2]. Les positions atomiques ainsi trouvées sont présentées et comparées avec celles des autres travaux expérimentaux et théoriques dans le tableau III.1.

	Z(Gd)	Z(Si)	observation
Notre travail	0.6830	0.1789	GGA
	0.6827	0.1750	GGA+U ($U_{\text{eff}}= 6.6$ eV)
	0.6807	0.1791	GGA+U ($U_{\text{eff}}= 8$ eV)
exp	0.67	0.17	[3]
LDA+U	0.664	0.176	[1] $U_{\text{eff}}= 8$ eV

Tableau III.1 Positions atomiques optimisées et calculées par GGA et GGA+U en comparaison avec d'autres travaux

Il est à constater les points suivants :

- globalement, on remarque un très bon accord entre les valeurs des positions atomiques trouvées par un calcul par GGA ou par GGA+U avec l'expérience et avec les autres travaux théoriques.
- les quelques différences minimes dans les valeurs trouvées par rapport à quelques travaux expérimentaux sont justifiés par le fait que ces expériences sont réalisées sur des couches minces ou/et à températures ambiantes et/ou avec des polycristaux, or nos calculs sont faits à $T= 0$ K

(calcul à l'état fondamental).

Après l'obtention des positions atomiques relaxées et optimisées des atomes du Gd et du Si, on a alors procédé à l'optimisation de la structure cristalline en variant le volume total de la cellule unitaire du système ainsi conçu, ce qui permet de trouver l'énergie totale du système et ainsi trouver la valeur minimale de cette énergie qui correspond à la densité électronique du volume d'équilibre comme énoncé par le théorème de l'énergie minimale de Hohenberg et Kohn. Cette variation de l'énergie totale en fonction de la variation du volume réalisée par GGA et GGA+U est présentée par les trois figures III.1, III.2 et III.3.

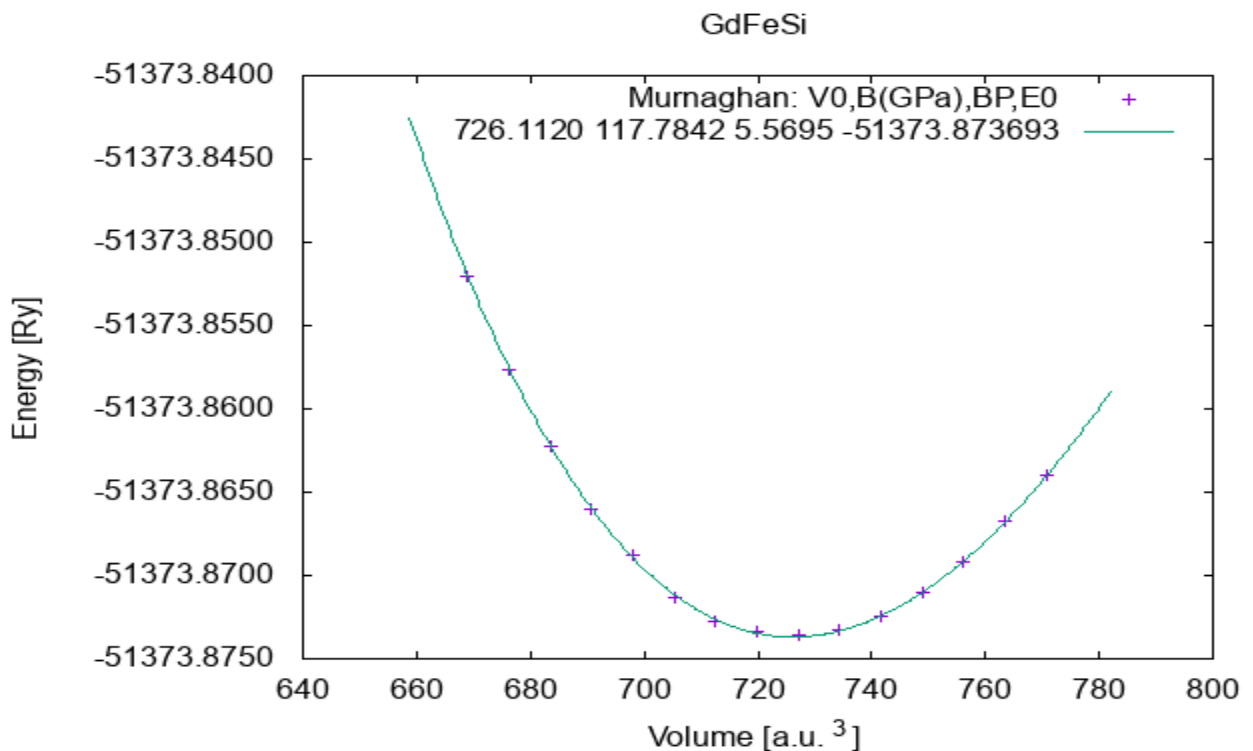


Figure III.1 variation de l'énergie totale du GdFeSi en fonction du volume par GGA

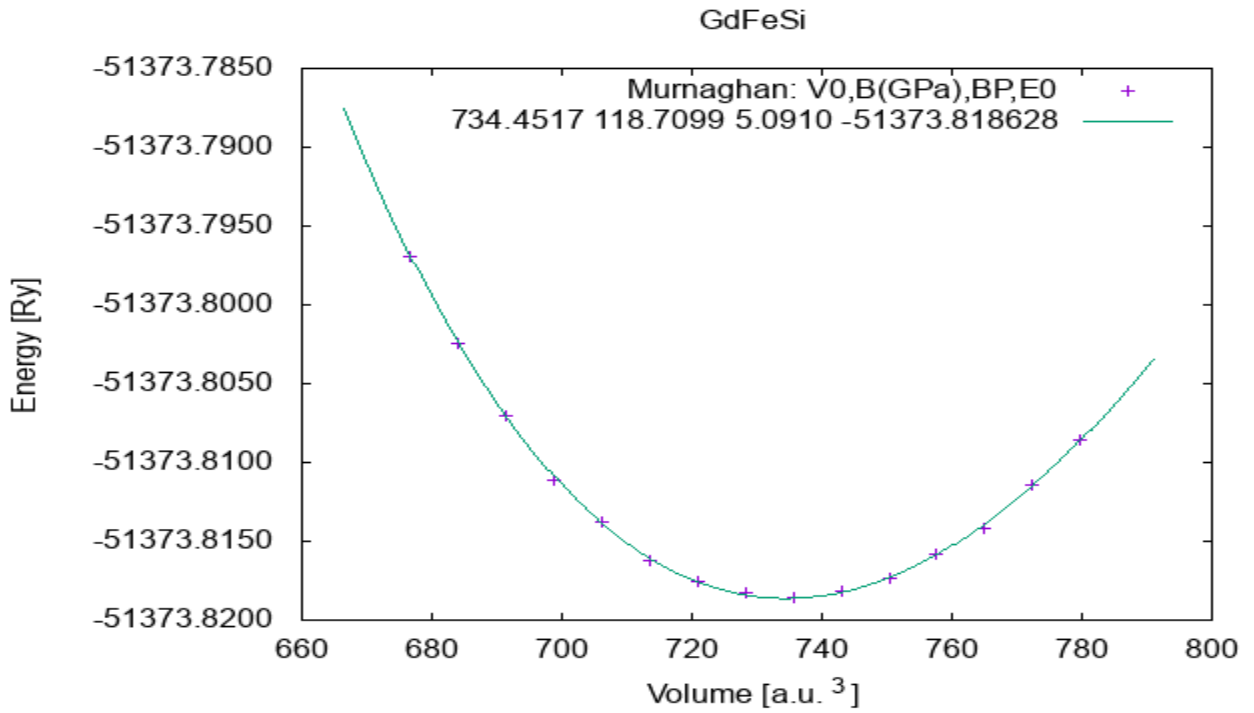


Figure III.2 variation de l'énergie totale du GdFeSi en fonction du volume par GGA+U ($U_{eff}=6.6$ eV)

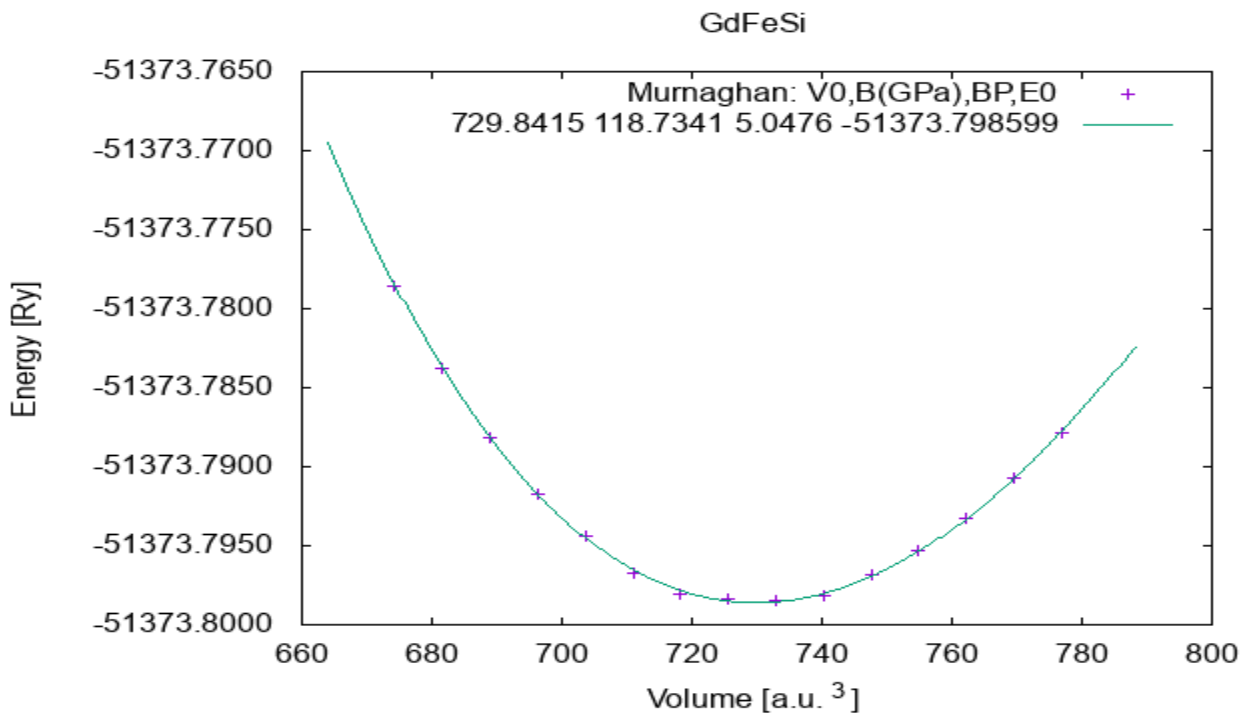


Figure III.3 variation de l'énergie totale du GdFeSi en fonction du volume par GGA+U ($U_{eff}=8$ eV)

L'optimisation de la structure du composé GdFeSi consiste à étudier la variation de l'énergie totale en fonction du volume. Et ce pour trouver la valeur du volume d'équilibre qui correspond à l'énergie totale minimale d'équilibre du système, donc correspond à la densité électronique du système en équilibre, et qui permet de trouver les autres propriétés par la suite. Pour déterminer les paramètres d'équilibre, à savoir le volume, les paramètres de maille, le module de compressibilité B et sa dérivée B' , on a effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du volume (donc des paramètres de maille). Le volume d'équilibre, et par conséquent les paramètres de maille à l'équilibre sont calculés en ajustant la courbe de l'énergie totale obtenue à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [4].

Les valeurs obtenues des différents paramètres de la structure tétragonale du GdFeSi d'équilibre ainsi optimisée sont regroupées dans le tableau III.2.

	a (Å)	c (Å)	c/a	B(GPa)	V (Å ³)	
Notre travail	4.109	6.370	1.55	117.78	107.60	GGA
	4.083	6.527	1.60	118.71	108.83	GGA+U : U _{eff} =6.6 eV
	4.159	6.25	1.50	118.73	108.15	GGA+U : U _{eff} = 8 eV
LDA+U	3.976	6.810	1.713			[1]
GGA	3.977	6.682	1.680	117.0		[2] + SOC *
GGA+U	3.996	6.722	1.682	118.0		[2] + SOC:U _{eff} =6.6 eV
exp	4.001	6.818	1.704		109.20	[3]
exp	3.984	6.751	1.694		107.20	[5]
exp	4.000	6.815	1.704			[6]

* SOC : couplage spin-orbite.

Tableau III.2 les paramètres de maille, le module de compressibilité, et le volume de la cellule unitaire du GdFeSi obtenus par GGA et GGA+U en comparaison avec les résultats obtenus par les autres travaux disponibles

D'après ces valeurs, on peut relever les points suivants :

- Globalement, les résultats obtenus par GGA+U sont plus meilleurs que ceux obtenus par GGA;
- Les valeurs obtenues par GGA+U concordent mieux avec celles de l'expérience.
- Les résultats obtenus par GGA surestiment légèrement les paramètres de maille et le volume. Ce qui est relevé toujours pour cette méthode, et a été validé par la communauté scientifique.
- L'introduction de l'approche d'Hubbard modélise mieux la réalité ses systèmes fortement corrélés, c'est pour ça qu'elle a amélioré nettement nos résultats, d'ailleurs ceci est observé même pour les autres travaux théoriques, surtout ceux où le choix d'une bonne valeur du paramètre U_{eff} influe positivement sur les résultats, tel que le travail de Talakesh [6], où U_{eff} est calculée spécifiquement dans le cas du composé GdFeSi et non prise sur d'autres considérations, tel que pour le travail de Liu[1].
- Le choix de la valeur du facteur d'Hubbard U est aussi important et influence les résultats obtenus, pour nos calculs on a pris deux valeurs de la littérature ($U_{\text{eff}}= 8$ eV de Liu [1] et $U_{\text{eff}}=6.6$ eV de Talakesh [6]). Et on peut déduire que la valeur de $U_{\text{eff}}=6.6$ eV donne des résultats plus proches à l'expérience, et ainsi modélise bien notre structure et ses propriétés, et c'est cette valeur qu'on va adopter pour les futures calculs des autres propriétés.
- Il y a lieu de noter qu'il a été démontré que le GGA donnait une bonne description des métaux de transition et de leurs siliciures comparativement à la LDA [7,8].

Avec les valeurs optimisées par GGA+U ($U_{\text{eff}}=6.6$ eV), pour les paramètres de la structure de notre système tétragonal, on peut alors passer à l'étude des autres propriétés électroniques et magnétiques du composé ternaire intermétallique GdFeSi.

II. Les propriétés électroniques :

1. Les structures de bandes électroniques :

La structure électronique de tout composé est d'une importance capitale pour toute étude des propriétés physiques des matériaux (électroniques, optiques, magnétiques, etc.) car l'existence ou l'inexistence et la valeur du gap électronique et la structure des bandes électroniques détermine toutes les propriétés physiques du composé en question. Les valeurs du gap au niveau de la région du niveau de Fermi déterminent la densité électronique et donc les propriétés électroniques et optiques du matériau.

Les structures de bandes de la phase tétragonale du GdFeSi calculées par GGA+U ($U_{\text{eff}} = 6.6$ eV), dans la première zone de Brillouin entre les énergies -10 eV et 8 eV selon les points de haute symétrie : $\Gamma(0,0,0)$, $X(1/2,0,0)$, $M(1/2,1/2,0)$, $Z(0,0,1/2)$, $R(1/2,0,1/2)$, $A(1/2,1/2,1/2)$, sont présentées dans la figure III.4 et III.5, le niveau de Fermi est y représenté aussi. Il y a une absence totale de gap électronique, et on dénombre quatre bandes qui croisent le niveau de Fermi pour les deux cas de spin, ce qui engendre une continuité des états électroniques, ayant pour conséquence directe le caractère métallique typique du GdFeSi.

Une forte dégénérescence est observée au alentour de 4 eV pour le spin bas, alors qu'une moins importante est observée au alentour de -8 eV pour le spin haut, ceci au moment où aucune dégénérescence n'est observée au niveau de Fermi, et dans toutes les directions de la première zone de Brillouin.

La structure de bandes est divisée en deux régions séparée par un gap d'énergie de l'ordre de 3 eV (dans la région -8 eV et -5 eV), bien visible pour les deux spins.

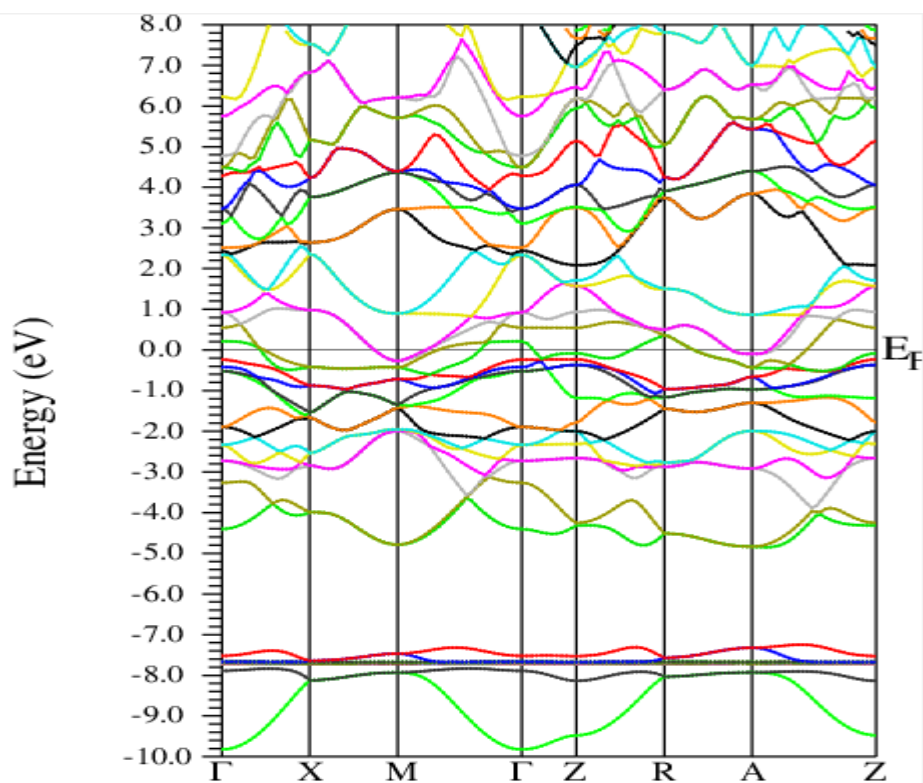


Figure III.4 structure de bandes électroniques du GdFeSi par GGA+U (spin haut)

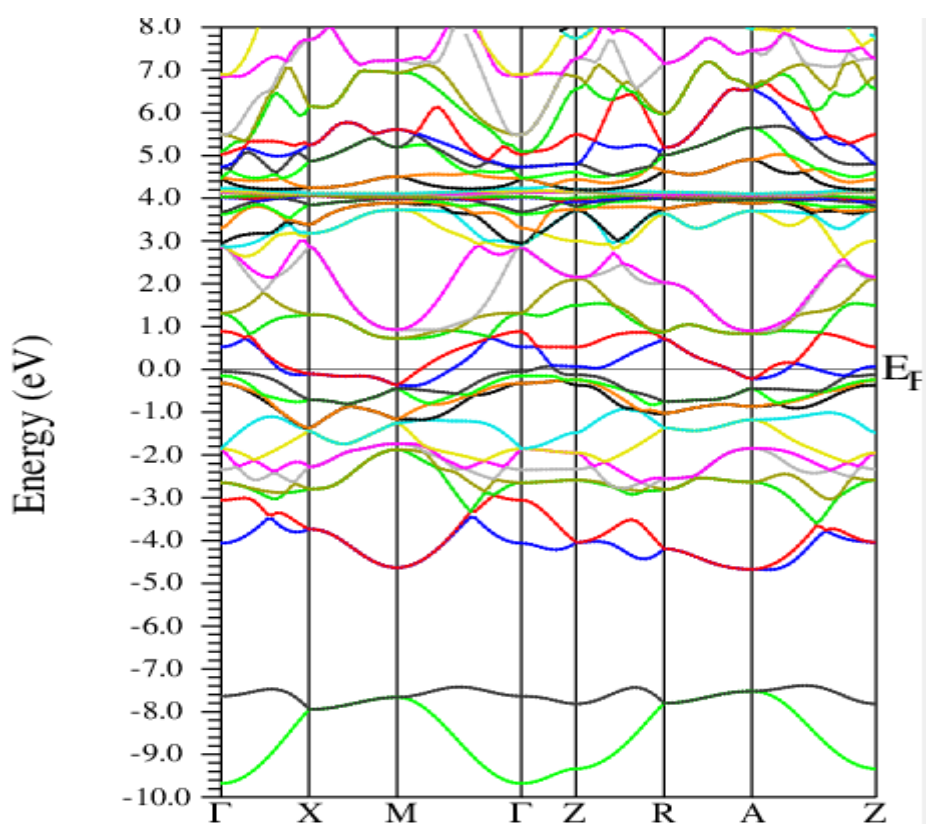


Figure III.5 structure de bandes électroniques du GdFeSi par GGA+U (spin bas)

2. Les densités d'états électroniques :

Les densités d'états du composé GdFeSi ont été calculées en utilisant les paramètres optimisés lors des calculs des propriétés structurales à l'aide de l'approximation GGA+U ($U_{\text{eff}} = 6.6$ eV). Elles sont illustrées sur les figures III.6, III.7, III.8 et III.9. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. On peut résumer les principales remarques et constats concernant ces densités comme suit :

- La densité électronique du GdFeSi peut être divisée en deux régions distinctes séparées par un gap d'environ 3 eV, ce qui confirme les structures de bandes vues précédemment.
- La majorité des états 4f du Gd (spin haut) sont complètement occupés, et sont situés -8.5 eV et -7.5 eV, au dessous du niveau de Fermi, et chevauchent avec les états s du Si. Une minorité des états 4f du Gd (spin haut et spin bas) sont vides (bandes de conduction), et sont situés bien au dessus du niveau de Fermi.
- Une continuité de la distribution de la densité d'états électronique même au niveau de Fermi pour le spin haut et pour le spin bas, et absence de gap électronique au niveau de Fermi, ce qui confirme que le GdFeSi est bien un métal type (pour les deux spins en même temps), figure III.6 et III.7.
- Un pic de densité est observé aux alentours de -8 eV (pour le spin haut), et il est formé principalement et majoritairement par les états 4f du Gd. La région la plus profonde entre -10 eV et -7 eV possède le caractère s du Si avec une faible contribution des états s et p du Fer.
- Les états 3d du Fer sont distribués principalement entre -5 eV et le niveau de Fermi (états occupés : bandes de valence).
- Une différence nette et claire entre la densité d'états totale pour le spin haut et le spin bas (figure III.6 et III.7), cependant elle est presque égale au niveau de Fermi, de l'ordre de 2.5 états/eV.

- La densité d'états électronique totale du système GdFeSi est dominée par la contribution de l'atome de Fer dans la région importante au dessous et au dessus et surtout au niveau de Fermi (figure III.6 et III.7), et dans tout l'intervalle [-5 eV, 2 eV]. C'est cette région qui donne beaucoup de caractères et propriétés au composé (qualitativement et quantitativement : liaisons, propriétés électroniques, etc.)
- Une forte domination des états d du Gd dans la densité totale du GdFeSi, surtout pour les bandes de conduction (de 2 eV à 8 eV), spin bas et haut, ce qui laisse dire que la majorité des propriétés physiques du composé GdFeSi seront imposées par l'atome de Gd, donc le rôle de l'élément de terre rare est dominant et décisif pour les composés de type RFeSi (R=terre rare), chose qui est validée par la majorité des travaux et études publiées à ce jour [1,3-6], et ce qui laisse dire que globalement le comportement du GdFeSi sera un comportement des éléments de terre rare.
- Les états atomiques qui contribuent le plus pour chaque atome au niveau de Fermi sont les états 5d du Gd, puis 3d du Fer et ensuite 3p du Si, figure III.8 et figure II.9
- Une hybridation entre états 5d du Gd et 3d du Fer au niveau de Fermi due au fait que chaque atome de Gd est entouré par quatre atomes de Fer. On assiste aussi à une hybridation entre les états 3d du Fer et 3p du Silicium au niveau de Fermi car chaque atome de Si est entouré par quatre atomes de Fer (voir figure III.10).

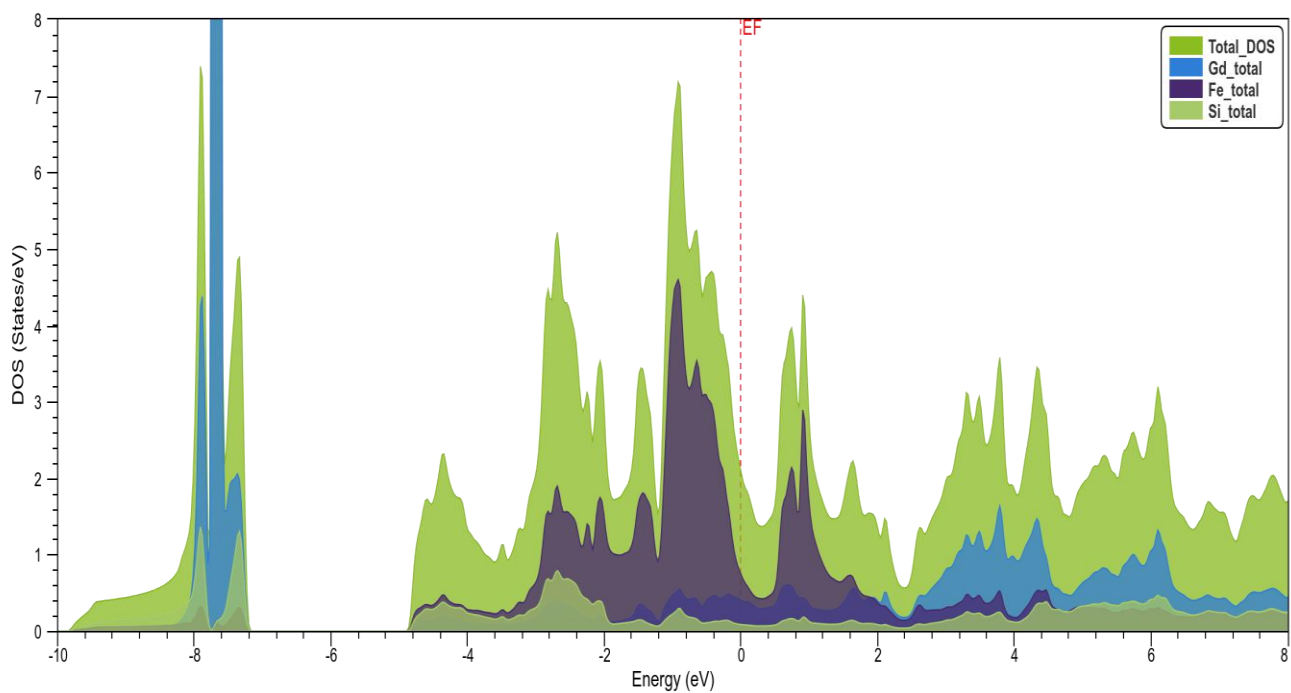


Figure III.6 Les densités électroniques totales du GdFeSi, Gd, Fe et Si obtenues par GGA+U (spin haut)

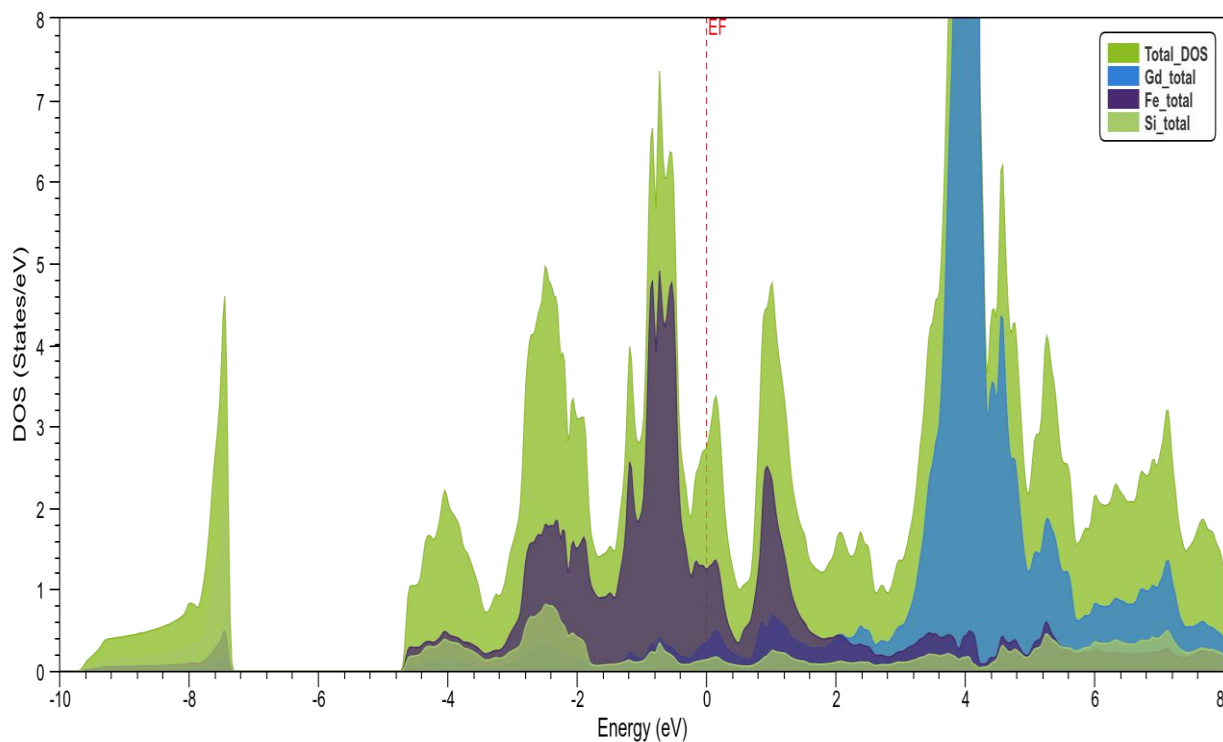


Figure III.7 Les densités électroniques totales du GdFeSi, Gd, Fe et Si obtenues par GGA+U (spin bas)

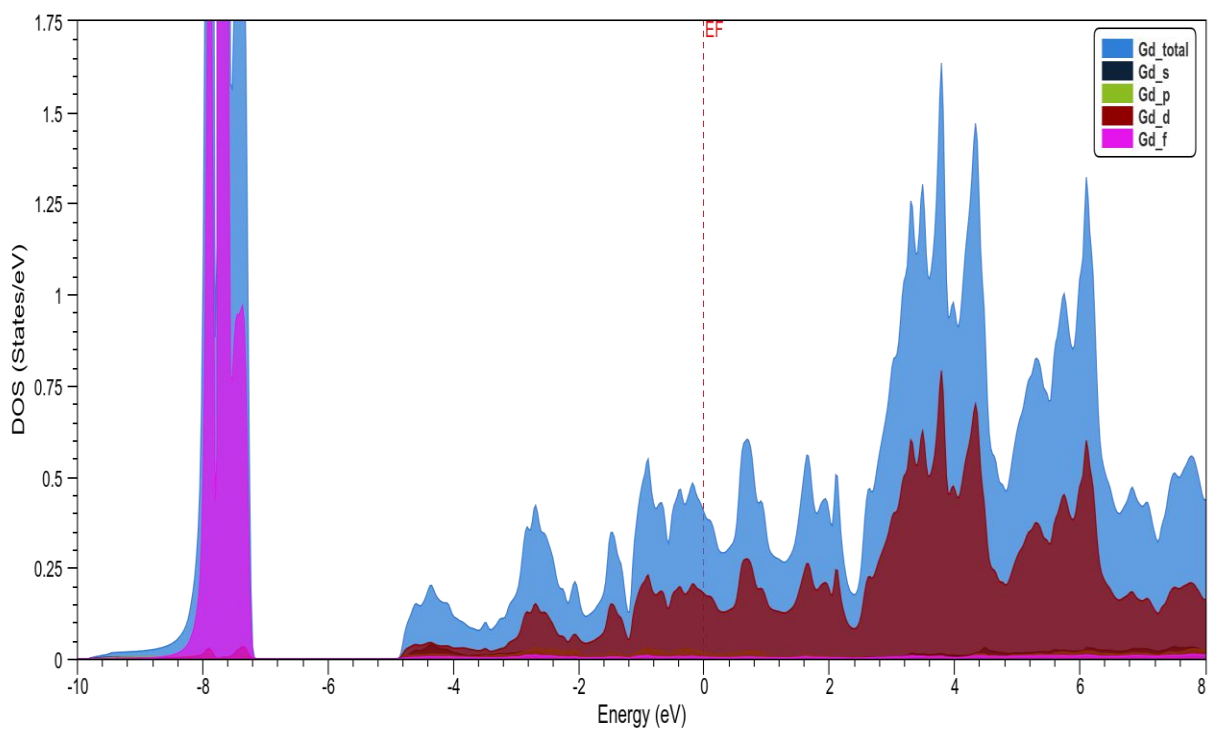


Figure III.8 Densités d'états électroniques totales et partielles du Gd obtenues par GGA+U (spin haut)

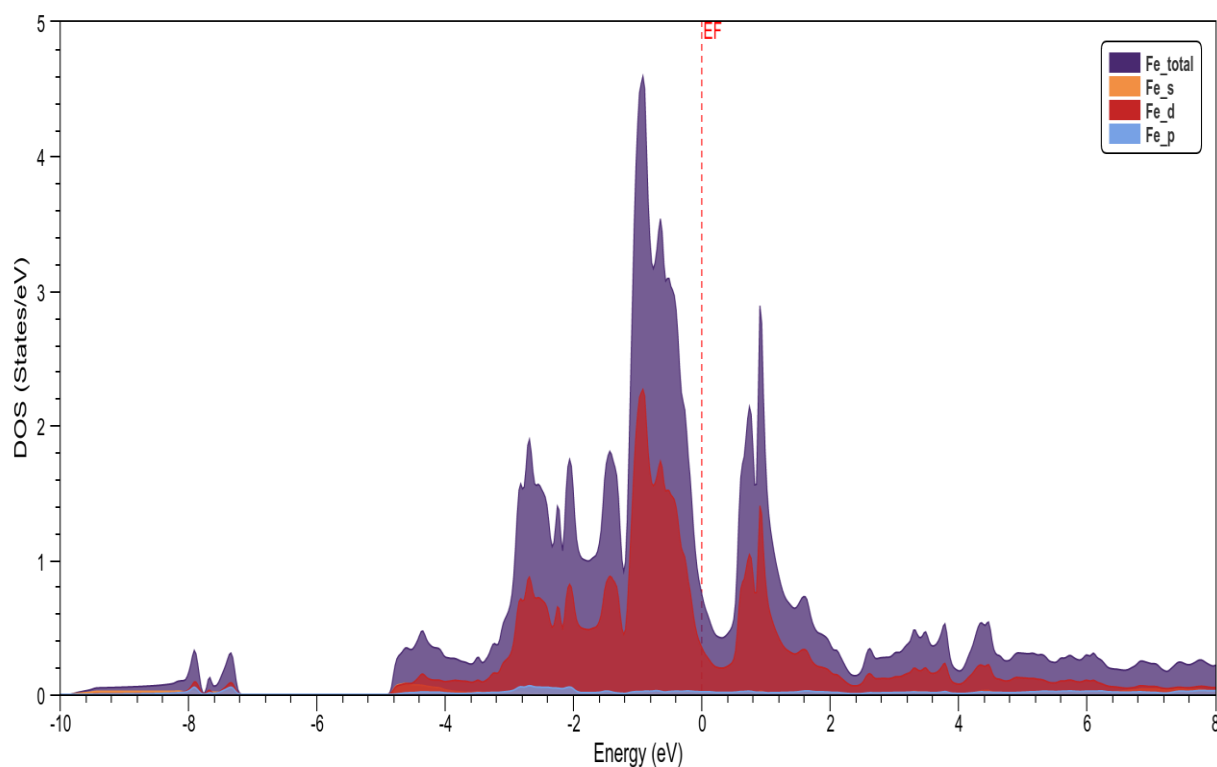


Figure III.9 Densités d'états électroniques totales et partielles du Fer obtenues par GGA+U (spin haut)

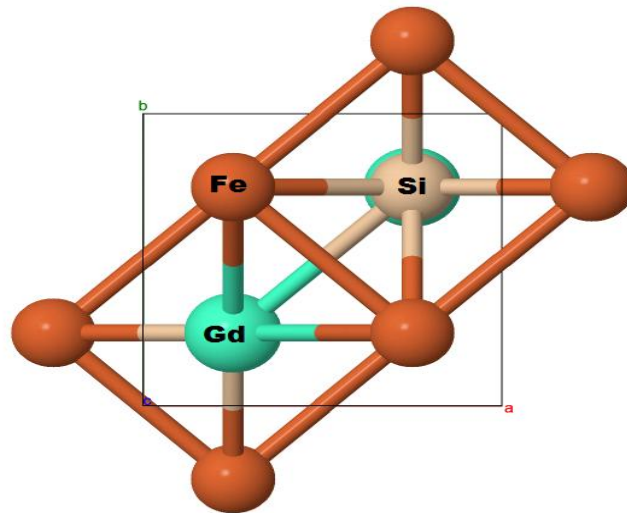


Figure III.10 Cellule unitaire du composé GdFeSi pour le système tétragonal [14]

III. Les propriétés magnétiques :

Etant donné que dans le composé GdFeSi il y a des atomes connus par leur magnétisme (Gd et Fe), on a tout pour penser à étudier le magnétisme et le comportement et les phases magnétiques dans le composé GdFeSi. En partant de ces considérations, on a effectué le calcul du moment magnétique par toutes les approximations utilisées, dans la cellule unitaire du GdFeSi. Ce calcul donne une valeur qui montre la domination de la contribution de l'atome du Gd par rapport aux autres atomes, et en découle que le magnétisme présent dans le GdFeSi est issu principalement de l'atome du Gd, et principalement celui-ci est dû à la contribution des états 5d et 4f (ce qui est prouvé par les densités électroniques partielles de ces états au niveau de Fermi). Nos valeurs du moment magnétique atomique du Gd sont plus proches de celles trouvées par les autres travaux alors qu'elles sont moins proches pour le moment magnétique total, ce qui est dû principalement par le fait d'avoir bien modélisé les phénomènes de forte corrélation de l'atome de Gd par l'introduction de l'approche d'Hubbard, et ce en utilisant le facteur U_{eff} ($U_{\text{eff}}=U-J$, U étant le potentiel de répulsion de Coulomb et J celui de l'échange entre les électrons proches voisins), et qu'on a négligé pour l'atome de Fer malgré la présence des états 3d. En fin, il faut noter qu'il a été confirmé et validé que le GdFeSi est stable dans la phase ferromagnétique [3,5,6].

	MMGd (μB)	MMT (μB)	
Notre travail	7.007	7.39	GGA
	7.16	7.53	GGA+U : 6.6 eV
	7.14	7.50	GGA+U : 8 eV
LDA+U	7.20	7.12	[1] U=8 eV
exp		7.1	[3]
GGA	6.9	7.33	[2] + SOC
GGA+U	7.08	7.18	[2] + SOC : U=6.6 eV

Tableau III.3 Les différentes valeurs du moment magnétique de l'atome Gd (MMGd) et moment magnétique total du GdFeSi (MMT) calculées par GGA et GGA+U en comparaison avec celles des autres travaux

Références :

- [1] X. B. Liu and Z. Altounian, Journal of Applied Physics, 107, 09E103 (2010)
- [2] S. Talakesh, and Z. Nourbakhsh, J. Supercond. Nov. Magn., 30 (8), 2143-2158 (2017)
- [3] R. Welter, G. Venturini, B. Malaman, J. Alloys Compd. 189, 49–58 (1992)
- [4] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944)
- [5] O. I. Bodak, E. I. Gladyshevskii, P. I. Kripyakevich, J. Struct. Chem. 11, 283–288 (1970)
- [6] M. Napoletano, F. Canepa, P. Manfrinetti, F. Merlo, J. Mater. Chem. 10, 1663–1665 (2000)
- [7] P. H. T. Philipsen and E. J. Baerends, Phys. Rev. B 54, 5326 (1996)
- [8] E. G. Moroni, W. Wolf, J. Hafner, and R. Podloucky, Phys. Rev. B 59, 12860 (1999)

Conclusion Générale

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, on a effectué des calculs de premiers principes des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé intermétallique ternaire GdFeSi. Ce composé est d'une extrême importance pour les champs d'application en relation avec la réfrigération magnétique à base de l'effet magnétocalorique.

Ce travail a été réalisé par l'emploi des approximations GGA et GGA+U, avec polarisation du spin, pour l'étude des propriétés structurales, et des propriétés électroniques et magnétiques.

Après optimisation de la structure de ce composé, on a obtenu les principaux paramètres de la structure : positions atomiques, paramètres de maille, volume, module de Compressibilité et sa dérivée.

Avec les paramètres de structure ainsi optimisés, on a effectué un calcul des propriétés électroniques et magnétiques. A la fin de ce travail, on peut formuler un certain nombre de points de conclusion importants comme suit :

- Il est important de noter que la GGA+U a donné de bons résultats en concordance avec les autres travaux expérimentaux et théoriques pour ce composé.
- L'introduction de l'approche d'Hubbard par l'utilisation du paramètre U pour les états 4f du Gd a amélioré nettement les résultats pour ce composé avec un élément de terre rare à forte corrélation.
- L'influence de la valeur du paramètre U sur les différentes propriétés a été étudié et confirmée, en utilisant deux valeurs différentes de la littérature, à savoir U= 6.6 eV et U= 8eV.
- La valeur de 6.6 eV semble, après cette étude, être la meilleur valeur, qui donne une bonne description du composé GdFeSi d'une part, et qui donne des résultats plus proches à l'expérience d'une autre part.
- Le caractère métallique typique du GdFeSi.
- La majorité des propriétés physiques (électroniques, magnétiques, liaisons, etc.) du GdFeSi sont dominés par la contribution forte des atomes du Gadolinium et du Fer, le rôle du Si est très minime.

- GdFeSi est un composé magnétique, avec un moment magnétique qui dépasse $7 \mu_B$ (donc une considérable valeur), et qui est stable dans la phase ferromagnétique comme établi par les études antérieures. Sa magnétisation est essentiellement à la contribution de l'atome du Gadolinium.
- La domination de la contribution des états 4d du Gd par rapport aux autres états du Gd au niveau de Fermi. Ce qui est typique pour les siliciures à base de métaux de transition et de terres rares.

En perspectives, pour améliorer la qualité des résultats, on pourrait mieux faire en appliquant l'approche d4hubbard pour tous les électrons 4f et 5d du Gd ainsi que les électrons 3d du Fe, en plus l'introduction de l'effet spin-orbite très présent pour les atomes lourds tel que le Gd pourrait surement donner une qualité supplémentaire à nos résultats comme établi par plusieurs études sur les métaux de transition et les atomes lourds. il faut noter que le GdFeSi possède un ensemble de propriétés structurales et magnétiques qui lui permettent d'avoir un intérêt majeur pour les applications de réfrigération magnétique, et qu'on peut améliorer son efficacité par l'amélioration de ces propriétés magnétiques, et ceci peut être réalisé par un dopage ou un alliage plus spécifique de façon à améliorer l'effet magnéto-calorique et ainsi promouvoir son utilisation future vaste pour ce genre d'applications (surtout la climatisation des véhicules et tout moyen de transport en général).