

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 des rayonnements

Par

M. AKIL Zoheir

Sur le thème

**Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du
composé LiNaO_3**

Soutenu le 20/06/2018 devant le jury composé de :

M. ZEMOULI Mostefa	Président	M.C.A	U . Saida	Président
M. BOUTALEB Habib	Rapporteur	M.C.B	U . Saida	Rapporteur
M. AMARA Kadda	Co-Rapporteur	M.C.A	U . Saida	Co-Rapporteur
M. EL KEURTI Mohammed	Examineur	Pr	U . Saida	Examineur
M. DJAAFRI Tayeb	Examineur	M.C.B	U . Saida	Examineur

Année Universitaire 2017 - 2018

Dédicace

Grâce à mon Dieu

Je dédie ce travail à :

Mes chers parents que j'aime plus que tout le monde

Mon cher grand père et ma grand-mère « Dieu les protèges »

Ma chère tante Mokhtarîa, mon cher oncle Mokhtar et sa famille

Mes frères Mohamed et Abdelmalek

Mes sœurs Imène et Khouloud

Toute la famille ; chacun par son nom

Mes amies Habib, Oussama, Hicham, Abderrahim, Lakhdar, Mohamed, Hadj, Abderrakib, Achour

Mes chers enseignants

Tous ce qui aime le bonheur pour tout le monde

AKIL ZOHEIR

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au laboratoire d'étude physico-chimiques de l'université de Saïda sous la direction de **Dr. BOUTALEB Habib** et **Dr. AMARA Kadda**.

Nous tenons tout d'abord à remercier Allah le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

En second lieu, je remercie mes encadrateurs **Dr. BOUTALEB Habib** et **Dr. AMARA Kadda** leurs précieux conseils et leur aide durant toute la période du travail.

Mes plus sincères remerciements aux membres de jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail. Ma profonde gratitude à monsieur **Dr. ZEMOULI Mestefa**, **Pr. EL KEURTI Mohamed**, **Dr. DJAAFRI Tayeb**.

Je remercie également **Dr. SAADAoui Fatiha** et **Dr. KHALFAoui Friha** pour tous leurs conseils et leurs soutiens courageux et pour leurs aides et les précieuses informations qu'elles m'ont fournies.

Je remercie sincèrement nos chers professeurs **Dr. CHEHROURI M**, **Dr. RACHDI A**, **Dr. HACHMAoui**, **Dr. BENKHALED N**, **Dr. HOCIN H**, **Dr. DJAAFRI A**, **Dr. SEDIKI A**, **Dr. BOUTALEB M**, parmi les meilleurs enseignants de l'université de Saïda.

J'associe mes remerciements à l'ensemble des permanents du département de physique, et plus particulièrement **Donia** et **Karima** pour leur soutien moral et pour leur sympathie et d'avoir s'occuper de mes demandes administratives avec un grand plaisir.

De plus, je remercie tous les professionnels de la bibliothèque pour le temps accordé et les informations obtenues et leur attention.

Je remercie également tous mes anciens professeurs chacun par son nom, et plus particulièrement **RACHDI Aziz**, **BOUMEDIENE Ahmed**, **DJEBARI Fatna**,

KOUADRI Karoum, BOUMEDIENE Baghdad, BOMADANI Amhamed, CHOT Bensakrane, RADJAA Souad, BADEK Zina, BEY Zouaoui, NAYLI Abdelkader, ACHER Lakhdar.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Résumé

Les propriétés structurales, électroniques, magnétiques du composé ternaire LiNaO_3 dans la structure pérovskite ont été calculées par la méthode des ondes planes augmentées linéarisé avec potentiel complet (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le code de WIEN2K. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). Les propriétés étudiées montrent que LiNaO_3 est un demi-métal ferromagnétique avec une polarisation de 100% au niveau de Fermi, et de moment magnétique total égale à $4 \mu_B$. Ce composé est de bon candidat pour les applications spintroniques.

Mots-clés : demi-métal, ferromagnétisme, DFT, FP-LAPW, WIEN2k.

Abstract

The structural, electronic, magnetic properties of the LiNaO_3 ternary compound in perovskite structure were calculated by the full potential-linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) which is based on density functional theory (DFT) using the WIEN2K code. We used the generalized gradient approximation (GGA-PBE) for the term exchange and correlation potential (XC). The properties studied show that LiNaO_3 is a ferromagnetic half-metal with a polarization of 100% at Fermi level, and with a total magnetic moment of $4 \mu_B$. This compound is a good candidate for spintronics applications.

Keywords: half-metal, ferromagnetism, DFT, FP-LAPW, WIEN2k.

Table de matières

Résumé.....	I
Abstract.....	II
Listes des abréviations	VI
Listes des figures.....	VIII
Listes des tableaux.....	X

Introduction générale	02
------------------------------------	-----------

Chapitre 1 : Magnétisme et les demi-métaux

1.1. Introduction.....	05
1.2. Magnétisme.....	06
1.2.a. Origine du Magnétisme.....	06
1.2.b. Les différentes formes de magnétisme	08
1.3. Matériaux magnétiques durs, matériaux magnétiques doux.....	11
1.3.a. Quelques exemples sur les matériaux durs et doux	13
1.4. Les demi-métaux.....	14
1.5. La spintronique (Electronique de spin).....	15
1.5.a. Historique et définition	15
1.5.b. Principe de la spintronique.....	17
1.6. Conclusion	20

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

2.1. Introduction.....	22
2.2. Équation de Schrödinger.....	23
2.3. Approximation de Born-Oppenheimer	24
2.4. Approximation de Hartree (Approximation des électrons indépendants)	25
2.5. Approximation de Hartree-Fock	27

2.5.a. Déterminant de Slater	27
2.6. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	29
2.6.a. Densité électronique.....	29
2.6.b. L'énergie fonctionnelle de la densité : approche de Thomas-Fermi	30
2.6.c. Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964).....	30
2.6.d. Approche de Kohn-Sham.....	32
2.6.e. Résolution des équations de Kohn-Sham	34
2.6.f. Approximation de la Densité Locale (LDA)	36
2.6.g. Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	37
2.6.h. Le potentiel Becke-Johnson modifié (mBJ)	39
2.7. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total [FP-L/APW+lo].....	40
2.7.a. La méthode APW.....	41
2.7.b. La méthode LAPW	43
2.7.c. La méthode APW+lo	43
2.7.d. La méthode FP-LAPW	44
2.8. Le code WIEN2k	45
2.8.a. Les principales étapes à suivre dans le code WIEN2k	46
2.8.a.1. La première étape c'est l'initialisation.....	46
2.8.a.2. La deuxième étape : le calcul SCF.....	47
2.8.a.3. La troisième étape : exploration des propriétés des matériaux.....	59
2.8.b. Les fichiers d'entrée et de sortie.....	59
2.9. Conclusion	52

Chapitre 3 : Résultats & interprétations

3.1. Introduction.....	55
3.2. La structure pérovskite.....	55
3.2.a. La structure pérovskite idéale	56
3.2.b. Position atomique.....	58
3.2.c. Le facteur de tolérance.....	59
3.3. Simulation Numérique	59
3.4. Tests de convergence	60

3.5.	Paramètres de calcul	61
3.6.	Les propriétés structurales	62
3.7.	Propriétés électroniques	65
3.7.a.	Structures de bandes	65
3.7.b.	La densité d'états (DOS).....	67
3.8.	Propriétés magnétiques	69
3.9.	L'énergie de formation	69
3.10.	Conclusion	70
Conclusion Générale		72
Références bibliographiques		73

Liste des abréviations

Abréviations fréquemment utilisées :

APW : Augmented Plane Waves.

APW+lo : Augmented Plane Waves + local orbitals.

BJ : Becke-Johnson potential.

DARPA : Defense Advanced Research Projects Agency.

DFT : Density Functional Theory.

DMF : Demi-Métal Ferromagnétique.

DOS: Density Of States.

DRAM : Dynamic Random Access Memory.

EF: Fermi level.

FM: Ferromagnetic.

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

FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Waves.

GGA : Generalized Gradient Approximation.

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

GMR : Giant Magneto Résistance.

GW : Green's function G and screened Coulomb interaction W.

HF : Hartree-Fock.

HK : Hohenberg-Kohn.

HMF : Half-Metal Ferromagnetic.

IBZ: Irreducible Brillouin Zone.

KS : Kohn-Sham.

LAPW : Linearized Augmented Plane Waves.

LDA : Local Density Approximation.

LDOS: Local Density Of States.

LSDA : Local Spin polarized Density Approximation.

mBJ : modified Becke Johnson potentiel.

MRAM : Magnetic Random Acces Memory.

NM: Non Magnetic.

SCF: Self-Consistent Field.

Spin-FET : Spin Field Effect Transistor.

Spin-LED : Spin Light Emitting Diode.

TMR : Tunnel Magneto Resistance.

XC : Exchange-Correlation potentiel.

Liste des figures

Chapitre 1 : Magnétisme et les demi-métaux

- Figure 1.1** : le schéma des dipôles magnétiques dans un cristal paramagnétique, ferromagnétique, antiferromagnétique et ferrimagnétique 10
- Figure 1.2** : schéma d'un cycle d'hystérésis de matériau doux. Le point H_c désigne le champ coercitif..... 12
- Figure 1.3** : schéma d'un cycle d'hystérésis de matériau dur. Le point H_c désigne le champ coercitif..... 13
- Figure 1.4** : représentation schématique de la densité d'états pour un demi-métal par rapport aux métaux normaux et aux semi-conducteurs 15
- Figure 1.5** : schéma représentative de deux couches de fer d'épaisseur 3 nm séparées par une couche de chromium d'épaisseur D 17
- Figure 1.6** : schéma du mécanisme de la GMR pour la configuration magnétique parallèle P 18
- Figure 1.7** : schéma du mécanisme de la GMR pour la configuration magnétique antiparallèle AP 29
- Figure 1.8** : schéma représentant une jonction tunnel 20

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

- Figure 2.1** : modélisation d'un Système d'électrons corrélés par un système d'électrons indépendants (Approche de KS) 32
- Figure 2.2** : schéma itératif de la procédure auto cohérente destinée à résoudre les équations de Kohn-Sham 35
- Figure 2.3** : schéma représentatif de l'approximation LDA. La distribution de la densité électronique réelle (à gauche) est approximée en plusieurs locaux de densité électronique uniforme (à droite) 36
- Figure 2.4** : division d'une cellule unitaire en une région muffin-tin et une région interstitielle 41
- Figure 2.5** : l'organigramme des programmes du code WIEN2k 48

Chapitre 3 : Résultats & interprétations

Figure 3.1 : la structure pérovskite ABO_3	57
Figure 3.2 : la structure pérovskite. Atome B à l'origine de la maille.....	57
Figure 3.3 : représentation différente de la structure pérovskite dans le cas où l'atome B est à l'origine de la maille (octaèdre BO_6 représentés).....	58
Figure 3.4 : convergence de ΔE en fonction des $R_{MT} \times K_{max}$	61
Figure 3.5 : convergence de ΔE en fonction des nombres de point K.....	61
Figure 3.6 : structure cristalline du $LiNaO_3$	62
Figure 3.7 : l'énergie totale en fonction du volume du $LiNaO_3$ pour la phase non magnétique et la phase ferromagnétique.....	63
Figure 3.8 : structure de bandes du $LiNaO_3$	66
Figure 3.9 : la densité d'état totale (TDOS) du $LiNaO_3$	67
Figure 3.10 : la densité d'états partielles (PDOS) des états s	67
Figure 3.11 : la densité d'états partielles (PDOS) des états p.....	68

Liste des tableaux

Chapitre 1 : Magnétisme et les demi-métaux

Tableau 1.1 : les températures de Curie (en kelvin) pour quelques matériaux [18] 09

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

Tableau 2.1 : les fichiers d'entrée et de sortie des sous-programmes d'initialisation... 50

Tableau 2.2 : les fichiers d'entrée et de sortie des sous-programmes de calcul SCF.... 51

Tableau 2.3 : les fichiers d'entrée et de sortie des sous-programmes d'utilitaire 52

Chapitre 3 : Résultats & interprétations

Tableau 3.1 : paramètre du réseau a_0 , l'énergie totale minimale E_0 et module de compressibilité B_0 sa dérivée B'_0 65

Tableau 3.2 : la contribution pour chaque intervalle 68

Tableau 3.3 : le moment magnétique total et partiels de composé LiNaO_3 69

Introduction générale

« *Science Ne résolut jamais un problème sans créer dix autres* »

George Bernard Shaw

Introduction générale

Jusqu'aux années quatre-vingt, le développement technologique, en particulier en électronique, s'est principalement basé sur une propriété importante de l'électron, en l'occurrence sa charge. Déjà l'exploitation exclusive de cette propriété a permis des progrès spectaculaires et qui sont concrétisés par la miniaturisation des composants électroniques jusqu'à l'invention du transistor, une invention qui a valu le prix Nobel en 1956. Pratiquement, cette invention a permis le remplacement des plaques électroniques de dimensions importantes par d'autres plaques beaucoup plus petites jusqu'à permettre la portabilité des dispositifs électroniques (radio, le téléviseur, les ordinateurs, etc.).

En 1988, Albert Fert et Peter Grunberg [1,2] ont observé lors d'une expérience un changement de résistance important lorsque, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné. Ce phénomène est appelé la magnétorésistance et à cause de son amplitude extrêmement élevée, l'appellation est devenue la magnétorésistance géante (GMR). Cette découverte a mis en évidence la naissance d'une nouvelle technologie révolutionnaire et qui est fondamentalement différente de l'électronique ordinaire. Elle est en fait basée sur l'exploitation du spin de l'électron et non pas sa charge seulement. Cette nouvelle technologie est appelée l'électronique du spin ou la spintronique. Sa principale utilisation est le stockage et le traitement des données sur des supports miniaturisés.

En parallèle à cette découverte, un nouveau défi est relevé, c'est la recherche des matériaux qui soient convenables et vecteurs de cette technologie. C'est-à-dire des matériaux qui sont magnétiques et qu'on peut utiliser en électronique. Ceci ouvre directement la voie aux semi-conducteurs et aux métaux. Effectivement, des travaux théoriques ont montré que les semi-conducteurs II-VI et III-V [3] mais dilués (DMS) sont bien convenables à la spintronique. Cependant une attention toute particulière a été portée sur un type de matériaux particulier mais aussi nouveau, ce sont les matériaux demi-métalliques ferromagnétiques (HMF pour Half Metallic Ferromagnetic). Dans ce type de matériaux, la polarisation de spin au niveau de Fermi est 100%. Autrement dit, le comportement des deux types de spins (up et down) est différent (c'est-à-dire métallique pour

un sens de spin et semi-conducteur ou isolant pour l'autre sens de spin).

Les premières études sur les HMF ont été réalisées sur les demi-Heusler NiMnSb et PtMnSb [4]. Par la suite, les études théoriques se sont succédées sur les oxydes de métaux de transition [4,5], les pnictides [6,7], les chalcogénures [8,9], les magnétites pérovskites [6]. Dans ces composés, il est établi que le magnétisme est souvent dû à l'implication des orbitales « d » du métal de transition. Tout récemment, une nouvelle classe de matériaux possédant les caractéristiques HMF a vu le jour [10,11,12]. En effet, ils s'agissent de nouveaux matériaux qui comportent un métal alcalin ou alcalino-terreux (colonne IA et IIA du tableau périodique) combiné avec des éléments des colonnes IA, IIA, IV, VA ou VIA, en particulier l'azote et l'oxygène. Dans ce cas le métal de transition n'est nullement utilisé et par conséquent les orbitales « d » n'interviennent plus mais il semblerait que ce sont les orbitales p et s des éléments constitutants qui interviennent pour causer le magnétisme.

A la lumière de ces explications, notre choix s'est fixé sur la famille des matériaux pérovskites (ABO_3), plus précisément le matériau LiNaO_3 . En raison de leurs structure cristalline particulière, les pérovskites présentent une variété de propriétés : le magnétisme, la conductivité électrique, piézoélectrique et supraconductivité, magnétorésistance géante, transition métal-isolant...etc. [13,14]. C'est pour cette raison, nous avons choisi d'étudier un tel matériau. Plus explicitement, nous étudions dans ce travail les propriétés structurale, électronique et magnétique du matériau LiNaO_3 en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans le cadre de la méthode FP-LAPW et implémenté selon le code WIEN2k, et nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC).

Dans un souci de clarté, nous avons divisé ce travail en trois chapitres. Dans le premier chapitre, nous verrons un rappel sur le magnétisme ainsi que les demi-métaux. Puis dans le deuxième chapitre nous parlerons du formalisme mathématique utilisé pour réaliser ce travail, en l'occurrence la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dans le troisième et dernier chapitre, nous exposons les résultats obtenus, suivi de nos discussions et nos interprétations. Et comme c'est coutume, nous terminons ce travail par nos conclusions et nos perspectives future.

CHAPITRE

1

Magnétisme et les demi-métaux

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

Platon

1.1. Introduction

Les objets qui nous entourent et que nous manipulons quotidiennement sont tous constitués de matières choisies pour une bonne fonction de l'objet. L'une des caractéristiques des matériaux les plus utilisées actuellement est la demi-métallicité ferromagnétique. Le matériau qui la possède s'appelle demi-métal et se comporte à la fois comme un conducteur électrique par rapport à des électrons de spin donné (up par exemple), et la propriété d'un isolant ou d'un semi-conducteur par rapport aux électrons de spin opposée.

La plupart des matériaux ferromagnétiques ne sont pas des demi-métaux, mais tous les demi-métaux sont des ferromagnétiques, d'où l'appellation Demi-Métal Ferromagnétique, DMF (Half-Metal Ferromagnetic, HMF). Justement c'est cette combinaison magnétisme-demi métal qui attire les chercheurs à s'intéresser à ce domaine.

Par ailleurs, on peut dire que les propriétés magnétiques des matériaux jouent un rôle important dans les machines et les appareils électriques comme les moteurs, les transformateurs. Leur rôle est également prépondérant dans le stockage de l'information (disque dur d'ordinateur) par l'intermédiaire d'un substrat doté de propriétés magnétiques spécifiques. L'avènement de ces matériaux, a permis à la science de s'ouvrir sur un nouveau domaine appelé la spintronique. C'est une nouvelle technologie où les deux propriétés de l'électron à savoir sa charge et son spin qui sont exploités.

Dans ce chapitre, nous allons débiter par des notions sur le magnétisme tels que son origine et ces différentes formes. Ensuite, nous parlerons des matériaux ferromagnétiques puis nous introduisons la définition des demi-métaux et enfin finir ce chapitre par des notions sur la spintronique et ses applications.

1.2. Magnétisme

1.2.a. Origine du Magnétisme

La circulation de l'électron sur son orbite engendre un moment magnétique perpendiculaire au plan de l'orbite. L'intensité de ce moment magnétique est mesurée par le nombre quantique magnétique m_l . De même, la rotation (spin) de l'électron sur lui-même engendre également un moment magnétique qui est quantifié par le nombre magnétique de spin m_s et qui peut prendre deux valeurs ($+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$).

Si $m_s = +\frac{1}{2}$, le moment magnétique est parallèle au champ magnétique. Si $m_s = -\frac{1}{2}$, le moment magnétique est orienté dans une direction opposée à celle du champ magnétique.

Lorsque les couches électroniques sont complètes, les moments magnétiques des électrons se compensent et le moment magnétique résultant est nul.

Les atomes qui auront une couche électronique interne incomplète (couche 3d dans le cas des métaux de transition et la couche 4f pour les matériaux qui en la possède) ont un moment magnétique permanent, car la couche électronique externe (électron de valence) est complétée par les électrons de valence des atomes voisins. Le Fer, le cobalt et le nickel ce sont des éléments qui possède une couche électronique interne incomplète et constituent des matériaux magnétiques importants [15].

L'application d'un champ magnétique externe $\vec{H}$ sur un matériau fait l'interagir avec les champs magnétiques électroniques, produisant dans ce matériau un champ d'induction magnétique $\vec{B}$ et d'intensité proportionnelle à $\vec{H}$ [16,17] :

$$\vec{B} = \mu \cdot \vec{H} \quad (1.1)$$

Où μ est une constante de proportionnalité appelée la perméabilité magnétique du matériau considéré.

En l'absence de matière, la valeur de l'induction magnétique $\vec{B}_0$ est donnée par :

$$\vec{B}_0 = \mu_0 \cdot \vec{H} \quad (1.2)$$

Où μ_0 est la perméabilité magnétique du vide.

On définit, le vecteur aimantation $\vec{M}$ tel que :

$$\vec{M} = \chi_r \cdot \vec{H} \quad (1.3)$$

Où χ_r est la susceptibilité magnétique relative du matériau considéré.

L'aimantation représente le champ magnétique local induit par le champ magnétique externe $\vec{H}$. Le vecteur aimantation $\vec{M}$ est directement proportionnel à $\vec{H}$ et on peut écrire :

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot \vec{H} (1 + \chi_r) \quad (1.4)$$

D'où la relation :

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi_r) \quad (1.5)$$

On définit la perméabilité magnétique relative :

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (1.6)$$

Donc :

$$\mu_r = 1 + \chi_r \quad (1.7)$$

Si :

$\mu_r \leq 1$ (Ou $\chi_r \leq 0$) Le matériau est diamagnétique.

$\mu_r \geq 1$ (Ou $\chi_r \geq 0$) Le matériau est paramagnétique.

$\mu_r \gg 1$ (Ou $\chi_r \gg 0$) Le matériau est ferromagnétique.

1.2.b. Les différentes formes de magnétisme

En fonction des différents paramètres que nous venons d'introduire dans le paragraphe précédent, on peut distinguer différentes formes de matériaux et qui sont :

Les matériaux diamagnétiques [18,19] sont composés d'atomes ayant tous des couches électroniques complètes et qui ne possèdent pas de moment magnétique permanent. Leur susceptibilité magnétique est petite, négative ($\chi_r \sim -10^{-6}$) et indépendante de la température. Si le matériau est soumis à un champ magnétique $\vec{H}$, tous les électrons s'orientent dans le sens opposé à celui-ci (c.à.d. le vecteur aimantation $\vec{M}$ est de sens opposé à celui du vecteur du champ magnétique), alors l'aimant et le matériau se repoussent, mais cette répulsion varie d'un matériau à l'autre. La répulsion entre les matériaux diamagnétiques et les aimants apparaît en présence de l'aimant et disparaît quand celui-ci est retiré. Le phénomène de diamagnétisme apparaît dans toutes les matières, mais il est masqué, parfois, par les autres effets de paramagnétique, ferromagnétique et antiferromagnétique lorsqu'ils coexistent dans le matériau.

Les matériaux paramagnétiques [20,21], certains électrons sont situés en périphérie de l'atome et ne participent pas aux liaisons atomiques, ces électrons ont des spin (orientations) aléatoires. Si le matériau est soumis à un champ magnétique (présence d'un aimant), ces électrons s'alignent tous dans le même sens que les lignes de ce champ, et le matériau devient un aimant également. Alors, le matériau et l'aimant sont attirés l'un vers l'autre. Mais, quand on retire l'aimant, les électrons reprennent une orientation aléatoire et l'aimantation disparaît.

La susceptibilité magnétique χ_r de ces matériaux est comprise entre 10^{-6} et 10^{-3} et diminue avec la température T selon la loi de Curie :

$$\chi_r = \frac{C}{T} \quad (1.8)$$

Où C est la constante Curie. Certains métaux et céramiques sont paramagnétiques.

Les matériaux ferromagnétiques [22,23] : Selon certains auteurs, la matière est considérée comme étant subdivisée en petites régions, appelées micro-domaines, de Weiss. Le spin des électrons de chacune de ces régions est identique, mais chaque domaine a une orientation aléatoire. Alors, le matériau n'est pas aimanté si l'on n'applique pas un champ magnétique extérieur. Dans le matériau ferromagnétique, les spins des électrons s'orientent dans le même sens sous l'effet de la présence d'un aimant. Quand l'aimant est retiré, les électrons conservent une partie de cette orientation, dans ce cas la susceptibilité magnétique χ_r reste très élevée ($10^3 < \chi_r < 10^6$).

Par ailleurs, ces matériaux dépendent de la variation de la température T , de sorte que lorsque la température est supérieure à une certaine valeur particulière appelée température de Curie θ_c ($T > \theta_c$), le matériau acquiert un comportement paramagnétique. Ce comportement s'exprime par la loi de Curie-Weiss [24] :

$$\chi_r = \frac{C}{T - \theta_c} \quad (1.9)$$

Dès que la température redescend pour devenir égale à θ_c ($T = \theta_c$), le matériau réacquiert le comportement ferromagnétique. Autrement dit, cette transition de phase est réversible. On donne sur le tableau ci-dessous quelques exemples de matériaux et leurs températures de Curie correspondantes.

Matériaux	Co	Fe	Ni	MnO, Fe ₂ O ₃	CrO ₂	MnAs
$\theta_c(K)$	1388	1043	627	573	386	318

Tableau 1.1 : les températures de Curie (en kelvin) pour quelques matériaux [18].

Les matériaux antiferromagnétiques [25] : dans ces matériaux, les moments magnétiques atomiques sont égaux et se disposent suivant un mode antiparallèle, formant un moment magnétique global nul. Ces matériaux ne possèdent jamais de moment

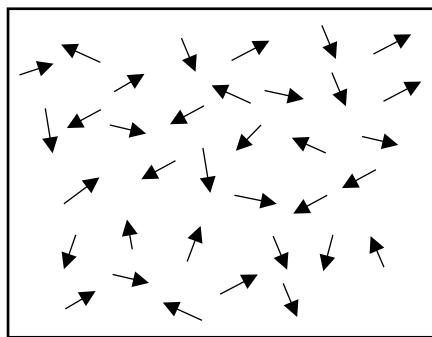
magnétique permanent. Leur susceptibilité est faible et augmente avec la température jusqu'à une température critique appelée température de Néel θ_N .

Si $T > \theta_N$ le matériau devient paramagnétique.

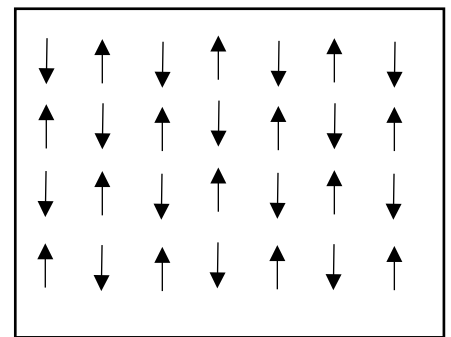
Les matériaux ferrimagnétiques [18], les moments magnétiques des atomes ne sont égaux et ils sont alignés de manière antiparallèle. Donc le moment magnétique total dans un sens est supérieur à celui de l'autre sens, alors le moment magnétique total du matériau n'est pas nul. La susceptibilité magnétique reste élevée jusqu'à la température de Néel θ_N .

Si $T > \theta_N$ le matériau devient paramagnétique.

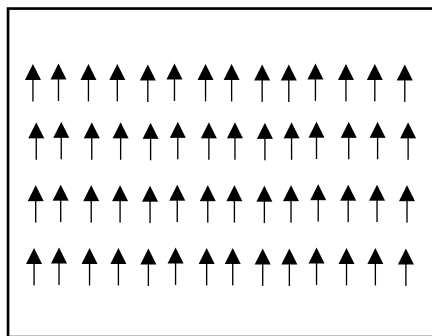
Sur la figure ci-dessous, on donne une représentation des orientations des dipôles magnétiques selon chaque cas de magnétisme qu'on vient de voir précédemment.



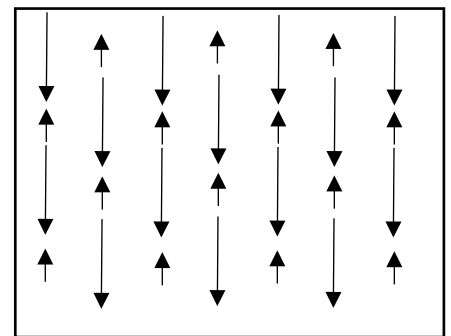
1- Paramagnétique



3- Antiferromagnétique



2- Ferromagnétique



4- Ferrimagnétique

Figure 1.1 : le schéma des dipôles magnétiques dans un cristal paramagnétique, ferromagnétique, antiferromagnétique et ferrimagnétique.

1.3. Matériaux magnétiques durs, matériaux magnétiques doux

Les matériaux ferromagnétiques sont largement utilisés dans l'industrie et présentent d'une part des propriétés électriques et d'autre part des propriétés magnétiques particulières pour lesquelles ils sont effectivement utilisés. Certains de ces matériaux présentent une aimantation en l'absence de champ magnétique appliqué. Cette aimantation spontanée est appelée le ferromagnétisme et les solides qui la possèdent s'appellent les ferromagnétiques. Donc les matériaux ferromagnétiques sont ou bien des aimants permanents ou bien des matériaux qui sont attirés par des aimants permanents.

Plus précisément, les aimants permanents sont des solides qui possèdent un moment magnétique permanent. On sait par expérience que lorsqu'on divise un aimant permanent, on obtient toujours des dipôles magnétiques et qu'il n'est pas possible d'obtenir un aimant possédant qu'un seul pôle. Un aimant permanent est constitué d'atomes, dont certains possèdent un moment magnétique permanent.

Par ailleurs, le ferromagnétisme des matériaux est associé à la présence d'impuretés dans le système. Un matériau magnétique dur contient des impuretés, contrairement à un matériau doux. En conséquence, un matériau magnétique dur peut maintenir son magnétisme pendant une période prolongée après l'élimination du champ magnétique externe (cette caractéristique est appelée aimantation résiduelle), tandis qu'un matériau magnétique doux se démagnétise rapidement après l'élimination du champ magnétique externe.

On note que tout matériau magnétique est caractérisé par un cycle d'hystérésis particulier, représenté par la courbe $B = f(H)$, c'est-à-dire l'induction magnétique B du matériau lorsqu'il est soumis à un champ magnétique extérieur H .

Les matériaux ferromagnétiques sont divisés en deux groupes de produits selon la valeur du champ coercitif qui est défini par l'intensité du champ magnétique à appliquer pour annuler l'aimantation d'un matériau) [20,19] :

- Les matériaux magnétiques durs pour lesquels le champ coercitif est : $H_c \geq 1\,000\text{ A/m}$.

- Les matériaux magnétiques doux pour lesquels le champ coercitif est : $H_c < 1\,000\text{ A/m}$.

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué sur un matériau ferromagnétique, les domaines magnétiques s'alignent progressivement avec la direction du champ appliqué. Si le matériau est aimanté facilement sous l'effet du champ, on dit que le matériau est doux. Dans ce cas les cycles d'hystérésis sont étroits et possèdent un champ coercitif très faible avec une très forte susceptibilité qui permet d'obtenir une forte induction à partir d'un faible champ extérieur [22,20].

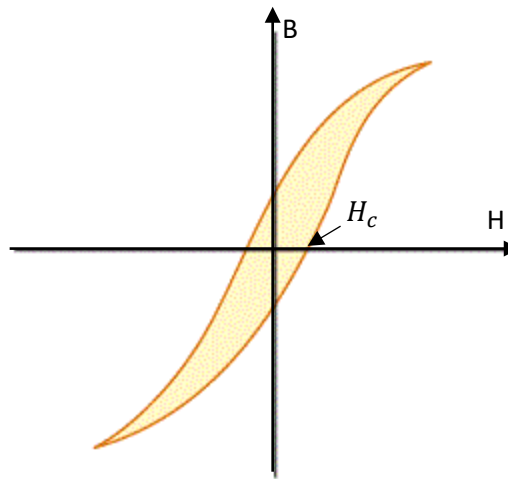


Figure 1.2 : schéma d'un cycle d'hystérésis de matériau doux. Le point H_c désigne le champ coercitif.

Si le matériau nécessite des champs importants pour aligner son aimantation, on dit alors qu'il est dur. Ces matériaux sont caractérisés par des cycles d'hystérésis larges et par des champs coercitifs élevés. Les matériaux durs sont des aimants permanents [25].

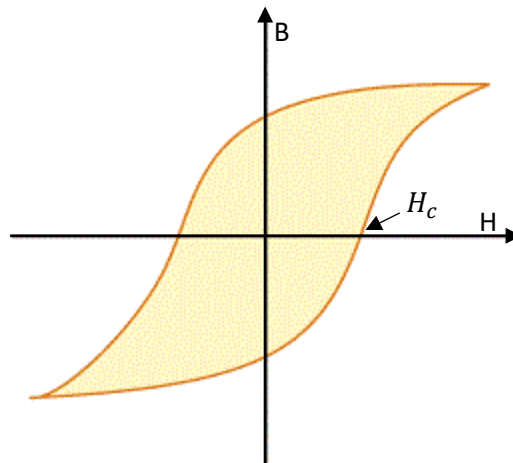


Figure 1.3 : schéma d'un cycle d'hystérésis de matériau dur. Le point H_c désigne le champ coercitif.

1.3.a. Quelques exemples sur les matériaux durs et doux

Parmi les matériaux magnétiques dur, on peut citer [20] :

- Alliages à base de fer-nickel-aluminium.
- Alliages platine-cobalt.
- Aciers martensitiques.
- Alliages manganèse-aluminium-carbone.
- Alliages de cobalt et d'éléments des terres rares.
- Alliages néodyme-fer-bore.

Parmi les matériaux magnétiques doux on trouve :

- Métaux ferromagnétiques : fer, cobalt et nickel.
- Alliages fer-nickel.
- Alliages fer-silicium.
- Alliages fer-aluminium.
- Alliages fer-cobalt.

En revanche, une autre catégorie de matériau est apparue ces dernières décennies, elle combine les propriétés des matériaux magnétiques et ceux des semi-conducteurs. Ces matériaux sont appelés les demi-métaux. C'est ce nous verrons dans le paragraphe suivant.

1.4. Les demi-métaux

Les ferromagnétiques demi-métalliques représentent une classe de matériaux qui a attiré beaucoup d'attention en raison de leurs applications possibles dans un domaine récent et qui est la spintronique (également connu sous le nom de magnétoélectronique) [26]. L'ajout du degré de liberté, le spin, aux dispositifs électroniques conventionnels présente plusieurs avantages tels que l'augmentation de la vitesse de traitement des données, la diminution de la consommation électrique et l'augmentation des densités d'intégration [27,28]. Les progrès actuels dans les nouveaux matériaux et en particulier dans les demi-métaux sont prometteurs pour l'ingénierie de nouveaux dispositifs spintroniques dans un proche avenir. Dans ces matériaux, les deux types de spin montrent un comportement complètement différent. Alors que les porteurs de spin majoritaire montrent le comportement métallique typique, les porteurs de spin minoritaire présente un comportement semi-conducteur ou isolant, avec un écart au niveau de Fermi entre les deux types de spin. Par conséquent, ces demi-métaux sont des ferromagnétiques et peuvent être considérés comme des hybrides entre les métaux, les semi-conducteurs ou les isolants. La « spin polarisation » au niveau de Fermi est de 100% et donc ces composés doivent avoir un courant entièrement polarisé ; ce qui donne l'idée à produire une injection de spin de 100% et donc de maximiser l'efficacité des dispositifs magnétoélectroniques [29,30,31].

Dans la figure ci-dessous, on donne un schéma montrant la densité d'états pour trois catégories de matériaux à savoir les métaux, les semi-conducteurs et les demi-métaux. Pour cette dernière catégorie, on voit que le matériau présente deux comportements, métallique pour un des types de spin et semi-conducteur ou isolant pour l'autre type comme expliqué précédemment.

L'une des applications majeures des demi-métaux et qui est d'actualité c'est la spintronique. C'est ce que nous allons développer dans le paragraphe suivant.

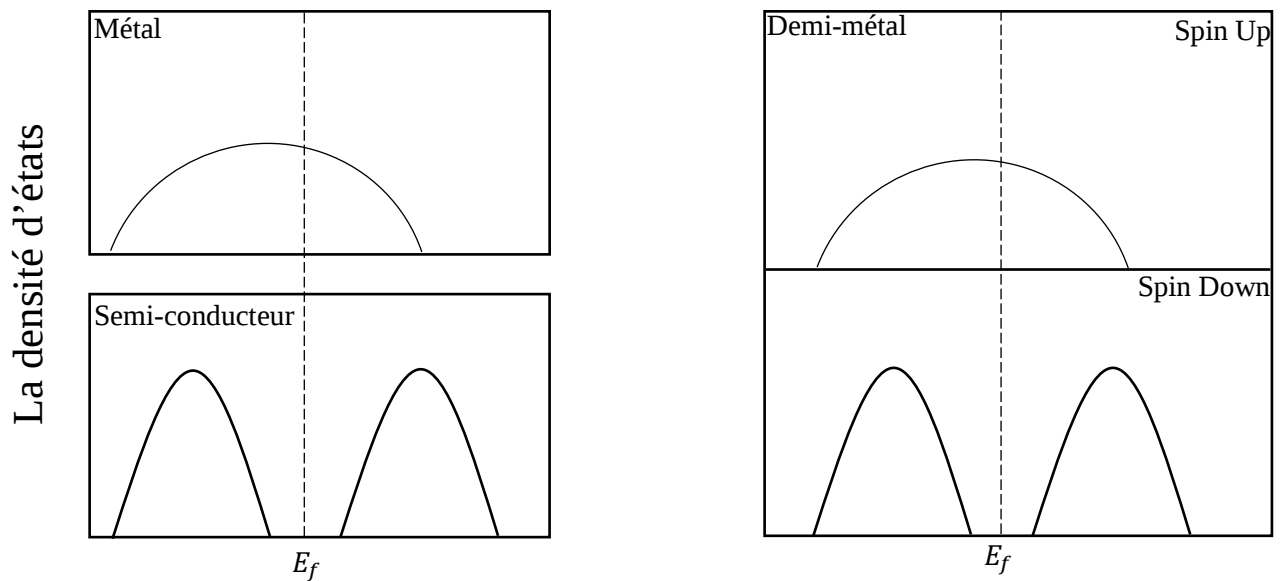


Figure 1.4 : représentation schématique des densités d'états pour un demi-métal, un métal et un semi-conducteur.

1.5. La spintronique (Electronique de spin)

1.5.a. Historique et définition

Le mot "spintronique" est né en 1994, lorsque Defense Advanced Research Projects Agency (DARPA) a lancé un nouveau programme, appelé "Spintronics" (**spin** transportation **electronics**), pour créer une nouvelle génération d'appareils électroniques où, en plus de la charge électrique, le spin des porteurs joue un rôle crucial.

L'objectif principal du programme était de créer de nouveaux capteurs de champ magnétique et de mémoire à accès aléatoire magnétique (Magnetic Random Access Memory, MRAM) basés sur l'effet de magnétorésistance géante (Giant Magnéto-Résistance, GMR) et la magnétorésistance tunnel (Tunnel Magneto-Resistance, TMR). Au fil du temps, le programme s'est étendu à la magnétoélectronique à semi-conducteurs et à l'électronique de spin quantique à semi-conducteurs [32].

Le nombre d'électrons de spin up et de spin down dans les matériaux non magnétiques est le même, par contre ce nombre n'est pas le même dans les matériaux

magnétiques. Dans les métaux magnétiques usuels (fer, cobalt, nickel...), les électrons responsables du magnétisme sont eux même qui sont responsables du transport électrique [26,33]. Par ailleurs, les composant électroniques standards à base de semi-conducteurs et qui sont utilisés en électronique classique sont basés sur le contrôle du courant électrique, c.à.d. l'utilisation de la charge négative des électrons. Mais puisque l'électron possède également un moment magnétique propre appelé moment de spin ou spin simplement, alors on peut utiliser ce moment comme un degré de liberté supplémentaire pour générer des fonctionnalités nouvelles, c'est ce qu'on appelle la spintronique ou l'électronique de spin ou encore la magnétoélectronique. En fait, c'est une nouvelle thématique de recherche en plein essor depuis la fin des années 80 [26].

En 1988, Albert Fert et P. Grunberg ont découvert les premières manifestations de la spintronique, en particulier pour la magnétorésistance géante GMR et la magnétorésistance tunnel TMR [33]. Ces premières applications étaient menées par IBM-Almaden dans les années 90 sur les têtes de lecture pour disques durs d'ordinateurs. Un petit élément magnétorésistif détecte la variation de champ magnétique généré par les transitions entre bits de données dans un support d'information (disque dur), transcrit l'information sous forme de pulses électriques et donne des images du changement de résistance. La MRAM est une autre application de la magnétorésistance géante et la magnétorésistance tunnel. Dans ce type mémoire, l'information n'est plus stockée sous forme d'une charge dans une capacité comme c'est le cas des mémoires de type DRAM (Dynamic Random Access Memory) et qui sont utilisés dans les ordinateurs actuels, mais sous forme d'une direction d'aimantation dans la jonction tunnel magnétique. Ce type de mémoire non-volatile n'a pas besoin de rafraichissement constant des données et consommera donc beaucoup moins d'énergie que les mémoires DRAM. Dans la littérature, on trouve également que d'autres composants ont été récemment proposés, comme le Spin-LED (Spin Light Emitting Diode) et le Spin-FET (Spin Field Effect Transistor) [32] et qui vont certainement pousser au plus loin les avancées technologiques de nos jours.

1.5.b. Principe de la spintronique

L'idée de base de l'électronique de spin, en général, est de faire passer un courant d'électrons à travers des couches ultrafines de matériaux ferromagnétiques (comme le fer) séparées par un métal non ferromagnétique (le chrome) **Figure 1.5**. L'épaisseur entre les couches ferromagnétiques ne dépasse pas quelques atomes (c'est-à-dire quelque nanomètres) [26]. Une couche dont l'aimantation est dirigée vers le haut peut laisser passer facilement le courant d'électrons dont le spin est également orienté vers le haut (up) et arrêter ou presque les électrons de direction de spin opposée (down). Grâce à cet effet de filtre à spin, on peut ainsi contrôler une orientation de spin, et donc un courant d'électrons.

L'une des deux couches de fer a une aimantation permanente et l'autre a une aimantation qui varie en fonction du champ magnétique :

- En présence d'un champ magnétique, la configuration magnétique est parallèle P (c'est-à-dire les aimantations des deux couches s'alignent dans la direction du champ).
- En absence du champ magnétique, la configuration magnétique est antiparallèle AP (c'est-à-dire les deux couches ont des aimantations opposées).

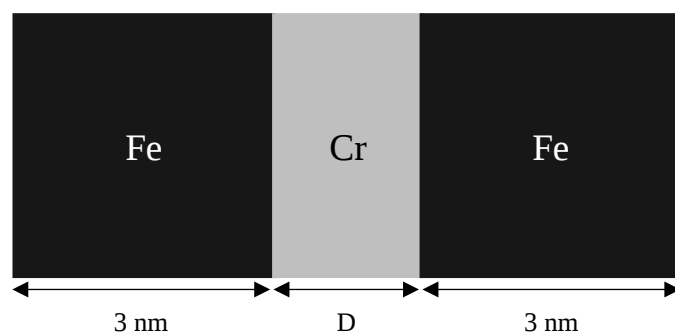


Figure 1.5 : schéma représentative de deux couches de fer d'épaisseur 3 nm séparées par une couche de chromium d'épaisseur D.

La magnétorésistance géante (GMR) est un phénomène découvert par Albert Fert et Peter Grünberg (co-Prix Nobel en 2007) dans les couches ultra minces de fer séparées par un métal non ferromagnétique. Le phénomène observé est un changement significatif de la résistance électrique basé sur la dépendance de la dispersion électronique dans la direction de spin [34].

Le passage du courant (résistance) est liée à la configuration magnétique de ces couches. Les deux schémas suivants représentent une configuration magnétique parallèle P et une configuration antiparallèle AP [21] :

1- Configuration magnétique parallèle P : les spins up passent.

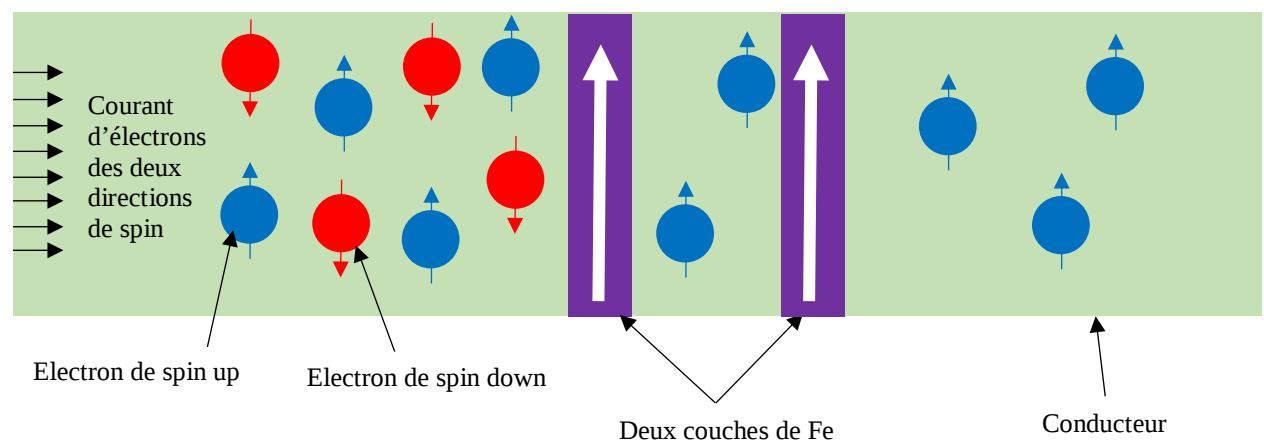


Figure 1.6 : schéma du mécanisme de la GMR pour la configuration magnétique parallèle P.

2- Configuration magnétique antiparallèle AP : aucun électron ne passe dans le conducteur.

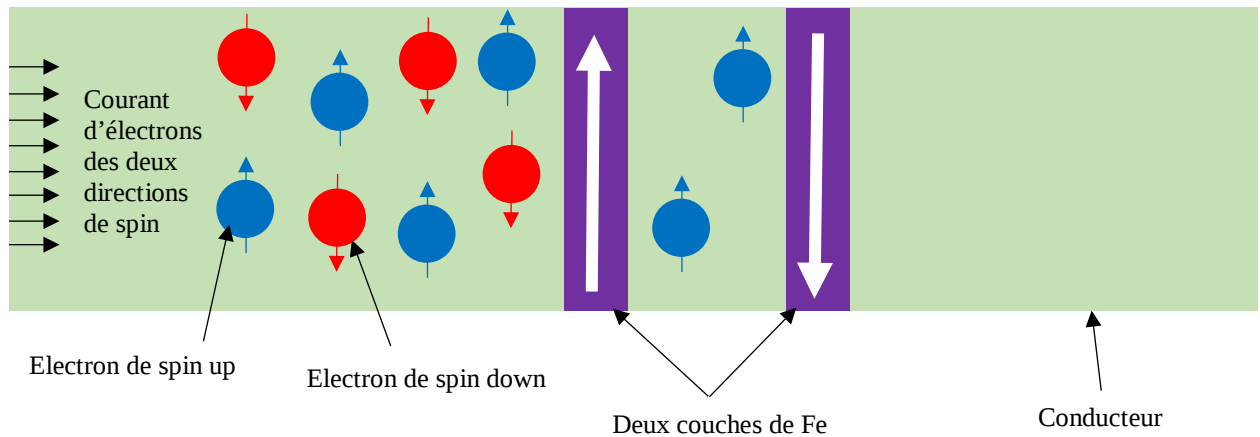


Figure 1.7 : schéma du mécanisme de la GMR pour la configuration magnétique antiparallèle AP.

- Dans la configuration magnétique parallèle P, tous les électrons dont le spin est orienté dans la même direction de des couches ferromagnétiques traversent sans problème les deux couches : le courant passe (la résistance est faible).
- Dans la configuration antiparallèle AP, les deux couches ont des aimantations opposées, l'une arrête les électrons d'une certaine orientation de spin et l'autre arrête les autres électrons de spin opposé. Le courant ne passe pas ou presque pas (la résistance est élevée).

L'une des applications de la GMR c'est dans les têtes des disques dur de des ordinateurs. Le fait que le courant passe ou ne passe pas correspond au situation 0 ou 1 aux systèmes binaires dans les ordinateurs.

Pour la magnétorésistance tunnel (TMR), le principe est le même que pour la GMR, mais on remplace la couche qui sépare les deux couches ferromagnétiques par un isolant (barrière), c'est ce qu'on appelle « la jonction tunnel ». Cette barrière ayant une épaisseur de l'ordre du nanomètre. Le passage du courant se fait par effet tunnel à travers cette barrière [35]. **Figure 1.8.**

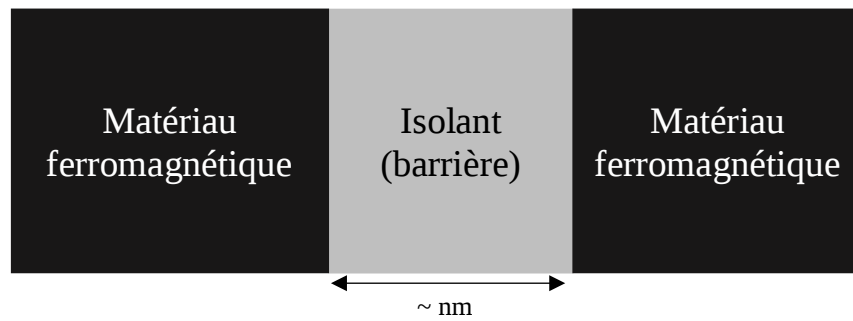


Figure 1.8 : schéma représenter une jonction tunnel.

La résistance électrique est liée au passage du courant par effet tunnel d'un matériau à l'autre au travers de la couche isolante. Si la configuration magnétique est parallèle P, le courant aura plus tendance à traverser l'isolant, donc l'effet tunnel étant plus probable. Ainsi la résistance électrique est minimale. Si de la configuration est antiparallèle AP, le courant ne passe pas, donc la résistance électrique est maximale [36].

On peut passer d'une configuration à l'autre, donc on peut passer d'un maximum de résistance à un minimum.

1.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que les métaux peuvent être de façon tout à fait naturelle magnétique ou non magnétique. En fonction de ces deux phases (magnétique ou non), l'élaboration de certains composés a permis de découvrir une nouvelle classe de matériaux qui combine, en plus du magnétisme, à la fois le caractère métallique et le caractère semi-conducteur, c'est-à-dire les HMF. Suite à ça, la technologie de la spintronique a émergé et a permis le développement bon nombre d'appareils qui son utilisé dans notre quotidien. Les travaux de recherches actuels montrent que cette technologie est encore à son début et annonce le début d'une révolution annoncée. Tout ça pour dire que pour comprendre cette discipline, nous avons besoin d'une théorie qui est capable de supporter cette technologie et prédire les résultats expérimentaux. C'est ce que nous allons voir dans le chapitre suivant par le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

CHAPITRE

2

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

« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi »

Albert Einstein

2.1. Introduction

Le développement technologique grandissant que connaît les sciences de matériaux est due non seulement au progrès réalisé dans le domaine expérimental mais surtout aux avancées remarquables effectuées dans le domaine théorique. En physique du solide la matière a toujours été considérée (modélisée) microscopiquement comme un système atomique (électrons et noyaux) en interaction. Afin de comprendre ce qui se passe dans la matière et de l'exploiter dans diverses applications, il est impératif d'étudier ce système quantique. Ceci nous conduit directement au problème de la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à particules en forte interactions. Cependant, il est bien connu que la résolution d'un tel problème n'est possible que si nous opérons des approximations bien fondées (argumentées) sur l'Hamiltonien du système. Au début du siècle passé, deux approximations fondatrices ont été introduites. La première, connue sous le nom de l'approximation de Born-Oppenheimer, est basée sur le découplage du mouvement des électrons de celui des noyaux. La deuxième, l'approximation de Hartree, est basée sur la notion de fonction d'onde mono électronique. En dépit de ces deux grandes approximations simplificatrices, la résolution de l'équation de Schrödinger demeure pour longtemps difficile voire impossible pour des système réel (spin) ou des systèmes beaucoup plus complexes (grand nombre de particules). Au cours de la deuxième moitié du siècle passé de nouvelles théories se sont apparues. Parmi lesquelles, on trouve la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). L'idée de base de ces méthodes consiste à réintroduire les potentiels due aux interactions du système en entier, notamment les potentiels d'échanges et des corrélations électroniques (XC) et qui ont été préalablement négligés dans les approximations précédentes (Born-Oppenheimer, Hartree et Hartree-Fock). Dans la littérature, on trouve différentes formulations du potentiel XC telle que l'approximation de la densité locale (LDA) et celle du Gradient Généralisé (GGA). Elles sont utilisées selon la problématique et le matériau étudié. Les diverses applications ont montré les limites de ces approximations standards (comme la sous-estimation du gap d'énergie) et par conséquent d'autres corrections ont été nécessaires comme le potentiel d'échange de Becke et Johnson (BJ). On note également la présence d'autres méthodes basées sur des concepts différents telle que la méthode GW (Green's function G and screened Coulomb interaction W).

Comme leur nom l'indique, elle est basée sur la fonction de Green et l'interaction coulombienne écrantée W . Cette méthode a apporté d'excellents résultats notamment l'amélioration quasi-systématique des gaps calculés en DFT. Néanmoins son inconvénient majeur c'est qu'elle est bien coûteuse (temps de calcul). Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW (Full Potential-Linearized Augmented Plane Waves) qui est une méthode basée sur la DFT dans le cadre de l'approximation GGA. Dans ce qui suit, nous allons débiter ce chapitre par un rappel sur l'équation de Schrödinger qui permet de décrire le mouvement d'un système de particules dans un potentiel V , puis nous décrivons les approximations de base de la mécanique quantique (Born-Oppenheimer ... etc.) qui permettent de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger. Ensuite, nous entamons la théorie de la DFT et nous terminons par une brève description de la méthode FP-LAPW.

2.2. Équation de Schrödinger

Un matériau peut être considéré microscopiquement comme un arrangement périodique de N atomes (" N " noyaux et " n " d'électrons). L'étude d'un tel système quantique est possible en résolvant l'équation de Schrödinger stationnaire [37] donnée par :

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

$\hat{H}$: l'opérateur Hamiltonien non relativiste.

$\Psi(\vec{r})$: la fonction d'onde.

E : l'énergie du système.

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

Plus explicitement, l'Hamiltonien d'un système de N noyaux et n électrons est donné par :

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

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

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

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

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

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

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

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

La résolution d'une telle équation pour un tel système commence à devenir impossible dès que le nombre de particules (noyaux + électrons) dépasse trois (quelques hydrogénoïdes) et par conséquent des approximations physique et bien argumentées sont bien nécessaires quand le nombre de particules est plus important.

2.3. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation [38] est basée sur le rapport de masse entre le noyau et l'électron. Ce rapport varie pour le noyau le plus léger entre 1836 et 20000 pour le noyau le plus typique.

Ainsi, les noyaux se déplacent beaucoup plus lentement que les électrons et par conséquent on peut dire que les électrons se déplacent dans le domaine des noyaux fixes. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer. Dans ce cas, on peut considérer que l'énergie cinétique des noyaux est nulle et l'énergie potentielle due à la répulsion noyau-noyau n'est qu'une constante [39]. Ainsi, l'hamiltonien complet donné dans l'équation (2.2) se réduit à ce qu'on appelle l'Hamiltonien électronique :

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

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el}^{\vec{R}_I}(\vec{r}_i) = E_{el} \Psi_{el}^{\vec{R}_I}(\vec{r}_i) \quad (2.4)$$

Du moment que le mouvement des noyaux est devenu indépendant de celui des électrons, la fonction d'onde globale du système s'écrit comme un produit des fonctions d'ondes électronique $\Psi_{\text{él}}^{\vec{R}_I}(\vec{r}_i)$ et celle des noyaux $\Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_I)$ ($\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = \Psi_{\text{él}}^{\vec{R}_I}(\vec{r}_i) \times \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_I)$). Cette dernière étant indépendante des position $\vec{r}_i$ des électrons d'où l'emploi de $\Psi_{\text{él}}^{\vec{R}_I}(\vec{r}_i)$ dans l'équation (2.4). L'énergie totale E_{tot} du système est donnée par :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{él}} + E_{\text{nuc}} \quad \text{tel que} \quad E_{\text{nuc}} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$$

A ce niveau, on est toujours dans un problème à N corps et donc d'autres approximations sont encore nécessaires d'où l'approximation de Hartree.

2.4. Approximation de Hartree (Approximation des électrons indépendants)

Dans cette approximation [40], on considère que les électrons sont indépendants, sans corrélations et sans spin. Chaque électron se déplace dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système et il est traité individuellement [41]. Ainsi, l'équation de Schrödinger à "n" électrons se ramène à "n" équations de Schrödinger à un seul électron :

$$\hat{H}_{\text{eff}}^{(i)} \Psi(\vec{r}_i) = E \Psi(\vec{r}_i) \quad (2.5)$$

Tel que

$$\hat{H}_{\text{eff}}^{(i)} = -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}_i, \vec{R}) + \hat{V}_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (2.6)$$

Où $\hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}_i, \vec{R})$ représente l'interaction attractive entre l'électron de coordonnée $\vec{r}_i$ et les noyaux de coordonnés $\vec{R}$.

$\hat{V}_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$: est le potentiel d'Hartree issu de l'interaction coulombienne répulsive entre un électron de coordonnée $\vec{r}_i$ plongé dans le champ moyen des autres électrons de coordonnées $\vec{r}_j$.

$$\hat{V}_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_j^n \int d\vec{r}_j \frac{|\Psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.7)$$

La fonction d'onde électronique employé avec cet Hamiltonien est constituée d'un produit mono-électronique, tel que :

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

L'énergie totale E se compose de deux parties :

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

$$E^{(1)} = \sum_{i=1}^n E_{ii} \quad (2.9)$$

$$E_{ii} = \int \Psi_i^*(\vec{r}_i) \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}_i, \vec{R}) \right) \Psi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \quad (2.10)$$

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

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n J_{ij} \quad (2.11)$$

J_{ij} : est appelée l'intégrale de Coulomb.

$$J_{ij} = \iint \frac{|\Psi_i(\vec{r}_i)|^2 |\Psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (2.12)$$

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

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

2.5. Approximation de Hartree-Fock

2.5.a. Déterminant de Slater

C'est un déterminant introduit par Slater [42] pour remédier au problème de l'antisymétrie de la fonction d'onde (la fonction d'onde change de signe si on intervertit les électrons i et j) et donc satisfaire le principe d'exclusion de Pauli. La nouvelle interaction électron-électron résultant de l'anti-symétrisation est appelée interaction d'échange. Ce déterminant est appelé déterminant de Slater et s'écrit comme suit :

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

$$= \frac{1}{\sqrt{n!}} \det|\Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_n(\vec{r}_n)| \quad (2.13)$$

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

Fock [43] a employé le déterminant de Slater dans sa méthode, méthode de Hartree-Fock (HF), et qui stipule que pour chercher les fonctions d'ondes spin-orbitales mono-électroniques $\Psi_i(\vec{r}_1)$, (orthonormées) minimisant l'énergie, on résout l'équation de Schrödinger en insérant $\Psi_{\text{HF}}(\vec{r})$ sous la forme du déterminant de Slater avec un Hamiltonien $\hat{H}$ comportant quatre termes d'énergie ; ainsi nous aurons :

$$\left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) + \hat{V}_{\text{H}}(\vec{r}) + \hat{V}_{\text{X}}(\vec{r}) \right) \Psi_{\text{HF}}(\vec{r}) = E \Psi_{\text{HF}}(\vec{r}) \quad (2.14)$$

Où $\hat{V}_{\text{X}}(\vec{r})$ est le potentiel d'échange exprimé par :

$$\hat{V}_{\text{X}}(\vec{r}) = \sum_j^n \int \frac{\Psi_i^*(\vec{r}_1) \Psi_j^*(\vec{r}_1) \Psi_j(\vec{r}_1) \Psi_i(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j \quad (2.15)$$

Donc l'énergie totale donnée par la forme suivante [44] :

$$E_{\text{HF}} = \langle \Psi_{\text{HF}} | \hat{H} | \Psi_{\text{HF}} \rangle = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.16)$$

$$\varepsilon_i = \int \Psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) \right) \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.17)$$

Où K_{ij} est appelée l'intégrale d'échange, avec :

$$K_{ij} = \iint \frac{\Psi_i^*(\vec{r}_1) \Psi_j^*(\vec{r}_2) \Psi_j(\vec{r}_1) \Psi_i(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.18)$$

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

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

Dans la méthode de Hartree-Fock, chaque orbitale est soumise à un champ moyen électrostatique, et l'opérateur d'échange traduit la modification de l'énergie due au principe d'exclusion de Pauli.

Pour la résolution auto-cohérente de l'équation (2.14), on procède de la manière suivante :

- 1- Un ensemble de spin-orbitale d'essai, généralement construit sur des orbitales atomiques ou des ondes planes, est utilisé pour construire les potentiels $\hat{V}_H(\vec{r})$ et $\hat{V}_X(\vec{r})$.
- 2- La résolution de ces équations fournit des nouvelles fonctions mono-électroniques d'où les termes $\hat{V}_H(\vec{r})$ et $\hat{V}_X(\vec{r})$ sont réévalués.
- 3- On réitère ce processus jusqu'à ce que l'on obtienne des fonctions mono-électroniques et des valeurs propres qui n'évoluent pas.
- 4- Finalement, on calcule l'énergie totale et on ajuste la distribution du système de façon à minimiser cette énergie totale.

En examinant attentivement l'Hamiltonien de Hartree-Fock, on peut clairement constater que le potentiel due à la corrélation des électrons n'est pas pris en compte. Même pour des systèmes simples (atomes ou molécules simples), ce terme ne peut être négligé alors qu'en est-il pour les cristaux (un très grand nombre de particules). Par conséquent

l'énergie calculée par Hartree Fock est surestimée et donc d'autres approches demeurent encore nécessaires. Parmi lesquelles, on peut citer la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ; C'est ce que nous voir dans ce qui suit.

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

En plus des améliorations notables que la DFT a apporté sur l'Hamiltonien quantique (échange-corrélation), la DFT a transformé de façon fondamentale l'outil de description du problème à N corps. En effet, Dans la méthode Hartree-Fock, l'étude du système est faite en utilisant la fonction d'onde. Or dans cette nouvelle méthode, au lieu de la fonction d'onde, on utilise la notion de densité électronique qui est spécialement dédié à l'étude d'un grand nombre de particules. Nous donnons dans ce qui suit, une brève définition de la densité électronique $\rho(r)$, puis nous entamons les fondements de la théorie de la DFT.

2.6.a. Densité électronique

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est une fonction positive qui dépend seulement des trois coordonnées (x, y, z) de l'espace. Elle représente la probabilité de présence d'un électron dans un volume unitaire $d\vec{r}$ centré sur la position $\vec{r}$, et elle est exprimé par [39] :

$$\rho(\vec{r}) = n \int \dots \int d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_n |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots \vec{r}_n)|^2 \quad (2.19)$$

Cette quantité s'annule à l'infini et vaut n (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\begin{cases} \rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n \end{cases} \quad (2.20)$$

On appelle également densité de paires $\rho(\vec{r}, \vec{r}_2)$ la probabilité de trouver simultanément deux des n électrons du système dans les éléments de volume $d\vec{r}$ et $d\vec{r}_2$ tel que :

$$\rho(\vec{r}, \vec{r}_2) = n(n-1) \int \dots \int d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_n |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots \vec{r}_n)|^2 \quad (2.21)$$

2.6.b. L'énergie fonctionnelle de la densité : approche de Thomas-Fermi

Historiquement, l'idée d'exprimer l'énergie en fonction de la densité électronique remonte à Thomas [45] et Fermi [46]. Dans leur modèle, ils utilisent des expressions classiques pour l'énergie cinétique, le potentiel attractif nucléaire-électronique et le potentiel répulsif électron-électron pour établir l'expression de l'énergie suivante [39] :

$$E_{\text{TF}}[\rho(\vec{r})] = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10} \int \rho(\vec{r})^{5/3} d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_i)\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (2.22)$$

Dans cette formule, on remarque que l'énergie est fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ qui elle-même est une de la coordonnée $\vec{r}$, d'où la notion de fonctionnelle.

En 1964, Hohenberg et Kohn [47] ont repris cette idée pour formuler la théorie de la DFT et ils ont établi leurs deux théorèmes fondamentaux pour décrire tout système de n particules en interaction.

2.6.c. Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964)

Les deux théorèmes Hohenberg et Kohn (HK) sont applicables pour tout système de n particules en interaction dans un potentiel externe $\hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r})$.

2.6.c.1. Premier théorème

Enoncé : *Le potentiel externe $\hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r})$, qui correspond au potentiel d'interaction nucléaire-électron en l'absence de champ électromagnétique, et à une constante additive près, est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$.*

Le schéma ci-dessous montre l'utilité de ce premier théorème. Les flèches simples indiquent que si nous connaissons le potentiel externe [42], on peut résoudre l'équation de Schrödinger et déterminer les différents états électroniques (c'est-à-dire les fonctions d'ondes) ainsi que l'état fondamental et la densité électronique associée $\rho_0(\vec{r})$.

Le premier théorème (HK), représenté par la flèche double, permet de compléter ce cycle. Cela signifie que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental.

$$\begin{array}{ccc} \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) & \Leftarrow & \rho_0(\vec{r}) \\ \downarrow & & \uparrow \\ \Psi_i(\vec{r}) & \rightarrow & \Psi_0(\vec{r}) \end{array}$$

2.6.c.2. Deuxième théorème

Enoncé : Il existe une fonctionnelle universelle $F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ valide pour tout potentiel externe $\hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r})$. Pour chaque $\hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r})$, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité $\rho(\vec{r})$ qui lui est associée correspond à la densité « exacte » ($\rho_0(\vec{r})$) de l'état fondamental.

La densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$ peut être déterminée à partir de la fonctionnelle d'énergie totale de l'état fondamental $E[\rho_0(\vec{r})]$ en utilisant la méthode variationnel [48]. En séparant la composante d'énergie potentielle externe, la fonctionnelle d'énergie totale $E[\rho]$ peut s'écrire alors :

$$E[\rho] = F_{\text{HK}}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.23)$$

Avec :

$$F_{\text{HK}}[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{V} | \Psi[\rho] \rangle = E_{\text{cin}}[\rho] + E_{\text{nn}}[\rho] \quad (2.24)$$

La fonctionnelle d'Hohenberg-Kohn $F_{\text{HK}}[\rho]$ est indépendante de l'opérateur d'énergie potentielle externe, et ne dépend que des opérateurs énergies cinétiques des électrons $\hat{T}$ et d'interaction électron-électron $\hat{V}$. Cette fonctionnelle $F_{\text{HK}}[\rho]$ est donc universelle et elle est la même pour n'importe quel système à plusieurs électrons, mais elle ne possède pas une formule explicite. Par conséquent, les $E_{\text{cin}}[\rho]$ et $E_{\text{nn}}[\rho]$ sont inconnues. Kohn et Sham ont proposé une approche pour les déterminer, c'est ce que nous développons dans le paragraphe suivant.

2.6.d. Approche de Kohn-Sham

Kohn et Sham (KS) [49] ont proposé en 1965 une approche qui consiste à remplacer ce système d'électrons corrélés, impossible à résoudre analytiquement, par un système fictif d'électrons indépendants (de même densité électronique) évoluant dans un potentiel externe effectif (**Figure 2.1**).

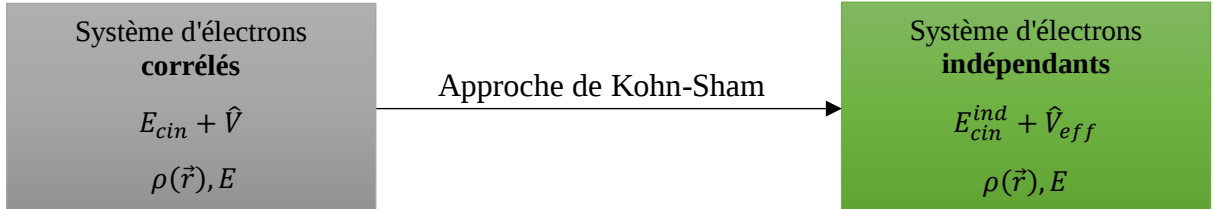


Figure 2.1 : modélisation d'un Système d'électrons corrélés par un système d'électrons indépendants (Approche de KS).

E_{cin}^{ind} : est la fonctionnelle de l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons indépendants.

$$E_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Psi_i^*(\vec{r}) \nabla_i^2 \Psi_i(\vec{r}) \quad (2.25)$$

Où $\Psi_i(\vec{r})$ sont les orbitales de KS.

Puisque $E_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})]$ n'est pas égale à l'énergie cinétique du système réel (définie par l'énergie de corrélation $E_c[\rho(\vec{r})]$ due à l'interaction coulombienne et l'énergie d'échange $E_x[\rho(\vec{r})]$ due au principe d'exclusion de Pauli, en fait pour la $E_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})]$ ont utilisé les orbitales Kohn et Sham, alors que pour la réelle, on utilise la vraie fonction d'onde qui tient compte de tout), Kohn et Sham ont réalisé les transformations suivantes [50]:

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

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}[\rho(\vec{r})] + E_{nn}[\rho(\vec{r})] + E_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] - E_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})]$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + E_{nn}[\rho(\vec{r})] + (E_{cin}[\rho(\vec{r})] - E_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})])$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + E_{nn}[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})]$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{\text{cin}}^{\text{ind}}[\Psi_i(\vec{r})] + E_{\text{nn}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{C}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{H}}[\rho(\vec{r})] - E_{\text{H}}[\rho(\vec{r})]$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{\text{cin}}^{\text{ind}}[\Psi_i(\vec{r})] + E_{\text{H}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{C}}[\rho(\vec{r})] + (E_{\text{nn}}[\rho(\vec{r})] - E_{\text{H}}[\rho(\vec{r})])$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{\text{cin}}^{\text{ind}}[\Psi_i(\vec{r})] + E_{\text{H}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{C}}[\rho(\vec{r})] + \mathbf{E}_{\text{X}}[\rho(\vec{r})]$$

$$\text{Ainsi : } \mathbf{F}_{HK}[\rho(\vec{r})] = \mathbf{E}_{\text{cin}}^{\text{ind}}[\Psi_i(\vec{r})] + \mathbf{E}_{\text{H}}[\rho(\vec{r})] + \mathbf{E}_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})] \quad (2.26)$$

$$\text{Avec : } \mathbf{E}_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})] = \mathbf{E}_{\text{C}}[\rho(\vec{r})] + \mathbf{E}_{\text{X}}[\rho(\vec{r})] \quad (2.27)$$

Où $E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation (exchange correlation, XC)

La fonctionnelle d'énergie totale s'écrit alors :

$$E[\rho(\vec{r})] = E_{\text{cin}}^{\text{ind}}[\Psi_i(\vec{r})] + E_{\text{H}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})]$$

$$E[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Psi_i^*(\vec{r}) \vec{\nabla}_i^2 \Psi_i(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_i) \rho(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j + E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.28)$$

Le deuxième terme de l'expression (2.28) correspond au potentiel d'Hartree ($\mathbf{E}_{\text{H}}[\rho(\vec{r})]$) définissant l'interaction entre l'électron $\vec{r}_i$ et la densité moyenne du champ électronique en $\vec{r}_j$ (le facteur de correction 1/2 pour éviter le double comptage). Le quatrième terme correspond à la fonctionnelle du potentiel externe en $\vec{r}$.

Le potentiel d'échange-corrélation qui est donné par $\hat{V}_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$ dépend de la densité électronique, qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants, qui elles-mêmes dépendent du potentiel calculé à partir de la densité, ... Cette approche conduit donc à ce qu'on appelle Self-Consistent Field, SCF (ou méthode du champ auto-cohérent). C'est-à-dire, qu'à partir d'une certaine valeur arbitraire de départ, on calcule en boucle les valeurs de densité, potentiel et fonctions d'ondes au point où ces différentes valeurs cessent de changer ou presque.

Pour déterminer l'état fondamental du système on résout un système d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham pour un système à n électrons indépendants, plongé dans un potentiel effectif $\hat{V}_{\text{eff}}$, tel que :

$$\hat{H}_{KS}\Psi_i(\vec{r}) = E_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (2.29)$$

Tel que $\hat{H}_{KS}$ est l'Hamiltonien de Kohn-Sham :

$$\left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{XC}(\vec{r})\right)\Psi_i(\vec{r}) = E_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (2.30)$$

Avec :

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{XC}(\vec{r}) = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{eff}$$

Où :

$$\hat{V}_{eff} = \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{XC}(\vec{r}) \quad (2.31)$$

2.6.e. Résolution des équations de Kohn-Sham

La méthode du champ auto-cohérent utilisée pour résoudre ce système consiste à introduire une certaine densité de départ ρ_0 pour construire un hamiltonien $\hat{H}_{KS1}$. Une première résolution de l'équation aux valeurs propres est effectuée pour une fonction d'onde $\Psi_1(\vec{r})$ et donc densité ρ_1 . Généralement ρ_1 est différent de ρ_0 . On refait alors la même procédure avec ρ_1 au lieu de ρ_0 pour construire $\hat{H}_{KS2}$, ce qui donnera un ρ_2 , etc [50]. L'organigramme suivant illustre cette procédure. A la fin de chaque cycle, on réalise le test de convergence si $\rho_n = \rho_{n-1}$, au quel cas la procédure est arrêtée.

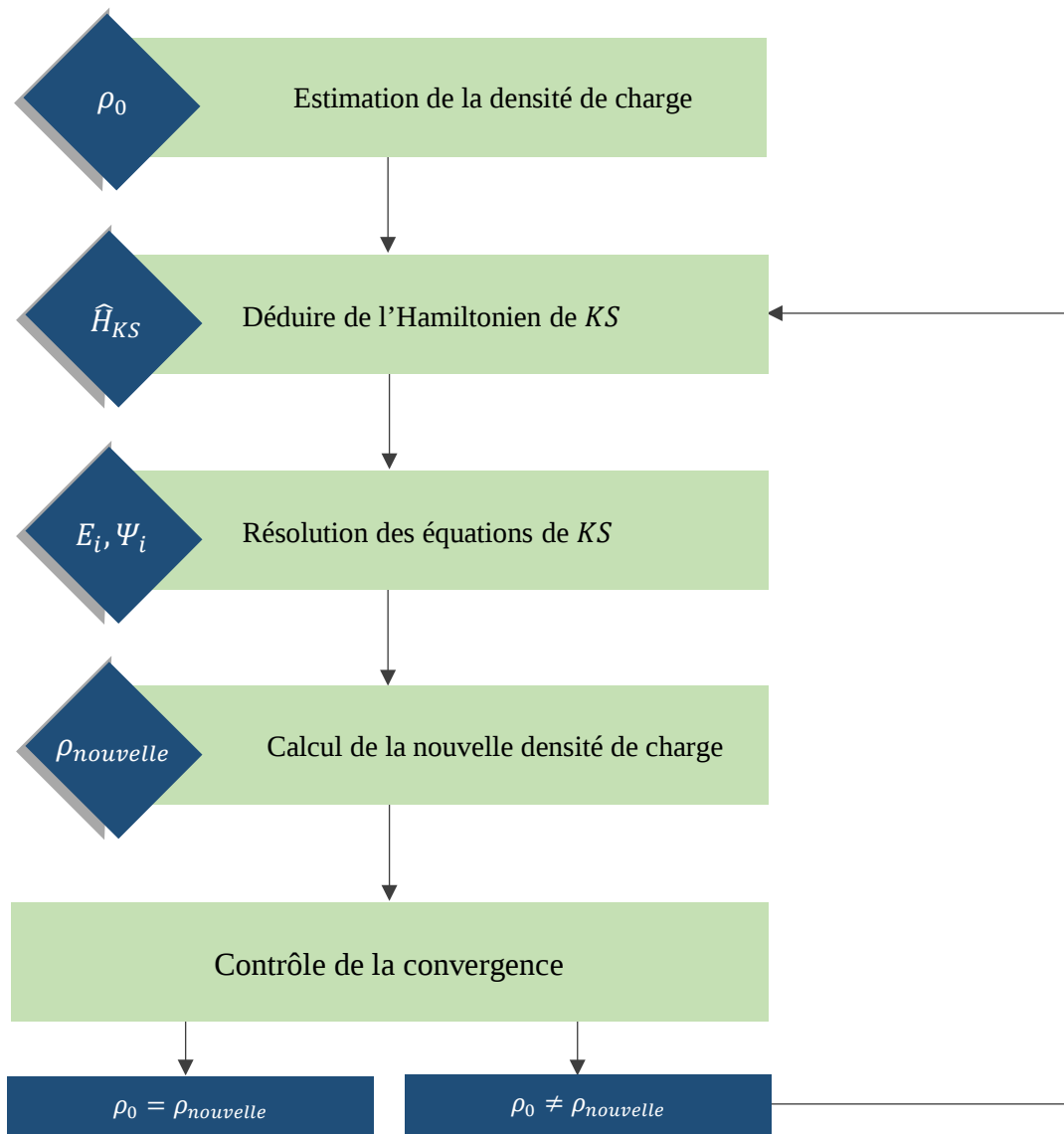


Figure 2.2 : schéma itératif de la procédure auto cohérente destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham.

Durant cette démarche, on remarque que l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est inconnue et donc en réalité on ne peut pas calculer $\hat{H}_{KS}$. Plusieurs approximations sont alors proposées pour exprimer cette inconnue, parmi lesquelles on peut citer l'Approximation de la Densité Locale (LDA) et celle du Gradient Généralisé (GGA), c'est ce que nous développer dans ce qui suit.

2.6.f. Approximation de la Densité Locale (LDA)

La LDA (Local Density Approximation) a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham (1965). Elle consiste à supposer que le système se comporte localement comme un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$ (**Figure 2.3**) et ainsi supposer que le potentiel d'échange-corrélation est une fonctionnelle de la densité électronique locale [51].

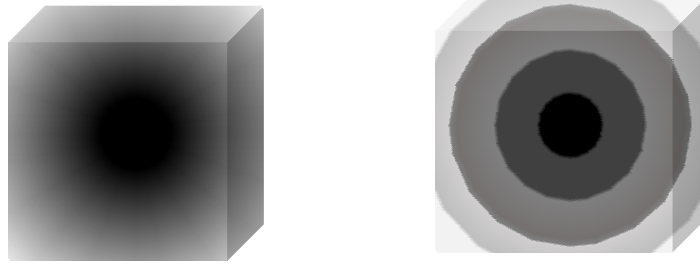


Figure 2.3 : schéma représentatif de l'approximation LDA. La distribution de la densité électronique réelle (à gauche) est approximée en plusieurs locaux de densité électronique uniforme (à droite).

D'après cette définition, on peut exprimer l'énergie d'échange et corrélation $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ comme suit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho) d\vec{r} \quad (2.32)$$

$\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho)$: est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(\vec{r})$. Elle peut, généralement, être séparée en une énergie d'échange $\varepsilon_X^{hom}(\rho)$ et énergie de corrélation $\varepsilon_C^{hom}(\rho)$, tel que :

$$\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho) = \varepsilon_X^{hom}(\rho) + \varepsilon_C^{hom}(\rho) \quad (2.33)$$

$\varepsilon_X^{hom}(\rho)$: représente l'énergie d'échange d'un électron dans un gaz d'électrons uniforme, elle est calculée par la formule [52] :

$$\varepsilon_X^{hom}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2.34)$$

En introduisant le rayon de Wigner-Seitz r_s :

$$r_s(\rho) = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{\frac{1}{3}} \text{ u. a} \quad (2.35)$$

On obtient alors :

$$\varepsilon_X^{\text{hom}}(\rho) = -\frac{0.458}{r_s} \text{ u. a} \quad (2.36)$$

Par ailleurs, concernant l'énergie de corrélation, sur la base des formes semi-empirique, la formule la plus utilisée est donnée par [53,54] :

$$\varepsilon_C^{\text{hom}}(\rho) = \begin{cases} -0.048 + 0.0311 \ln(r_s) - 0.0116r_s + 0.002r_s \ln(r_s), & r_s < 1 \\ \frac{-0.1423}{1+1.0529\sqrt{r_s}+0.3334r_s}, & r_s \geq 1 \end{cases} \quad (2.37)$$

Pour les systèmes à spin polarisé ; il s'agit alors de l'approximation de la densité Local à Spin polarisé (Local Spin polarized Density Approximation, LSDA) [55], dans ce cas l'énergie d'échange-corrélation est donnée par :

$$E_{XC}^{\text{LSDA}}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho_{\uparrow}(\vec{r})\rho_{\downarrow}(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho_{\uparrow}(\vec{r})\rho_{\downarrow}(\vec{r}))d\vec{r} \quad (2.38)$$

La LDA donne de bons résultats surtout dans le cas de systèmes covalents et les métaux simples pour lesquels la densité électronique varie lentement. Les propriétés fondamentales prédites par la LDA, notamment l'énergie totale du système étudiée, s'accordent alors assez bien aux résultats expérimentaux [56]. En revanche, la LDA sous-estime les paramètres de maille, l'énergie de gap et les moments orbitaux de spin. C'est pourquoi d'autres formulations de l'énergie d'échange-corrélation doivent être considérées, c'est le cas de l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA).

2.6.g. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Contrairement à la LDA, l'approximation GGA tient en compte de l'inhomogénéité de la densité électronique par l'intermédiaire de densité d'électrons et son gradient (c'est-à-dire sa variation). Ainsi, la fonctionnelle d'échange-corrélation s'exprime sous sa première forme [51] :

$$E_{XC}^{\text{GGA}}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{\text{hom}}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho_{\downarrow}(\vec{r})]d\vec{r} \quad (2.39)$$

Puis sous sa forme générale [57,58,59,60,61,51] :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), s(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho(\vec{r})) F_{XC}^{GGA}[r_s, \xi(\vec{r}), s(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.40)$$

Tel que :

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

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

$s(\vec{r}) = \frac{|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|}{2(3\pi^2)^{1/3}\rho^{4/3}}$: le gradient de densité

Sous une forme, Perdew-Burke-Ernzerhof [58] ont présente une version améliorée de la GGA, sans éléments empiriques et qui caractérise la densité électronique locale et ses gradients du premier et du second ordre, inclus dans son facteur d'amélioration. Dans ce cas, ils ont proposé un facteur d'amélioration correspondant à l'énergie d'échange donné par :

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa} \quad (2.41)$$

$$\kappa = 0.804, \mu = \beta \left(\frac{\pi^2}{3} \right) = 0.21951 \text{ et } \beta = 0.066725$$

On note que l'avantage de ces dernières formules de fonctionnelle c'est qu'elle permet de retrouver de façon correcte les cas limites de la physique (gaz d'électrons uniforme par exemple).

En fin, on peut remarquer que la GGA a donné des résultats satisfaisant dans l'étude du magnétisme dans les métaux, la cohésion, les propriétés électroniques des surfaces des métaux et de semi-conducteurs, les liaisons moléculaires, Cependant, la GGA comme la LDA d'ailleurs échoue à déterminer les largeurs de bandes interdites. Dans certains cas, la sous-estimation du gap peut atteindre jusqu'à 50% par rapport aux valeurs expérimentales [62,63,64]. Dans ce sens, d'autres améliorations ont été apportées telle que le l'approximation mBJ (Becke-Johnson modifié (mBJ)), proposée par Tran et Blaha en 2009.

2.6.h. Le potentiel Becke-Johnson modifié (mBJ)

Dans le but d'améliorer les valeurs des énergies de gap, sous-estimée par les approximations précédentes, Tran et Blaha [65] ont proposé en 2009 une nouvelle version de potentiel d'échange notée (mBJ) qui modifie et améliore le potentiel de Becke et Johnson (BJ) [66] publiée en 2006.

Le potentiel modifié de Becke et Johnson (mBJ) s'écrit comme suit :

$$V_{X,\sigma}^{\text{mBJ}}(r) = cV_{X,\sigma}^{\text{BR}}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (2.42)$$

Où c est choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{|\nabla \rho_{\sigma}(r)|}{\rho_{\sigma}(r)}$:

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \frac{|\nabla \rho_{\sigma}(r')|}{\rho_{\sigma}(r')} d^3 r' \right)^{1/2} \quad (2.43)$$

Avec V_{cell} le volume de la maille unitaire, α et β sont deux paramètres, $\alpha = -0.012$ sans dimension et $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{1/2}$.

On note également que $V_{X,\sigma}^{\text{BJ}}(r)$, le potentiel de Becke-Johnson, est donné par

$$V_{X,\sigma}^{\text{BJ}}(r) = V_{X,\sigma}^{\text{BR}}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (2.44)$$

Avec :

$\rho_{\sigma}(r)$: est la densité des électrons :

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}(r)|^2 \quad (2.45)$$

$t_{\sigma}(r)$: est la densité de l'énergie cinétique :

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla \Psi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \Psi_{i,\sigma}(r) \quad (2.46)$$

$V_{X,\sigma}^{\text{BR}}(r)$: est le potentiel de Becke-Roussel (BR) :

$$V_{X,\sigma}^{\text{BR}}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right) \quad (2.47)$$

$x_\sigma(r)$: est déterminé à partir de $\rho_\sigma(r)$, $\nabla\rho_\sigma(r)$, $\nabla^2\rho_\sigma(r)$ et $t_\sigma(r)$.

$$b_\sigma(r) = \left(\frac{x_\sigma^3(r)e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi\rho_\sigma(r)} \right)^{1/3} \quad (2.48)$$

σ : est l'indice de spin.

En examinant les résultats obtenus par l'approximation de mBJ [65,67], on peut dire qu'elle a donné des résultats bien satisfaisant en comparaison avec les approximations GGA-PBE et la LDA pour la détermination des énergies de gap. Maintenant que le formalisme de la DFT a été développé, la résolution des équations de Kohn et Sham (les équations aux dérivées partielles de Schrödinger) ne peut être entamée sans le choix d'une base de fonction d'onde. Dans la littérature, on trouve que la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total [FP-L/APW+lo] est la plus recommandée pour l'étude des cristaux infinis et périodiques. C'est ce que nous allons développer dans les paragraphes suivants. Dans un souci de clarté, nous commençons d'abord par la méthode des ondes planes augmentées (APW), puis ses successives améliorations : la méthode des ondes planes linéarisées (LAPW) et celle des ondes planes augmentées locales (APW+lo).

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

La méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées plus Orbitales Locales à Potentiel Total (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave + Local Orbitals, FP-L/APW+lo) est dédiée à l'étude des cristaux infinis et périodiques. Les premiers travaux sur cette méthode remontent à Slater [68,69,70] où il a utilisé les ondes planes augmentées (APW) comme base de fonction d'onde pour la résolution des équations de Schrödinger à un électron. Il faut dire qu'actuellement, cette base n'est plus utilisée mais pour un souci de clarté, nous commençons d'abord par la décrire puis nous présentons ses successives améliorations : la méthode des ondes planes linéarisées (LAPW) et celle des ondes planes augmentées locales (APW+lo).

2.7.a. La méthode APW

Le principe de la méthode APW est basé sur le fait loin des noyaux, les électrons sont considérés plutôt libre ; donc on peut les décrire par des ondes planes alors qu'à proximité des noyaux l'électron se comporte comme s'il était dans un atome isolé (c'est-à-dire retenu) et donc il peut être décrit par des fonctions atomiques (combinaison linéaire des harmoniques sphériques). Ainsi, dans la APW, l'espace est séparé en deux régions, autour de chaque atome est dessinée une sphère de rayon R_{MT} . La partie de l'espace occupée par les sphères est appelée la région de muffin tin (MT) sphère (S_α). L'espace situé à l'extérieur des sphères est appelé région interstitielle (I) (**Figure 2.4**).

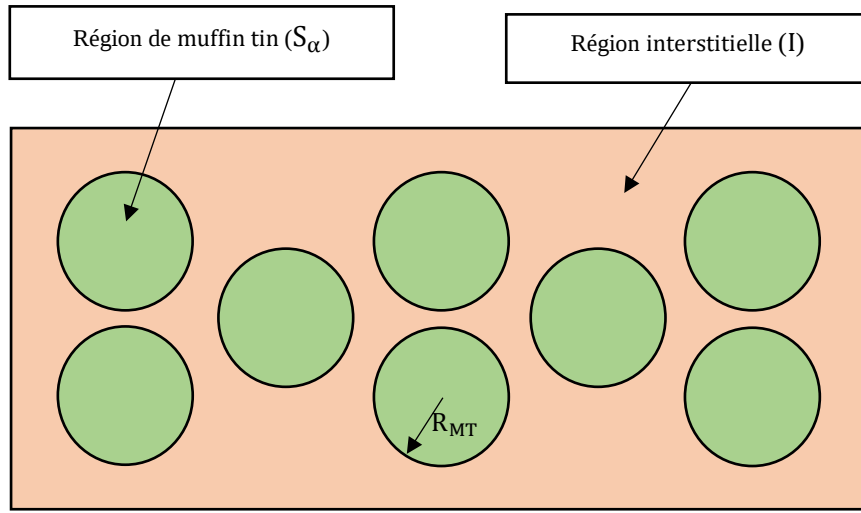


Figure 2.4 : division d'une cellule unitaire en une région muffin tin et une région interstitielle.

La base des fonctions est définie selon la région muffin tin ou la région interstitielle par les relations suivantes [50] :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & , \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(\vec{r}) & , \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.49)$$

Avec :

Ω : est le volume de la cellule unitaire.

C_G : est un coefficient du développement en ondes planes.

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

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

A_{lm} : est les coefficients du développement en harmoniques sphériques.

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

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

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (2.50)$$

$V(r)$: est le potentiel à l'intérieur de la sphère muffin tin.

La convergence de cet ensemble de base est contrôlée par le paramètre de coupure cut-off parametre, $R_{MT} \times K_{max} = 6 - 9$, d'où R_{MT} est le plus petit rayon atomique sphérique dans la cellule unitaire et K_{max} est la magnitude du plus large vecteur d'onde K dans la première zone de Brillouin réduite.

Les fonctions d'onde $\varphi(\vec{r})$ ainsi que leurs dérivées doivent être continue sur la surface de la sphère muffin tin, ainsi, on obtient une relation liant les coefficients A_{lm} aux coefficients C_G donnée par :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_l(R_{MT})} \sum_G C_G J_l(|\vec{K} + \vec{G}| R_{MT}) Y_{lm}^*(\vec{K} + \vec{G}) \quad (2.51)$$

J_l : est la fonction de Bessel à l'ordre l .

En examinant cette dernière formule, on peut remarquer que les coefficients A_{lm} dépendent au dénominateur des fonctions radiales $u_l(R_{MT})$ qui, pour une certaine énergie E_l , peuvent être nulle à la limite de la surface de la sphère muffin tin. C'est ce qu'on appelle le problème de **l'asymptote**. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications ont été apportées, notamment celle proposée par Andersen [71] et qui consiste à présenter la fonction d'onde $\varphi(\vec{r})$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $u_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{u}_l(r)$. Cette méthode est connue

sous le nom des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW). C'est ce que nous allons voir ci-après.

2.7.b. La méthode LAPW

Dans cette méthode [72], $u_l(r)$ est construit à une énergie E_l puis un développement de Taylor est effectué afin de déterminer sa valeur au voisinage de cette énergie, soit :

$$u_l(r, E) = u_l(r, E_l) + (E - E_l)\dot{u}_l(r, E_l) + O(E - E_l)^2 \quad (2.52)$$

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

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

En plus des conditions de continuités que doit satisfaire $\varphi(\vec{r})$ et l'équation de Schrödinger que doit satisfaire $u_l(r)$, la fonction $\dot{u}_l(r)$ doit également vérifier l'équation suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r\dot{u}_l(r) = r u_l(r) \quad (2.53)$$

Ainsi, la base LAPW est donnée par les formules générales suivantes [73] :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & , \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(\vec{r}) & , \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.54)$$

Où B_{lm} sont les coefficients correspondant à la fonction $\dot{u}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} .

2.7.c. La méthode APW+lo

Cette Méthode [74] est basée sur le fait qu'au sein de l'atome, il faut séparer les états de cœur qui ne participent pas à la liaison chimique des états de valence qui y participent. En plus certains états, hybrides appelés semi-cœur participe faiblement. Ainsi, les états de

cœur doivent rester à l'intérieur de la sphère muffin tin. Une façon de gérer ces états est d'introduire ce qu'on appelle les états locales (lo). Par conséquent, la base APW+lo est définie par l'association de deux types de fonctions :

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

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & , \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(\vec{r}) & , \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.55)$$

2- Des orbitales locales :

$$\varphi_{\alpha,lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & , \vec{r} \in I \\ [A_{lm}^{\alpha,lo} u_l(r) + B_{lm}^{\alpha,lo} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(\vec{r}) & , \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.56)$$

Les deux coefficients $A_{lm}^{\alpha,lo}$ et $B_{lm}^{\alpha,lo}$ sont déterminés par normalisation en respectant certaines conditions particulières (condition pour laquelle l'orbitale locale vaut zéro à la limite de la sphère S_α).

2.7.d. La méthode FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP-LAPW, (1993)) emploie l'ensemble des bases développées précédemment, à savoir la base LAPW et la base APW+lo. Elle procède à une résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham dans les deux régions définies auparavant, la région des sphère muffin tin et la région interstitielle. Concernant le potentiel $V(\vec{r})$ décrivant les interactions entre noyaux et électrons, il peut être traité différemment suivant que l'on se trouve à l'intérieur ou à l'extérieur de la sphère muffin tin et s'écrit comme suite :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{i\vec{K}\vec{r}} & , \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(\vec{r}) & , \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.57)$$

Le potentiel $V(\vec{r})$ est alors développé en harmoniques (dans chaque atome sphérique muffin tin) et en séries de Fourier (dans les régions interstitielles).

Cette méthode est implémentée par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz [75] dans un code informatique appelé WIEN2k.

2.8. Le code WIEN2k

Dans nos calculs, nous avons utilisé la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées, l'une des méthodes les plus précises de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

Le code FP-LAPW a été développé pour les solides cristallin et incorporé dans un programme appelé Wien [76]. Ce programme a été développé plusieurs fois, et ajouté plusieurs améliorations jusqu'à ce que la dernière version s'appelle WIEN2k, qui a été utilisée dans cette thèse.

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et employant la méthode FP-LAPW. Il est utilisé dans de nombreuses applications, telles que le gradient du champ électrique [77,78], les systèmes supraconducteurs à haute température [79], les minéraux [29], les surfaces des métaux de transition [80], les oxydes non ferromagnétiques [81] et les molécules [25]. Ce programme a été conçu par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche) [76, 82]. Ce code a été distribué pour la première fois en 1990.

Par la suite, des versions du code WIEN original ont vu le jour successivement sous UNIX, en commençant par le WIEN93 puis le WIEN95 ensuite le WIEN97. Actuellement, une nouvelle version, WIEN2k (année 2000), est rendue disponible. Elle est basée sur un ensemble alternatif qui permet une amélioration significative, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité et de facilité d'emploi d'utilisation [75].

Dans la littérature, on s'aperçoit que le code WIEN2k, est capable d'explorer plusieurs propriétés des matériaux, parmi lesquelles on trouve :

- Les calculs de structures de bandes d'énergie, la densité des états et le surface de Fermi.
- 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 et 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.

2.7.1. Les principales étapes à suivre dans le code WIEN2k

Lors de notre utilisation de ce code, nous avons passé généralement par trois étapes :

2.7.1.a. La première étape c'est l'initialisation

Cette étape est faite pour la préparation du cycle SCF ; au cours de cette étape, on exécute une série de sous-programmes, parmi lesquels, on cite :

NN : est un sous-programme qui donne les distances entre plus proches voisins et détermine le rayon atomique de la sphère muffin tin. Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé case.outputnn.

SGROUP : il détermine le groupe d'espace (spacegroup) de la structure qui est définie dans le fichier case.struct.

SYMMETRY : est un sous-programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe d'espace de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier case.struct (type de réseau, positions atomiques, etc.). Il détermine aussi le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

LSTART : un sous-programme qui produit des densités électroniques des atomes libres et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande, comme les états du cœur avec ou sans orbitales locales. De plus ce sous-programme demande l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise égale $-6,0$ Ry [83,84].

KGEN : Ce sous-programme génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (IBZ). On spécifie le nombre des points K dans toute la première zone de Brillouin.

DSTART : Ce sous-programme produit une première densité de charge cristalline (case.clmsum) c.à.d. une densité initiale pour le cycle SCF (Self-Consistent Field) par une superposition des densités atomiques (case.rsp) produites avec le sous-programme **LSTART** [75].

2.7.1.b. La deuxième étape : le calcul SCF

La partie initialisation a permis la création de toutes les entrées pour le cycle SCF, le processus est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle est constitué de cinq sous-programmes :

LAPW0 : est un sous-programme qui calcule le potentiel total comme étant la somme du potentiel de Coulomb V_C et du potentiel d'échange et corrélation V_{XC} ; en utilisant toute la densité électronique comme entrée.

LAPW1 : est un sous-programme qui trouve l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres par une méthode de diagonalisation. Ces sorties sont enregistrées dans le fichier cas.vector. Cette dernière consomme la plus grande partie du temps de calcul.

LAPW2 : est un sous-programme qui calcule les densités d'électron de valence à partir des vecteurs propres, il utilise case.energy et case.vector et calcule EF (niveau de Fermi).

LCORE : est un sous-programme qui calcule les états de cœur et les densités.

MIXER : est un sous-programme qui mélange les densités de valence et du cœur pour produire une nouvelle densité qui sera utilisée à l'itération suivante [75].

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

Afin de mieux comprendre le rôle de chaque sous-programme et chaque étape, nous donnons dans la **figure 2.5**, un organigramme schématisant ce qu'on vient d'expliquer précédemment.

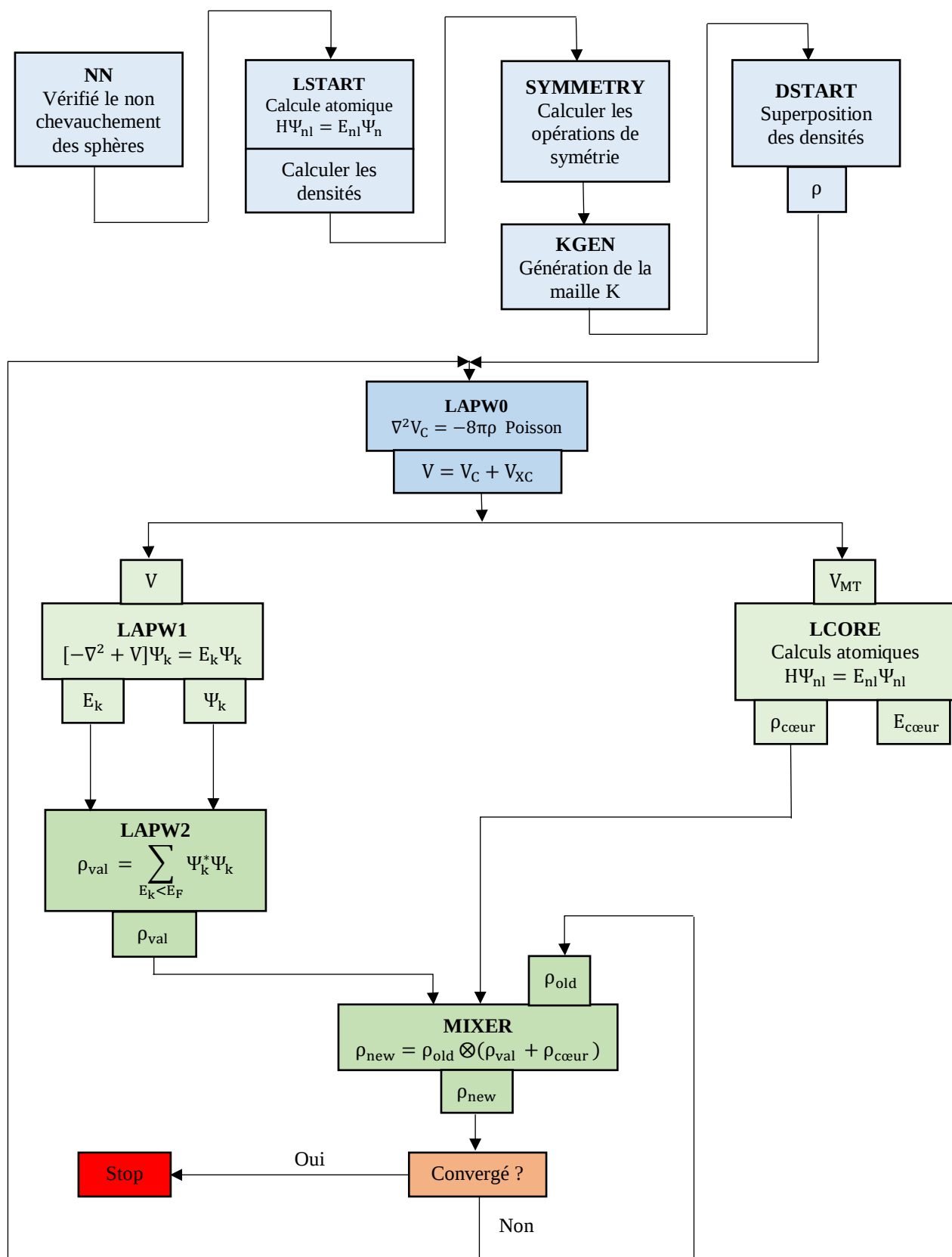


Figure 2.5 : l'organigramme des programmes du code WIEN2k.

2.7.1.c. La troisième étape : exploration des propriétés des matériaux

Après le calcul SCF, nous disposons de toutes les données, en particulier l'énergie totale à l'équilibre et les paramètres structuraux, qui nous permettent d'examiner les propriétés des matériaux qu'on désire étudier. Par exemple, on peut utiliser :

Le programme SPAGHETTI pour calculer la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par **LAPW1**.

Le programme TETRA pour le calcul de la densité d'état DOS et LDOS (densité d'états locale).

Le programme OPTIMISE pour déterminer l'énergie totale en fonction du volume.

Le programme OPTIC pour calculer les propriétés optiques.

Le programme XSPEC pour calculer et désigner les spectres d'absorption et émission des rayons X.

Après avoir résumé les principales étapes vues dans le déroulement ou l'exécution du code WIEN2k, nous rappelons dans la partie qui suit les principaux fichiers qui sont nécessaires pour exécuter certains programmes ou bien les fichiers générés en sortie.

2.7.2. Les fichiers d'entrée et de sortie

Nous résumons sur les tableaux suivants les fichiers d'entrée et de sortie des sous-programmes d'initialisation, de calcul SCF et d'utilitaire [75].

Le nom "case" est le nom du répertoire (plutôt le matériau étudié) dans le dossier "WIEN2k".

Sous-programme	Entrée		Sortie	
	Nécessaire	Optionnel	Nécessaire	Optionnel
NN	nn.def case.struct		case.outputnn	case.struct_nn
SGROUP	case.struct		case.outputsgroup	case.struct_sgroup
SYMMETRY	symmetry.def case.def	case.in2_st	case.outputs case.in2_st	case.struct_st
LSTART	lstart.def case.struct case.inst		case.outputst case.rsp case.in0_st	case.rspup case.rspdn case.vsp_st

			case.in1_st case.in2_st case.inc_st case.inm_st case.in_restart	case.vspdn_st case.sigme
KGEN	kgen.def case.def		case.outputkgen case.klist case.kgen	
DSTART	dstart.def case.strust case.rsp(up) case.in0 case.in1 case.in2		case.outputd case.clmsum(up) dstart.error case.in0_std	

Tableau 2.1 : les fichiers d'entrée et de sortie des sous-programmes d'initialisation.

Sous-programme	Entrée		Sortie	
	Nécessaire	Optionnel	Nécessaire	Optionnel
LAPW0	lapw0.def case.struct case.in0 case.clmsum	case.clmup/dn case.verspsum/up/dn case.inm	case.output0 case.scf0 case.vsp(up/dn) case.vns(up/dn)	case.r2v case.vcoul case.vtotal
ORB	orb.def case.struct case.inorb case.dmat case.vsp	case.energy case.vorb_old	case.outputorb case.scforb case.vorb case.error	case.br1orb case.br2orb
LAPW1	lapw1.def case.struct case.in1 case.vsp case.klist	case.vns case.vorb case.vector.old	case.output1 case.scf1 case.vector case.energy	case.nsh(s) case.nmat_only
LAPWSO	lapwso.def case.struct case.inso case.in1 case.vector case.vsp case.vns case.energy	case.vorb case.normso	case.vectorso case.outputso case.scfso case.energyso	
LAPW2	lapw2.def case.struct case.in2 case.vector case.vsp case.energy	case.kgen case.nsh case.weight case.recprlist	case.output2 case.scf2 case.clmval	case.ctl case.weight case.help03* case.vrespval case.almbbm case.radwf case.dmat
LAPWDM	lapwdm.def case.struct	case.inso	case.outputdm case.scfdm	

	case.indm case.vector case.vsp case.weight case.energy		case.dmat lapwdm.error	
SUMPARA	case.struct case.clmval	case.scf2p	case.outputsum case.clmval case.scf2	
LCORE	lcore.def case.struct case.inc case.vsp	case.vns	case.outputc case.scfc case.clmcor lcore.error	case.corewf
Après LCORE, le fichier case.scfX est ajouté à case.scf et le fichier case.clmsum est renommé case.clmsum_old (voir run lapw)				
MIXER	mixer.def case.struct case.inm case.clmval case.inc	case.clmsum_old case.clmsc case.clmcor case.scf case.broyd1 case.broyd2 case.dmat	case.outputm case.scfm case.clmsum mixer.error	case.broyd*
Après MIXER, le fichier case.scfm est ajouté à case.scf, de sorte qu'après une itération terminée, les deux fichiers essentiels sont case.clmsum et case.scf.				

Tableau 2.2 : les fichiers d'entrée et de sortie des sous-programmes de calcul SCF.

Sous-programme	Entrée		Sortie	
	Nécessaire	Optionnel	Nécessaire	Optionnel
SPAGHETTI	spaghetti.def case.isnp case.struct case.output1	case.qtl case.outputso case.irrep	case.spaghetti_sp case.outputsp case.band.agr	case.spaghetti_ene
TETRA	tatra.def case.int case.kgen	case.qtl case.energy case.scf2	case.outputt case.dos1(2,3) case.dos1ev(1,2,3)	
LAPW3	lapw3.def case.struct case.in2 case.clmsum		case.output3 case.rho case.clmsum	
LAPW5	lapw5.def case.struct case.in5 case.clmval	case.sigme	case.output5 case.rho	case.rho.oned
XSPAC	xspec.def case.inc case.int case.vsp case.struct case.qtl		case.outputx case.dos1ev case.xspec case.txspec case.m1 case.m2	case.coredens
OPTIC	optic.def		case.outputop	case.symmat1

	case.struct case.mat_diag case.inop case.vsp case.vector		case.symmat	case.symmat2
JOINT	joint.def case.injoint case.struct case.kgen case.weight case.symmat case.mat_diag		case.outputjoint case.joint	case.sigma_intra case.intra
KRAM	kram.def case.inkram case.joint		case.epsilon case.sigmak	case.eloss case.sumrules
OPTIMIZE	case.struct	case.initial_struct	optimize.job	case_vol_XXXXX.struct case_c/a_XXXXX.struct
MINI	mini.def case.inM case.finM case.scf case.struct	case.scf_mini case.tmpM case.constraint case.clmhist .min_hess	case.outputM case.tmpM1 case.struct1 case.scf_mini1 .minrestart	case.clmsum_inter
IRREP	case.struct case.vector		case.outputirrep case.irrep	
AIM	case.struct case.clmsum case.inaim		case.outputaim case.surf	case.crit
LAPW7	case.struct case.vector case.in7 case.vsp		case.output7 case.grid case.psink	case.abc
QTL	case.struct case.vector case.inq case.vsp		case.outputq case.qtl	

Tableau 2.3 : les fichiers d'entrée et de sortie des sous-programmes d'utilitaire.

2.9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que les approximations base de Born-Oppenheimer et celle de Hartree et de Fock ont permis de franchir une étape importante dans la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système de N particules en interaction. Cependant, lorsqu'il s'agit d'un cristal (grande valeur de N), cette étape demeure vraiment insuffisante pour donner des résultats concrets. L'arrivé de la DFT a permis d'apporter des améliorations considérables aux approximations précédentes et a permis d'obtenir des

résultats réellement concrets qu'on peut les comparer aux résultats expérimentaux, notamment après que la DFT a été combinée avec la méthode FP-LAPW. Grâce au développement informatique, un code informatique, appelé Wein2k, a repris point par point tout ce formalisme théorique. Ceci à donner l'opportunité à un grand nombre de chercheurs d'explorer le plus largement possible le domaine de la science des matériaux.

CHAPITRE

3

Résultats & Interprétations

« L'attribution d'une réalité physique quelconque aux calculs de l'histoire passée de l'électron est pure affaire de goût »

Werner Heisenberg

3.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons utilisé la théorie de la DFT dans le cadre de la méthode FP-LAPW qui semble un outil bien approprié et très performant pour la détermination des propriétés physiques des matériaux cristallins. Dans notre cas, il s'agit du composé ternaire LiNaO_3 et nous allons nous intéresser à ses propriétés structurales, électroniques (structure des bandes, densités d'états) et magnétiques.

D'après ça formule ABX_3 , on peut dire que notre matériau fait partie de la famille des pérovskites. En utilisant ses données de base telle que son groupe d'espace et ses paramètres de réseau, nous entamons ce chapitre par une partie optimisation des paramètres numériques mais qui sont relatifs à la méthode de calcul. Ces paramètres sont l'énergie de coupure et qui est contrôlée par le paramètre $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}}$ et le maillage dans la zone de Brillouin et qui est exprimé par le paramètre k-point. En fonction des paramètres optimisés, nous abordons l'étude de la stabilité du notre matériaux en fonction des deux phases magnétique et non magnétique. Nous poursuivons notre étude, dans la phase où notre matériau serait stable, l'examen des propriétés électroniques et magnétiques de ce composé. Dans ce qui suit, nous allons débiter par rappeler la structure pérovskite ainsi que la structure cristalline de notre matériau.

3.2. La structure pérovskite

La pérovskite est une large famille de matériaux cristallins qui tiennent leur nom d'un minéral spécifique appelé « le titanate de calcium » ou « le pérovskite » (CaTiO_3). Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue Gustav Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski [85]. Le terme pérovskite a ensuite été généralisé à la famille des composés présentant la même structure. Deux formules générales sont distinguées :

La première formule est sous la forme ABX_3 avec A représentant le cation le plus gros, B le plus petit et X étant l'anion. La deuxième formule est donnée par la forme $\text{M}^{\text{c}}\text{XM}^{\text{f}}_3$ où X représente alors l'atome interstitiel et M^{c} et M^{f} sont des atomes métalliques.

3.2.a. La structure pérovskite idéale

Dans la littérature, on trouve une variété de pérovskite un peu particulière et qui est constituée par les oxydes ternaires ayant la formule ABO_3 . Cette structure de pérovskites est appelée structure pérovskite idéale et dont la maille prototype contient une seule molécule ABO_3 :

- A, un cation de grand rayon ionique (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K ...) avec 12 anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égale à 12).
- B, un cation de rayon ionique plus faible (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta ...), de valence plus grande entourée par 6 anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égale 6).
- O est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure 6 proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B).

La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple (**Figure 3.1**) et se situe dans le groupe de symétrie $Pm\bar{3}m$ (groupe spatial n°221 dans les tables cristallographiques internationales) [86] où :

- Les atomes A occupent les sommets des cubes.
- Les atomes B occupent les centres des cubes.
- Les atomes d'oxygène O occupent les faces des cubes.

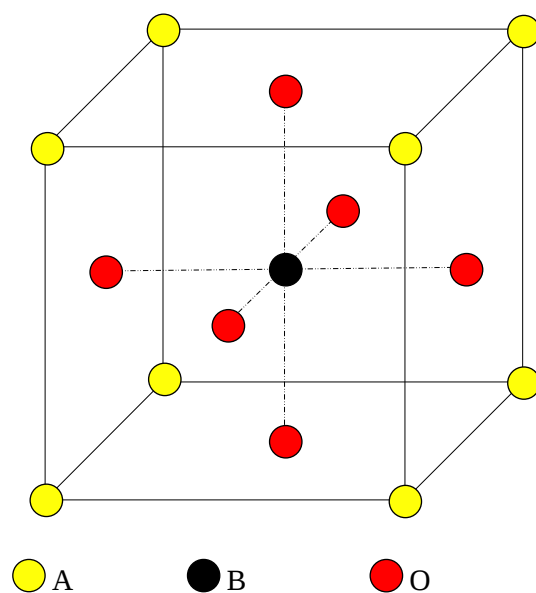


Figure 3.1 : la structure pérovskite ABO_3 .

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique ou les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube (**Figure 3.2, Figure 3.3**) [86].

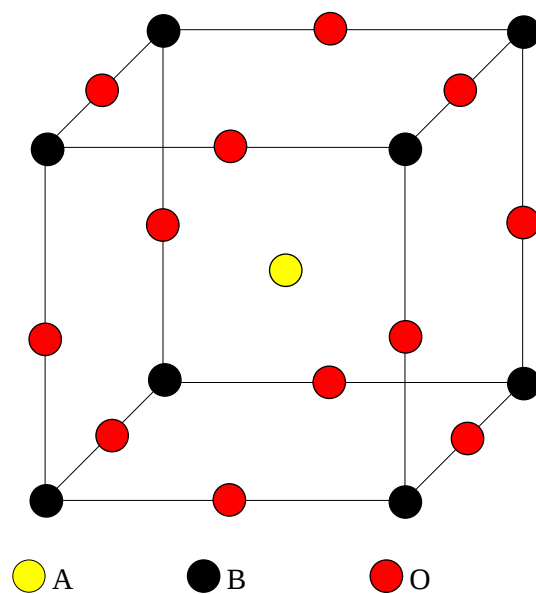


Figure 3.2 : la structure pérovskite. Atome B à l'origine de la maille.

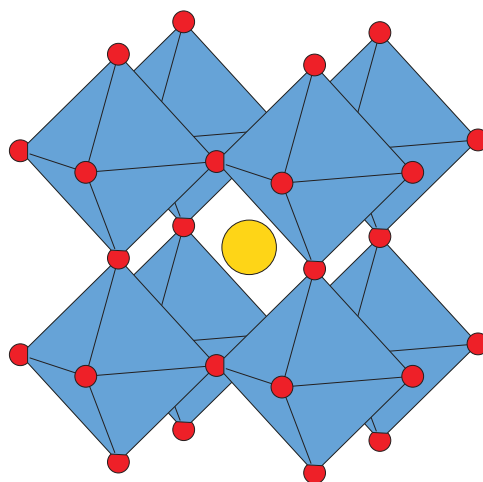


Figure 3.3 : représentation différente de la structure pérovskite dans le cas où l'atome B est à l'origine de la maille (octaèdre BO_6 représentés).

Généralement, on distingue deux types de pérovskites selon l'occupation des sites A et B :

- Les pérovskites simples dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation (BaTiO_3 , KNbO_3 , NaTaO_3 , PbTiO_3 , CaTiO_3 ...).
- Les pérovskites complexes dont l'un/ ou les deux sites A ou B est /ou sont occupés par différents types de cations ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$...).

3.2.b. Position atomique

En fonction du choix de l'origine, il existe deux façons de décrire la structure :

- Dans le cas où A est à l'origine, cette dernière occupe la position $(0, 0, 0)$ alors que l'atome B se trouve au centre du cube avec les coordonnées $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et les atomes d'oxygène se positionnent au milieu de chaque face, dans la position $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.
- Dans le cas où B est à l'origine, cette dernière occupe la position $(0, 0, 0)$ alors que l'atome A se trouve au centre du cube avec les coordonnées $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et les atomes d'oxygène se positionnent au milieu de chaque arête, dans la position $(0, 0, \frac{1}{2})$.

3.2.c. Le facteur de tolérance

Goldschmidt [87] a défini un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite. Ce facteur est défini par :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (3.1)$$

Où r_A , r_B et r_O sont respectivement les rayons ioniques des cations A, B et de l'oxygène.

Si $0.75 < t < 1.02$, la structure pérovskite est stable. La maille cubique idéale correspond à la valeur $t = 1$. Si t proche de 1, la symétrie est rhomboédrique ($R\bar{3}c$) comme LaAlO_3 [88,89]. Pour les valeurs plus faibles, on peut observer par exemple une structure orthorhombique ($Pnma$) de type GdFeO_3 [90]. Lorsque le rayon de cation A est plus grand, $t > 1$, la structure évolue vers une symétrie hexagonale, telle que celle observée pour BaMnO_3 [91,92].

3.3. Simulation Numérique

Dans ce mémoire, tous les calculs sont effectués moyennant le code WIEN2k dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT), qui est dans notre cas basée sur l'approximation des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total (FP-L/APW+lo). Nous traitons le potentiel d'échange et corrélation par l'Approximation du Gradient Généralisé paramétrisée par l'approximation Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE).

Pour débiter la simulation, l'étape d'initialisation de calcul est nécessaire pour lancer une série de programmes qui génère des fichiers d'entrées pour déterminer la densité électronique de départ. Cette densité est utile pour déterminer le potentiel, et par conséquent la résolution de l'équation de Schrödinger. Les vecteurs propres et les valeurs propres ainsi obtenus sont réutilisées pour former une nouvelle densité et un nouveau potentiel et résoudre de nouveau l'équation de Schrödinger, c'est ce qu'on appelle un cycle. Ce cycle est répété jusqu'à ce que les résultats se stabilisent (la convergence).

3.4. Tests de convergence

Avant chaque étude, il est recommandé d'optimiser les paramètres numériques pour réaliser un bon compromis précision/temps de calcul. Pour cela, nous avons commencé cette étude par l'optimisation des paramètres utilisés par le code WIEN2k, c'est-à-dire $R_{MT} \times K_{max}$ (R_{MT} est le rayon minimum des sphères muffin-tin et K_{max} le vecteur d'onde de coupure dans l'espace réciproque) et le nombre de points K (maillage dans la zone de Brillouin). Cette optimisation est effectuée par l'étude de la variation ΔE pour deux volumes différents [50]. En effet, nous avons calculé dans un premier temps la différence d'énergie totale pour deux volumes différents (0% et 5%), en faisant varier $R_{MT} \times K_{max}$ de 5 à 9 avec un pas de 0.5 et ceci pour une valeur fixe de K points égale à 1000. Par la suite, nous avons fixé le $R_{MT} \times K_{max}$ à la valeur optimale obtenue, qui vaut 8 et nous avons fait varier le nombre de points K dans l'intervalle [250, 6000]. Les résultats de cette étude sont reportés sur les figures 3.4 et 3.5.

En examinant ces deux courbes (figure 3.4 et figure 3.5), nous remarquons que les valeurs optimales obtenues pour le $R_{MT} \times K_{max}$ et le nombre de points K sont égaux aux valeurs 8 et 5000 respectivement. Ce sont ces deux valeurs qui vont être utilisées dans nos calculs ultérieurement, c'est-à-dire l'étude structurale, électronique et magnétique. Dans ce qui suit, nous rappelons (pour plus de précision) les paramètres numériques de notre structure et qui sont nécessaire pour mener à bien notre étude.

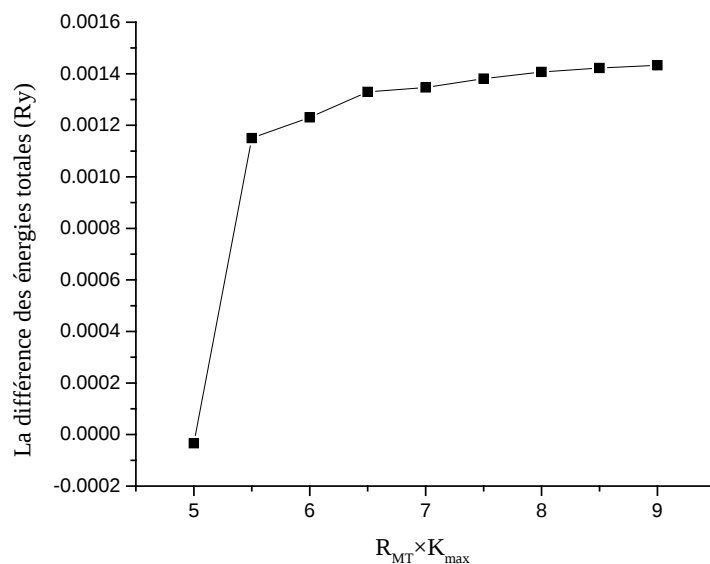


Figure 3.4 : convergence de ΔE en fonction des $R_{MT} \times K_{max}$.

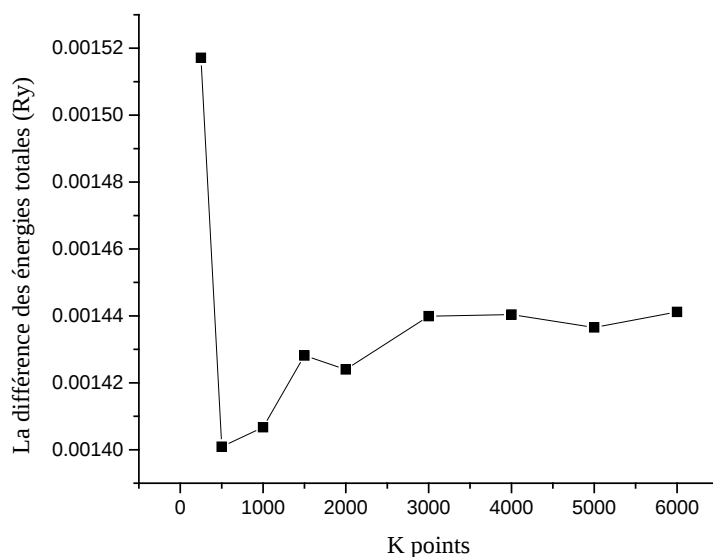


Figure 3.5 : convergence de ΔE en fonction des nombres de point K.

3.5. Paramètres de calcul

Le composé LiNaO_3 se cristallise dans la structure pérovskite dont le groupe de symétrie spatiale est $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, avec les positions atomiques suivantes : l'atome de sodium Na, pris comme origine selon la structure pérovskite, situé dans la position (0,0,0), l'atome

de lithium Li dans la position $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et enfin l'atome d'oxygène O placé dans la position $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ (Figure 3.6).

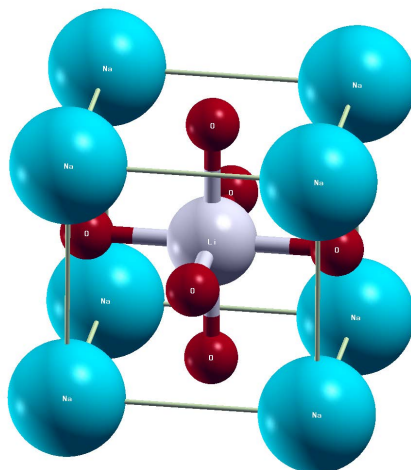


Figure 3.6 : structure cristalline du LiNaO_3 .

Les rayons Muffin-Tin (R_{MT}) suggérés par le code WIEN2k pour cette configuration sont 1.7 u.a, 1.86 u.a et 1.82 u.a pour les atomes Li, Na et O respectivement. Concernant le paramètre de réseau « a », nous l'avons pris égale à 4.2794 Å selon la littérature. Finalement, nous rappelons les configurations électroniques de nos éléments en question :

Li : $1s^2 2s^1$

Na : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

O : $1s^2 2s^2 2p^4$

3.6. Les propriétés structurales

Pour débiter l'étude structurale, nous introduisons les paramètres numériques énumérés précédemment dans un fichier spéciale nommé case.struct et nous entamons la

première étape dans le code WIEN2k, à savoir l'initialisation. Lors de cette étape, le code va vérifier si les paramètres que nous avons introduits ne causent pas un chevauchement des sphères muffin – tin, respectent la symétrie et vérifient l'énergie de séparation entre les états du cœur et les états de valence [75]. Une fois cette étape est achevée avec succès, c'est-à-dire qu'aucune erreur n'est signalée, on passe à l'étape d'optimisation de l'énergie en fonction du volume. Autrement-dit, nous allons calculer l'énergie totale du système pour différents volumes et nous retenons à la fin de cette étude la valeur du volume (le paramètre de réseau « a ») correspondant au minimum d'énergie, valeur pour laquelle notre structure serait stable. Cette étude est réalisée dans deux cas de figures, à savoir le cas non magnétique puis le cas ferromagnétique. Sur les figures 3.7 nous présentons les résultats de cette étude.

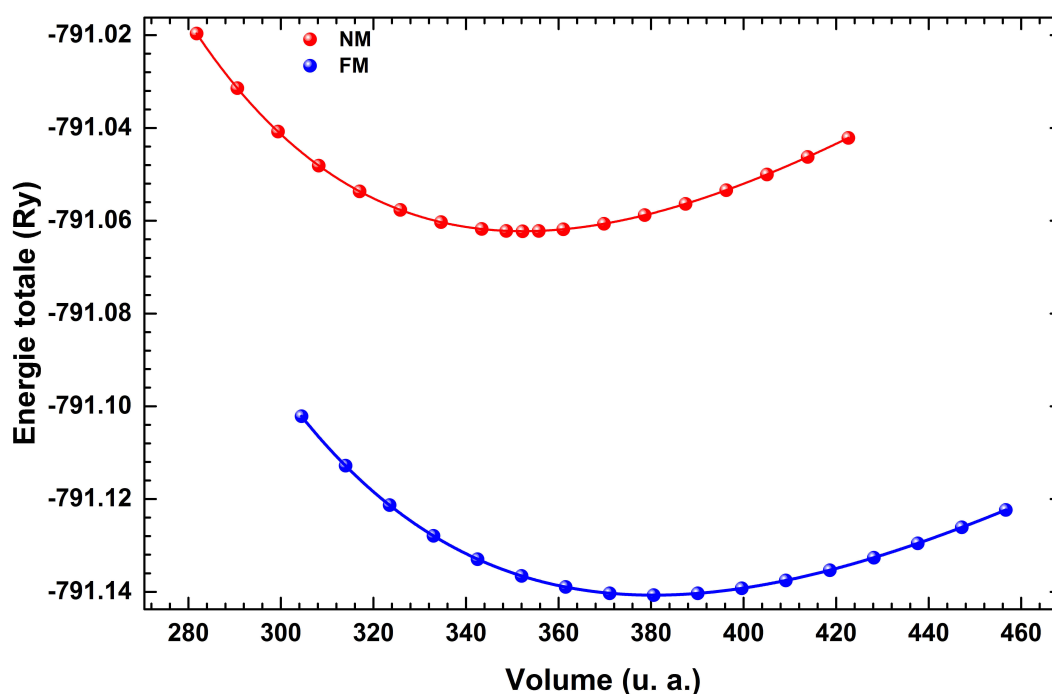


Figure 3.7 : l'énergie totale en fonction du volume du LiNaO_3 pour la phase non magnétique et la phase ferromagnétique.

Les valeurs des énergies totales et leurs volumes correspondants peuvent être ajustés selon plusieurs équations d'états et ceci dans le but d'obtenir une courbe $E(V)$. Dans notre cas, nous avons choisi l'ajustement par l'équation d'état de Birch-Murnaghan [93,94] :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right]^{\frac{2}{3}} \right\} \quad (3.2)$$

L'ajustement par cette équation nous permet de faire correspondre les constantes numériques d'ajustement à des valeurs qui ont une signification physique. Ces constantes sont :

- V_0 : le volume à l'équilibre statique.
- E_0 : l'énergie totale par unité de cellule.
- B_0 le module de compressibilité à l'équilibre :

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{P=0} \quad (3.3)$$

- B'_0 la première dérivée de (B_0) par rapport à la pression :

$$B'_0 = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0} \quad (3.4)$$

Le calcul du paramètre du réseau « a » à l'équilibre est calculé à partir du volume V_0 à l'équilibre et qui correspond au minimum de la courbe $E(V)$. Dans le cas d'une structure cubique, le paramètre « a » est donné par la formule :

$$a = \sqrt[3]{V} \quad (3.5)$$

Le résumé des constantes physiques ainsi obtenus sont reportées dans le tableau ci-après.

LiNaO ₃	Ferromagnétique	Non magnétique
a_0 (�)	3.835 �	3.738 �
E_0 (Ry)	-791.140	-791.062
B_0 (GPa)	49.528	58.091
B'_0	4.497	4.391

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

Les figures 3.7 montrent l'étude structurale de notre matériau LiNaO₃ dans la phase ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) c'est-à-dire sans tenir compte de l'effet de spin de l'électron. En examinant attentivement ces courbes, nous remarquons que notre matériau est plus stable dans la phase FM. C'est pour cette raison que notre étude va être poursuivie seulement dans la phase ferromagnétique avec le nouveau paramètre de réseau obtenu.

3.7. Propriétés  lectroniques

A l'issue de l'étude des propriétés structurales, on obtient les paramètres structuraux de notre matériau LiNaO₃, mais à l'état d'équilibre. Ces nouveaux paramètres sont utilisés pour déterminer les propriétés électroniques telles que les structures de bandes et les densités d' tats totales (TDOS) et partielles (PDOS). La connaissance de ces propriétés nous permet d'analyser et de comprendre premièrement la nature des liaisons que ce soit physique ou chimique entre les différents éléments constituant le matériau ainsi que les propriétés de transport électronique et le transfert de charge. Dans ce qui suit, nous présentons l'étude de la structure de bandes suivi de celle de la densité d' tats électronique totale et partielle.

3.7.a. Structures de bandes

D'une certaine manière, la structure de bandes représente la solution graphique de l'équation de Schrödinger. Autrement dit, ces graphiques représentent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde (seulement dans la première zone de Brillouin). En fonction de la nature du matériau, on peut, généralement, diviser la structure de bandes en trois régions : la bande de valence, la bande de conduction et le gap qui sépare

les deux premières zones. En outre, du moment que notre composé est plus stable dans la phase ferromagnétique, nous allons donc, illustrer l'étude de la structure de bandes pour les deux types de spin : les spin-up et les spin-down. Les résultats de cette étude sont illustrés sur la figure 3.8.

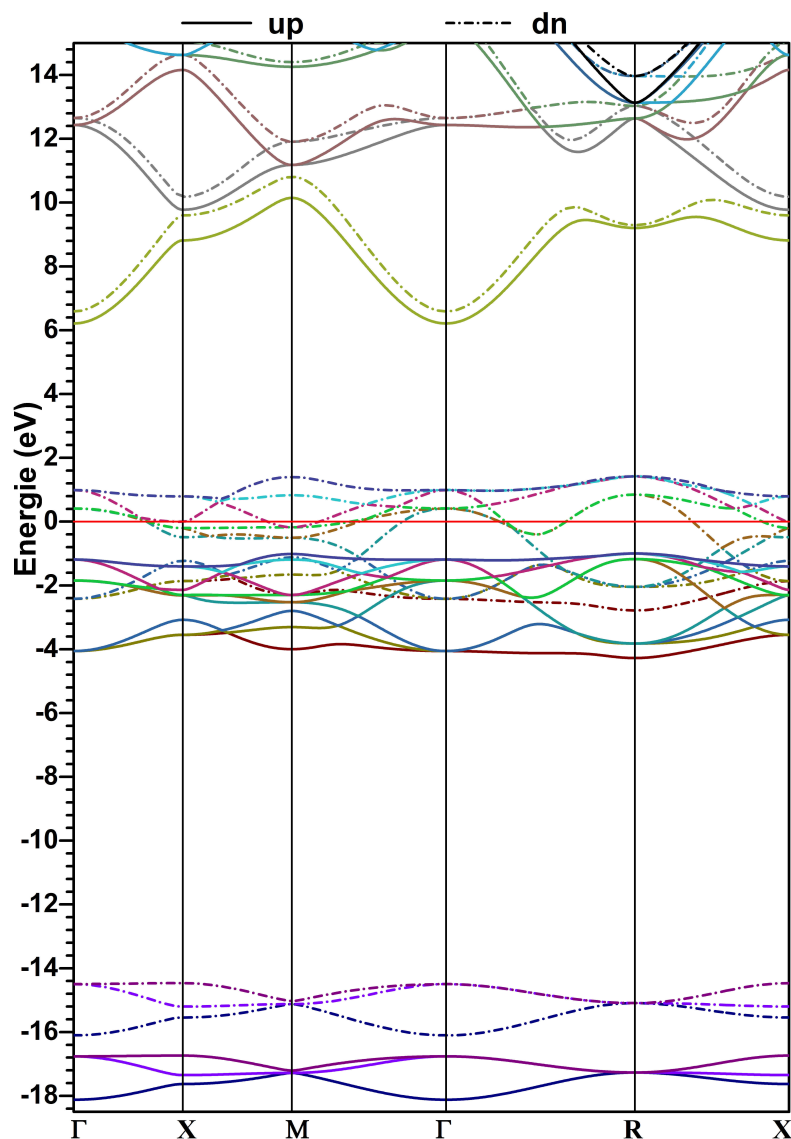


Figure 3.8 : structure de bandes du LiNaO_3 .

En examinant la figure 3.8, les électrons de spin-up présentent un comportement isolant de gap égale à 7.6 eV, et les électrons de l'autre sens de spin présentent un comportement métallique. Donc notre matériau est un demi-métal.

3.7.b. La densité d'états (DOS)

Nous allons calculer la densité d'état totale (TDOS) du matériau LiNaO_3 et les densités d'états partielles (PDOS) pour les différents éléments qui le composent. Les densités d'états projetées dans l'intervalle $[-20, 15]$ eV sont représentées sur les figures 3.9, 3.10 et 3.11, le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

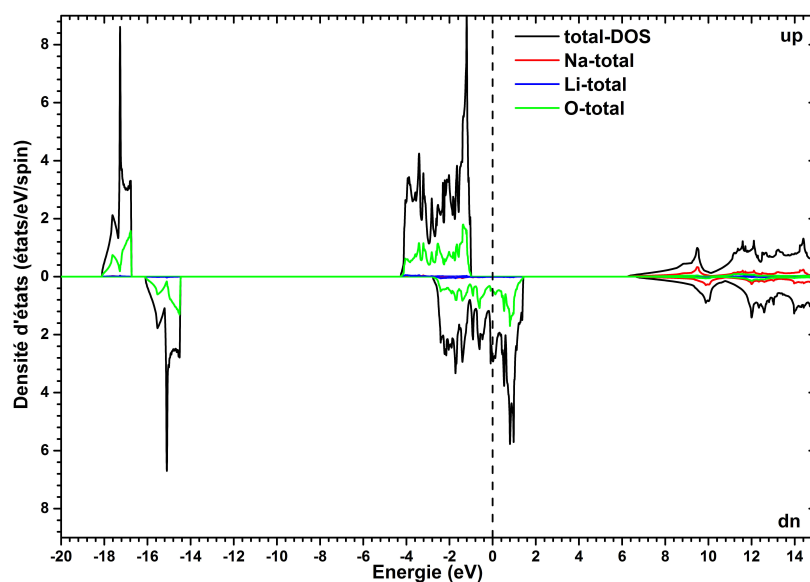


Figure 3.9 : la densité d'état totale (TDOS) du LiNaO_3 .

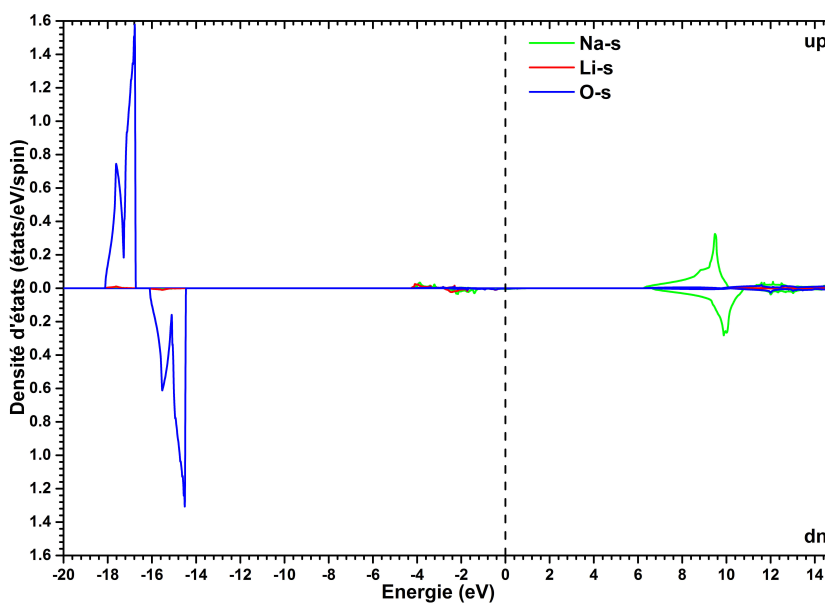


Figure 3.10 : la densité d'états partielles (PDOS) des états s.

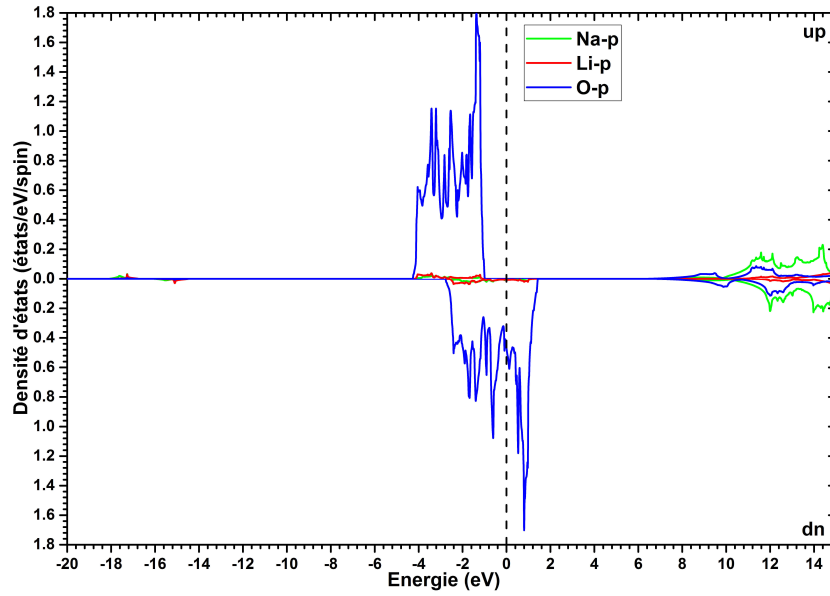


Figure 3.11 : la densité d'états partielles (PDOS) des états p.

La densité d'états totales (figure 3.9) montre que les spins-up présentent un caractère isolant spins-down présentent un caractère métallique.

$$P = \frac{\eta_{\uparrow}(E_F) - \eta_{\downarrow}(E_F)}{\eta_{\uparrow}(E_F) + \eta_{\downarrow}(E_F)} \quad (3.6)$$

Le calcul de la polarisation P en utilisant la relation (3.6) donne une polarisation de 100% au niveau de Fermi, ce qui confirme bien le comportement demi-métallique du matériau en question.

A partir des figures 3.9, 3.10 et 3.11, il ressort clairement l'existence de six régions d'énergies distinctes. Sur la base de ces figures, nous avons montré la contribution de chaque élément dans chacun de ces intervalles et nous avons reporté ces résultats sur le tableau suivant.

Intervalle (eV)	Contribution
[-18, -14]	Forte contribution des états s de O
[- 5, - 2]	Forte contribution des états p de O
[6, 15]	Faible contribution de couplage entre les états s de Na et les états p de O

Tableau 3.2 : la contribution pour chaque intervalle.

Da ce tableau (et les figures également), on peut dire notre composé (LiNaO_3) a un caractère magnétique, ceci est dû à l'asymétrie, notamment au voisinage du niveau de Fermi, des états de spins-up et spin-down comme le montre la figure 3.19.

3.8. Propriétés magnétiques

Le moment magnétique est l'une des propriétés les plus importantes pour l'étude des matériaux magnétique en générale et les matériau demi-métallique ferromagnétique en particulier. Ainsi, nous avons effectué les calculs des moments magnétiques total du composé LiNaO_3 et des moments magnétiques partiels des atomes Li, Na, et O dans les sphères de muffin-tin et dans le site interstitiel. Les résultats de ces calculs sont représentés dans le **tableau 3.3**.

Composé	Le moment magnétique (μ_B)				
	Li	Na	O	Interstitiel	Total
LiNaO_3	0	0.009	1.248	0.264	4

Tableau 3.3 : le moment magnétique total et partiels de composé LiNaO_3 .

L'examen de ces résultats montrent que notre composé possède un moment magnétique total égal à $4 \mu_B$, tel que μ_B est le magnéton de Bohr.

On remarque également que le moment magnétique total résulte d'une forte contribution des atomes O. Ce résultat corrobore bien avec les résultats obtenus précédemment où la contribution vient principalement des états p de l'atome d'oxygène (décalage des états de spins-up et spins-down dans l'intervalle $[-5, 2]$ eV).

3.9. L'énergie de formation

Pour assurer que notre composé LiNaO_3 peut être synthétisé, nous avons calculé l'énergie de formation ($\Delta E_{\text{for}}^{\text{LiNaO}_3}$) de ce matériau. L'énergie de formation est obtenue en considérant la réaction pour former le composé à partir de ses composants. Si cette énergie est négative, le composé est possible de synthétiser expérimentalement. L'énergie de formation peut être exprimée par [10] :

$$\Delta E_{\text{for}}^{\text{LiNaO}_3} = E_{\text{tot}}^{\text{LiNaO}_3} - (E_{\text{solide}}^{\text{Li}} + E_{\text{solide}}^{\text{Na}} + 3E_{\text{molécule}}^{\text{O}}) \quad (3.7)$$

Avec : $E_{\text{solide}}^{\text{Li}}$, $E_{\text{solide}}^{\text{Na}}$ et $E_{\text{molécule}}^{\text{O}}$ est l'énergie total de l'atome Li, Na et O respectivement.

L'énergie de formation est donc négative, égale à -1.547 eV, alors le composé ternaire LiNaO_3 susceptible d'être synthétisés expérimentalement.

3.10. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons utilisé la DFT, dans le cadre de la méthode FP-LAPW et de l'approximation GGA-PBE pour étudier notre matériau pérovskite LiNaO_3 . Nous avons vu que notre matériau est plus stable dans la phase ferromagnétique où nous avons calculé ces paramètres structuraux : a_0 , E_0 , B_0 et B'_0 en utilisant l'équation d'état de Birch-Murnaghan.

L'examen des courbes de la densité d'état montre que notre matériau est un demi-métal où les porteurs de spin-down présentent un comportement métallique alors que les porteurs de spin-up ont un comportement isolant de gap égale à 7.6 eV.

L'étude de la densité d'état approuve le caractère demi-métallique de notre composé et montre que la polarisation est de 100% au niveau de Fermi. Ces courbes présentent également une asymétrie au voisinage du niveau de Fermi où la contribution vient principalement des orbitales « p » de l'oxygène et une seconde asymétrie dans les états de cœurs où la contribution est due principalement aux orbitales s de l'oxygène et une faible contribution des orbitales « p » du sodium. Cette asymétrie peut prédire que le LiNaO_3 est magnétique.

Effectivement, le calcul des moments magnétiques totaux et partiels confirme ces prédictions. On obtient une valeur de $4 \mu_B$ pour le moment magnétique total du LiNaO_3 . Les moments partiels confirment que l'oxygène ait la plus forte contribution avec ses orbitales « p ».

Finalement, le calcul de l'énergie de formation montre que le composé ternaire LiNaO_3 susceptible d'être synthétisés expérimentalement.

Conclusion générale

« Il est bien plus sage de savoir quelque chose de tout, que de savoir tout d'une seule chose »

Blaise Pascal

Conclusion générale

Au cours de travail, nous avons vu que le domaine de la spintronique est bien un sujet d'actualité et qui est encore à son début et en phase de développement. Nous avons également compris que la spintronique est intimement liée à la compréhension du magnétisme et que les matériaux HMF sont les matériaux constituant un bon support de cette technologie.

Nous connaissons que jusqu'à un passé tout récent que les HMF contenait seulement des métaux de transitions et que ces derniers étaient les responsables du magnétisme dans ces matériaux.

Nous nous sommes engagés dans la recherche des HMF qui ne contiennent pas de métaux de transitions et donc des éléments légers.

Grace à nos études, nous avons montré que ceci est possible et que le matériau LiNaO_3 est plus stable dans la phase FM et c'est la preuve que la caractéristique HMF peut résulter des éléments autres que les métaux de transitions et le magnétisme peut résulter des orbitales « p » contrairement aux orbitales « d » dans le cas des métaux de transitions. Par conséquent, il est possible de d'utiliser des éléments légers ce qui constituent une bonne avancée dans la fabrication des dispositifs spintroniques.

Nous espérons dans la future poursuivre l'étude du matériau LiNaO_3 en explorant ses propriétés élastiques, optiques ainsi que la recherche de nouveaux matériaux qui répondent aux exigences de la technologie de la spintronique.

Références bibliographiques

- [1] Barthélémy, A. Fert, and F. Petroff. Giant magnetoresistance in magnetic multilayers. Handbook of Magnetic materials, 12 1 (1999).
- [2] Y. Evgeny, O. Tsymbal, N. Mryasov, and P. LeClair. Spin-dependent tunnelling in magnetic tunnel junctions. J. Phys. Condens. Matter, 15 R109 (2003).
- [3] S. Picozzi, A. Continenza, Yu-Jun Zhao, W. T. Geng, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 65, 094415 (2002).
- [4] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50, 2024–2027 (1983).
- [5] S. P. Lewis, P. B. Allen, and T. Sasaka, Phys. Rev. B 55, 10253–10260 (1997).
- [6] K. L. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, Nature 395, 677–680 (1998).
- [7] Y. Q. Xu, B. G. Liu, and D. G. Pettifor, Phys. Rev. B 66, 184435 (2002).
- [8] G. Liu, Phys. Rev. B 67, 172411 (2003).
- [9] Galanakis and P. Mavropoulos, Phys. Rev. B 67, 104417–104418 (2003).
- [10] Gang Lei, Xiao-Xiong Liu, Huan-Huan Xie, Lei Li, Qiang Gao, Jian-Bo Deng, “First-principle study of half-metallic ferromagnetism in rocksalt XO (X=Li, K, Rb, Cs)”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 397, (2016), 176–180.
- [11] G. Jaiganesh, G. Kalpana, First-principles study of structural ,electronic and magnetic properties of AeX (Ae=Be, Mg,Sr,Ba; X=Si, Ge and Sn) compounds, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 326 (2013) 66-74
- [12] <https://materialsproject.org/>
- [13] L. Viciu, O.V. Golub, J.B. Wiley, J. Solid State Chem. 175 (2003) 88.
- [14] Y. Mao, S. Banerjee, S.S. Wong, J. Am. Chem. Soc 125 (2003) 15718.
- [15] Albert Fert, Angew. Chem. Int. Ed. (2008), 47, 5956 – 5967.
- [16] M.Dupeux, “Science des matériaux - Aide Memoire”, (2004), ISBN : 2-10-005458-9.
- [17] Kurz Wilfried, “Introduction à la science des matériaux”, (1999), ISBN : 2-88074-402-4.

- [18] Perez, Carles, Fleckinger, “Electromagnetisme : fondements et applications”, Fourth Edition, (2002), ISBN : 2-10-005574-7.
- [19] Yuriko Aoki, Yuuichi Orimoto, Akira Imamura, “Quantum Chemical Approach for Organic Ferromagnetic Material Design”, First Edition, (2017), ISBN: 978-3-319-49827-0.
- [20] François Leprince-Ringuet, “Matériaux ferromagnétiques usuels”, Article techniques de l'ingénieur, (1994).
- [21] Sen Zhang, “Electric-Field Control of Magnetization and Electronic Transport in Ferromagnetic/Ferroelectric Heterostructures”, First Edition, (2014), ISBN: 978-3-642-54838-3.
- [22] McCurrie R.A., “Ferromagnetic Materials, Structure and Properties”, (1994), ISBN: 0-12-482495-1.
- [23] K. Hoselitz, “Ferromagnetic Properties of Metals and Alloys”, First Edition, (1952).
- [24] Kittel C, “Introduction to Solid State Physics”, 7th Edition, (1986), ISBN: 0-471-11181-3.
- [25] David Jiles, “Introduction to Magnetism and Magnetic Materials”, (1991), ISBN: 978-0-412-38640-4.
- [26] Marta Galbiati, “Molecular Spintronics From Organic Semiconductors to Self-Assembled Monolayers”, First Edition, (2016), ISBN: 978-3-319-22610-1.
- [27] C.Y.Fong, J E Pask, L H Yang, “Half-Metallic Materials and Their Properties”, First Edition, (2013), ISBN: 978-1-908977-12-0.
- [28] Tanja Graf, Claudia Felser, Claudia Felser, Gerhard H Fecher, “Spintronics: From Materials to Devices”, First Edition, (2013), ISBN: 978-90-481-3831-9.
- [29] C. M. Fang, G. A. de Wijs, R. A. de Groot, J. Appl. Phys. 91, 8340 (2002).
- [30] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, J. Appl. Phys. 91, 8345 (2002).
- [31] Iosif Galanakis, Peter H. Dederichs, “Half-metallic alloys: fundamentals and applications”, First Edition, (2005), ISBN: 3-540-27719-6.
- [32] Simon Deleonibus, Simon Deleonibus, “Electronic device architectures for the nano-CMOS era: from ultimate CMOS scaling to beyond CMOS devices”, (2009), ISBN: 978-981-4241-28-1.

- [33] Albert Fert, Thin Solid Films 517 (2008) 2–5.
- [34] Anjan Barman and Jaivardhan Sinha, “Spin Dynamics and Damping in Ferromagnetic Thin Films and Nanostructures”, (2018), ISBN: 978-3-319-66295-4.
- [35] Weisheng Zhao, Guillaume Prena, “Spintronics-based Computing”, First Edition, 2015, ISBN: 978-3-319-15179-3.
- [36] E. Hirota, H. Sakakima and K. Inomata, “Giant Magneto-Resistance Devices”, First Edition, (2002), ISBN: 978-3-642-07526-1.
- [37] Schrödinger E, Quantisierung, Ann. D. Physik 79 (1926) 361-376.
- [38] Born M, Oppenheimer J R, Ann. d. Physik. 84 (1927) 457-484.
- [39] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, “A Chemist’s Guide to Density Functional Theory”. Second Edition, (2001), ISBNs: 3-527-30372-3.
- [40] Hartree D R, Proc. Camb. Phil. Soc 24 (1928) 89-110.
- [41] Michel Guymont, “Structure de la matière : Atomes, liaisons chimiques et cristallographie”, (2003), ISBN : 978-2-7011-3631-8.
- [42] Takao Tsuneda, “Density Functional Theory in Quantum Chemistry”, First Edition, (2014), ISBN: 978-4-431-54824-9.
- [43] Fock V, Z. Phys. 61 (1930) 126-148.
- [44] Robert G. Parr, Yang Weitao, “Density-functional theory of atoms and molecules”, (1989), ISBN: 0-19-504279-4.
- [45] Thomas L H, Proc. Cambridge, Philos. Soc. 23 (1927) 542.
- [46] Fermi E, Z. Phys. 48 (1928) 73.
- [47] Hohenberg P and Kohn W, Phys. Rev. 136 (1964) 864-871.
- [48] Virahat Sahni, “Quantal Density Functional Theory”, First Edition, (2004), ISBN: 978-3-642-07419-6.
- [49] Kohn W and Sham L J Phys. Rev. A 140 (1965) 1133–1137.16 b28.
- [50] Cottenier S, “Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction” (K.U. Leuven, Belgium, (2002)), ISBN: 90-807215-1-4.
- [51] Politzer. P, Jorge M. Seminario, “Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry”, (1995), ISBN: 0-444-82171-6.

- [52] Dirac P A M, Proc. Cambridge Phil. Soc. 26 (1930) 376.
- [53] Gell-Mann M and Brueckner K A, Phys. Rev. 2 (1957) 106, 364-368.
- [54] Perdew J P and Zunger A, Phys. Rev. B 23 (1981) no. 10, 5048-5079.
- [55] Perdew J P. and Wang Y, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244-13249.
- [56] Gunnarsson O, Jonson M, and Lundqvist B. I., Phys. Rev. B 20 (1979), no. 8, 3136-3164.
- [57] Becke A D, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.
- [58] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865-3868.
- [59] Perdew J P, Burke K et Wang Y, Phys. Rev. B 54 (1996) 16533-16539.
- [60] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 1396.
- [62] Yin M T and Cohen M L, Phys. Rev. B 26 (1982) 5668.
- [63] Hamann D R, Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 662.
- [64] Heyd J, Peralta J E, Scuseria G E and Martin R L, J. Chem. Phys. 123 (2005) 174101.
- [65] Tran F and Blaha P, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [66] Becke A D and Johnson E R, J. Chem. Phys. 124 (2006) 221101.
- [67] Adamo and Barone V., J. Chem. Phys. 108 (1998) 664.
- [67] Koller D, Tran F and Blaha P, Phys. Rev. B 83 (2011) 195134.
- [68] Slater J C, Phys. Rev. 51 (1937) 846.
- [69] Slater J C, Adv. Quantum Chemistry 1 (1964) 35.
- [70] Slater J C, “Quantum Theory of Matter”, Second Edition, (1964), ISBN: 978-0882755533.
- [71] Andersen O K, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [72] Singh D, Phys. Rev. B 43 (1991) 6388.
- [73] David J. Singh, “Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method”, (1994), ISBN: 978-1-4757-2314-4.
- [74] Sjöstedt E, Nordström L, and Singh D J, Solid State Comm. 114 (2000) 15.
- [75] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), (2001). ISBN 3-9501031-1-2.

- [76] Karlheinz Schwarz and Peter Blaha, Computational Materials Science, Volume 28, Issue 2, October 2003, Pages 259-273.
- [77] B.P.E Blöchl., O Jepsen. and O.K. Andersen 1994, Phys. Rev B 49, 16223.
- [78] D.D. Koelling and G.O. Arbman 1975 J.Phys. F: Met. Phys. 5, 2041.
- [79] G. K.H. Madsen, P Blaha, K Schwarz, E Sjöstedt and L Nordström 2001, Phys. Rev.B64,195134.
- [80] Delin, O. Eriksson, B. Johansson, S. Auluck, J.M. Wills, Phys. Rev. B 60, 14105(1999).
- [81] T. Gasche, M.S.S. Brooks, B. Johansson, Phys. Rev. B 53, 296 (1996).
- [82] J.P Desclaux,1975 Comput. Phys. Commun. 9, 31.
- [83] J.M.D. Coey, M. Venkatesan, M.A. Bari, Lecture Notes in Physics, edited by C. Berthier, L.P. Levy, G. Martinez (Springer-Verlag, Heidelberg, 2002), Vol. 595, pp.377–396.
- [84] Kim K.J, S.J. Lee, J.M. Park, J. Magn. Magn. Mater. 241, 6 (2002).
- [85] R.H. Mitchell, “Perovskites: Modern and Ancient”, Almaz Press, Ontario, (2002), ISBN: ISBN 0-9689411-0-9.
- [86] J.B. Goodenough et J. Longo, “Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds”, (1970), ISBN: 978-3-540-04898-5.
- [87] V.M. Goldschmidt. Geochemische verteilungsgesetze der element, VII, VIII, (1927).
- [88] S. Geller and E.A. Wood. Crystallographic studies of perovskite-like compounds. I. rare earth orthoferrites and YFeO_3 , YCrO_3 , YAlO_3 . Acta Crystallographica, 9:563-568, (1956).
- [89] S. Geller. Crystal structure of gadolinium orthoferrite, GdFeO_3 . Journal of Chemical Physics, 24:1019, (1956).
- [90] S. Geller. Crystallographic studies of perovskite-like compounds. IV. rare earth scandates, vanadites, galliates, orthochromites. Acta Crystallographica, 10:243, (1957).
- [91] T. Negas and R.S. Roth. Phase equilibria and structural relations in the system BaMnO_{3-x} . Journal Solid State Chemistry, 3:323-339, (1971).

- [92] B.L. Chamberland, A.W. Sleight, and J.F. Weither. Preparation and characterization of BaMnO_3 and SrMnO_3 polytypes. *Journal of Solid State Chemistry*, 1:543-546, (1970).
- [93] F. Birch, “Finite Elastic Strain of Cubic Crystals”, *Phys. Rev.* 71 (1947) 809.
- [94] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 244.

