

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

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : physique computationnelle

Par

HADJAZI Imane

Sur le thème

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

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

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

Année Universitaire 2018 – 2019

Remerciements

*Ce modeste travail de thèse a été effectué au sein du Laboratoire d'étude physico-chimique à l'université de Saida. Mes remerciements s'adressent tout d'abord à Monsieur le Professeur Et mon encadreur **Dr. Boutaleb Habib**, qui m'a orienté et aidé tout au long de mon travail vers le bon sens ainsi que pour l'honneur qui m'a fait de présider mon jury de thèse.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le professeur et mon co-encadreur **DR.AMARA KADDA***

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

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

*Je remercie sincèrement nos chers professeurs **Dr koudri, Dr seddiki, Dr Chahrouri et Dr Doumi**.*

Vraiment j'y ai vécu dans une atmosphère familiale.

Mille mercis à vous tous. Sans vous, cette thèse ne serait pas ce qu'elle est.

MERCI

Dédicace :

Grace a mon dieu "El-kadir"

Je dédie ce modeste travail à :

- ❖ *A mes très chers parents.*
- ❖ *A mes grandes mères.*
- ❖ *A mes sœurs : Amina_Khaoula_Asmaa.*
- ❖ *A mon frère unique : Zakaria.*
- ❖ *A mes cousines : Fatima_Soumia.*
- ❖ *A mon cousin : mohamed Yacine.*
- ❖ *A toute ma famille.*
- ❖ *A tous mes amis.*
- ❖ *Enfin a tous ceux que j aime et qui m'aime.*

Résumé

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

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

Abstract

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

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

Table des matières :

Résumé.....	I
Abstract.....	II
Liste des abréviations.....	VI
Liste des figures.....	VII
Liste des tableaux.....	III
 Introduction générale	 0 3
 Chapitre 1 : Magnétisme et les demi-métaux	
1.1. Introduction.....	05
1.2. La découverte de Magnétisme	06
1.2.1 Historique	06
1.2.3 Les grandeurs magnétiques et leur mesure	06
1.3. Les matériaux magnétiques.....	08
1.3.1 définition et origine de magnétisme.....	08
1.3.2 classification des matériaux selon leur propriétés magnétiques	08
A. diamagnétique.....	08
B. paramagnétique	09
C. ferromagnétique.....	10
D. antiferromagnétique.....	11
F. ferrimagnétique.....	12
1.4. La température de curie	13
1.5. Hystérésis.....	14
1.6. Matériaux magnétiques doux	15
1.7. Matériaux magnétiques durs	15
1.8. Les demi-métaux	16
1.8.1 Définition	16
1.8.2 Classification des demi-métaux selon Coey (2002).....	17
1.8.3 Application pour les demi-métaux.....	18
1.9. La spintronique.....	19

1.10. Conclusion.....	22
1.11. Référence bibliographique chapitre 1.....	23

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

2.1. Introduction.....	25
2.2. Equation du Schrödinger.....	26
2.3. Approximation de Born-Oppenheimer	27
2.4. Approximation de Hartree	28
2.5. Approximation de Hartree-Fock	30
2.6. La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).....	31
2.6.1 Densité électronique.....	32
2.6.2 Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964).....	32
2.6.3 Approche de Kohn-Sham (1965).....	33
2.6.4 Résolution des équations de Kohn-Sham	35
2.6.5 Approximation de la Densité Locale (LDA).....	37
2.6.6 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	38
2.7 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total [FP-L/APW+lo].....	39
2.7.1 Méthode APW	39
2.7.2 Méthode APW+lo	41
2.7.3 Méthode FP-LAPW	42
2.8 Le code Wien2k.....	43
2.8.1 Fonctionnement de code Wien2k.....	44
2.9 Conclusion.....	46
2.10 Référence bibliographique chapitre2.....	47

Chapitre 3 : Résultats et discussion

3.1 Introduction.....	50
3.2 La structure du type chlorure de sodium (rock-salt) ou NaCl.....	50
3.3 Paramètres de calcul.....	51
3.4 Simulation numérique.....	52
3.5 Etude de convergence.....	53
3.6 Etude des Propriétés structurales.....	55

3.7 Propriétés Electroniques.....	57
3.8 Structure de bande... ..	57
3.9 La densité d'état (DOS).....	59
3.10 Propriétés magnétique	61
3.11 Conclusion.....	62
3.12 Références bibliographiques chapitre 3.....	63
Conclusion Générale.....	65

Liste des abbreviations:

DFT :Density FunctionalTheory.
TDDFT :Time-Dependent Density Functional Theory)
H :Hamiltonien.
K.S :Kohn-Sham.
Tn : L'énergie cinétique des noyaux.
Vn-n :L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.
Vn-e :L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.
Ve-e : L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.
Te :L'énergie cinétique des électrons.
 Ψ : Fonction d'onde.
E : Energie totale.
HK :Hohenberg-Kohn.
LDA :Local Density Approximation.
GGA : Generalized Gradient Approximation.
FP-LAPW : Full Potentiel Linearized Augmented Plane Waves (method).
LAPW :Linearizedaugmented plane wave (method).
APW : Ondes planes augmentées (method).
MT: Muffin-Tin.
DOS:Density Of States.
RMT:le rayon de la sphère Muffin-tin.
Kmax: le vecteur d'onde réciproque pour les ondes planes.
Lo:Orbitales locales.
DMF : demi métal ferromagnétique
DM : demi métal

Listes des figures :

Chapitre 1 : Magnétisme et les demi-métaux

Figure (1.1) : le moment magnétique de chaque atome s'appose aux champs magnétiques extérieurs.....	09
Figure (1.2) : les moments magnétiques de chaque atome s'alignent avec le champ magnétique extérieur (en bleu).....	09
Figure (1.3) : les moments magnétiques d'un atome s'inversent avec celui de l'atome voisin.....	11
Figure (1.4) : les moments magnétiques dans un sens n'ont pas la même intensité que ceux dans l'autre sens.....	12
Figure (1.5) Schéma d'un cycle d'hystérésis de l'aimantation M en fonction du champ magnétique H. Les points Hc et Mrs désignent respectivement le champ coercitif et saturation rémanente.....	14
Figure (1.6) : représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demimétallique (C). On observe que pour un matériau demi-métallique le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour une direction de spin et par une bande d'énergie pour l'autre direction. Nous verrons dans la partie I.5.3 qu'il existe d'autres types de demimétaux que celui-ci.....	16
Figure (1.7) : schéma d'une MRAM.....	19
Figure (1.8): schéma représente le principe de la spintronique.	20
Figure (1.9) : schéma représente la Phénomène de la GMR en absence du champ magnétique.....	20
Figure (1.10) : Phénomène de la GMR en présence du champ magnétique.....	21

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 deKS).....	34
Figure (2.2) : Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les équations de Kohn-Sham.....	36
Figure (2.3): Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques de rayons muffin-tin R.....	40
Figure (2.5) : l'organigramme des programmes du code WIEN2k.....	45

Chapitre 3 : Résultats & interprétations

Figure (3.1): Nous pouvons construire la structure du cristal de chlorure de sodium en plaçant les ions Na ⁺ et Cl ⁻ alternativement sur les nœuds d'un réseau cubique simple. Dans ce cristal, chaque ion est entouré de six ions de signe opposé. Le réseau spatial est CFC et la base comprend un ion Cl ⁻ en 000 et un ion Na ⁺ en $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. La figure montre une maille cubique conventionnelle. Le diamètre des ions a été réduit par rapport à la maille afin de montrer plus clairement l'arrangement des ions dans l'espace.....	51
Figure (3.2) : structure cristalline de KN.....	52
Figure (3.3) : Convergence de la différence d'énergie en fonction des nombres de point K	54
Figure (3.4) : Convergence de la différence d'énergie en fonction des $R_{MT} \times K_{MAX}$	54
Figure (3.5): L'énergie totale en fonction du volume du KN pour la phase non magnétique et la phase ferromagnétique.....	55
Figure (3.6) : structure de bande du KN. Les spin-up à gauche et spin-down à droite.....	58
Figure (3.7) : Densité d'Etats Totales (TDOS) du KO.....	59
Figure (3.8) : Densité d'Etats Partielles (PDOS) des états s et p du potassium (K).....	60
Figure (3.9) : la densité d'états partielles (PDOS) des états s et p de l'azote N.....	60

Liste des tableaux :

Chapitre 1 : Magnétisme et les demi-métaux

Tableau 1.1 : les températures de Curie (en kelvin) pour quelques matériaux	13
---	----

Chapitre 3 : Résultats & interprétations

Tableau (3.1) : paramètre du réseau a_0 , l'énergie totale minimale E_0 à l'équilibre et module de compression B_0 sa dérivée B'_0	57
---	----

Tableau (3.2) : Les moments magnétiques calculés (en magnéton de Bohr μ_B) des composés KN.....	61
---	----

Introduction Générale

Introduction générale :

Les matériaux demi-métalliques ferromagnétiques (HMF pour Half Metallic Ferromagnetic) sont parmi les matériaux les plus prisés dans le domaine de la spintronique. Par définition ce sont des matériaux qui ont un double comportement : un comportement métallique pour des porteurs de spin up par exemple et un comportement semi-conducteur ou isolant pour les porteurs de spin opposé (down par exemple). Ce double comportement conduit à une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi.

Parmi les premières HMF découverts on trouve les demi-Heusler NiMnSb et PtMnSb les oxydes de métaux de transition , les pnictides , les chalcogénures , les pérovskites . Ces HMF comportent le plus souvent un métal de transition où le magnétisme était dû à l'implication des orbitales « d » partiellement remplies. Ces dernières années, une nouvelle classe de matériaux possédant les caractéristiques HMF a vu le jour . Ces nouveaux matériaux ne comportent plus de métal de transition mais plutôt 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. Le magnétisme dans ce cas semble provenir des orbitales p et s des éléments intervenants.

Dans ce contexte, nous nous sommes proposé d'étudier le matériau binaire KN où nous allons étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques en utilisant la méthode FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémenté dans un code informatique connu sous le nom du code Wien2k.

Notre travail va être développé comme suit : dans le chapitre I nous donnons un rappel sur le magnétisme et la technologie de la spintronique. Dans le second chapitre, nous exposons la théorie de la DFT suivi par une description détaillée du code Wien2k. Le troisième chapitre va être consacré aux principaux résultats de notre étude ainsi que les différentes interprétations et nous finissons ce travail par nos conclusions et nos perspectives.

Chapitre 01

Magnétisme

1.1 Introduction

Les propriétés des matériaux magnétiques sont exploitées dans de nombreuses applications techniques. Les matériaux magnétiques sont présents par exemple, en électrotechnique, dans les moteurs ou les transformateurs électriques. Massifs ou découpés en tôle, ils canalisent alors le flux magnétique. Ils ont une mémoire et dans d'autres applications, conditionnées en fines couches, ils sont employés en tant que support d'enregistrement. Le magnétisme est le domaine de la physique où on étudie les propriétés magnétiques, dues aux moments magnétiques des particules qui constituent la matière. Dans ce domaine, l'étude est très analogue à l'électrostatique, mais contrairement à l'électrostatique, en magnétisme il n'existe pas de charges magnétiques, c'est-à-dire de monopole magnétique. Toute la matière est formée d'atomes, composés de noyaux autour desquels gravitent des électrons. Chaque matériau peut répondre à un champ magnétique. Cependant, la manière dont un matériau réagit dépend beaucoup de sa structure atomique, et détermine si un matériau sera fortement ou faiblement magnétique. Il existe plusieurs façons de magnétiser un matériau, c'est-à-dire de nombreux types de magnétisme. Ainsi, les trois types de magnétisme de base sont : le diamagnétisme, le paramagnétisme et le ferromagnétisme. L'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme sont considérés comme des sous-classes du ferromagnétisme. Il est à noter que Les matériaux magnétiques sont d'une grande importance technologique. Ils sont utilisés dans les moteurs électriques, les générateurs, les transformateurs ainsi que dans les appareils modernes qui utilisent la technologie de stockage. Ils sont également utilisés dans les appareils téléphoniques, les télévisions et les superordinateurs. Dans ce qui suit, nous expliquons les principales notions du magnétisme ainsi que les différentes catégories des matériaux, en particulier les matériaux magnétiques doux et matériaux magnétiques durs. Ensuite nous parlons sur la nouvelle technique qui s'appuie sur les propriétés des particules quantiques dites spin est la spintronique, alors dans ce chapitre nous allons faire des étapes Pour étudier l'hystérésis dans les matériaux magnétiques, il faut bien comprendre d'abord ce qu'est un matériau magnétique. Nous commencerons donc par le début, en faisant un point historique sur la découverte du magnétisme et ses effets. Comme notre développement portera plus particulièrement sur la caractérisation des matériaux magnétiques, leurs propriétés sont rappelées. Le caractère microscopique du phénomène est enfin mis en évidence.

1.2 la découverte du magnétisme :

1.2.1 Historique :

Si les origines du magnétisme sont restées longtemps mystérieuses, elles sont bien mieux appréhendées aujourd'hui. Du point de vue historique, on a d'abord constaté l'existence des forces magnétiques avec les aimants. Les propriétés attractives ou répulsives des aimants, appelés autrefois pierre d'aimant, sont connues depuis des siècles. Puis avec l'apparition de l'électricité, un lien entre le courant électrique et le champ magnétique est observé: des électrons en mouvement peuvent générer un champ magnétique. Avec la mise au point de la dynamo, on montre qu'une induction variable crée un champ électrique. On montre que les champs électromagnétiques sont capables de se propager dans l'espace. C'est le début du télégraphe sans fil. Finalement, avec le développement de la physique atomique, la recherche s'oriente vers l'infiniment petit. Aujourd'hui, le magnétisme évoque une des forces d'attraction les plus importantes à l'échelle humaine, loin devant les forces de gravitation.

1.2.2 Les grandeurs magnétiques et leur mesure :

Tous les principes de la physique sont entachés de doutes et peuvent un jour être révoqués. C'est pourquoi il est important de toujours valider les résultats de la recherche par des observations physiques. Cela veut dire que l'on doit être capable de mesurer les grandeurs physiques étudiées. Présentons les grandeurs magnétiques qui interviennent dans les équations de Maxwell.

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 $\vec{H}$ [01,02] :

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

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.

1.3 Les matériaux magnétiques :

1.3.1 Définition et Origine du magnétisme

Soit un corps homogène dont un ou plusieurs des atomes qui le composent possèdent un moment magnétique, ce corps est appelé matériau magnétique si les moments des atomes s'organisent de manière cohérente sous l'action d'une contrainte ou d'un champ [BER 98]. Le comportement des atomes est donc à l'origine de l'aimantation qui exprime les qualités magnétiques du matériau. En effet, certains atomes possèdent de manière intrinsèque un moment magnétique. S'il est presque impossible d'observer ce qu'il se passe au niveau atomique, les théories de la physique associent l'existence de ce moment à la rotation des charges électroniques autour du noyau de l'atome mais surtout à la rotation des électrons de l'atome sur eux-mêmes. Dans l'exemple d'un aimant, les moments des atomes contribuent ensemble à un moment total facilement détectable.

1.3.2 Classification des matériaux selon leurs propriétés magnétiques :

A. Diamagnétique :

Les matériaux diamagnétiques [03,04] sont des matériaux ne comportant pas de moments magnétiques en absence de champ magnétique appliqué. Lors de l'application d'un champ, Ils acquièrent une polarisation magnétique de sens opposé à la direction du champ. L'origine de ce phénomène provient d'une déformation des orbitales atomiques et cela peut se décrire par application de la loi de Lenz. Un matériau diamagnétique isotrope est donc caractérisé par une susceptibilité magnétique négative ($\chi_r \sim -10^{-6}$) et indépendante de la température. En réalité, tout corps présente une réponse diamagnétique, cependant, ce dernier est souvent négligeable devant les autres formes de magnétisme. Le bismuth, le mercure et l'argent sont des exemples de matériaux diamagnétiques. 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.

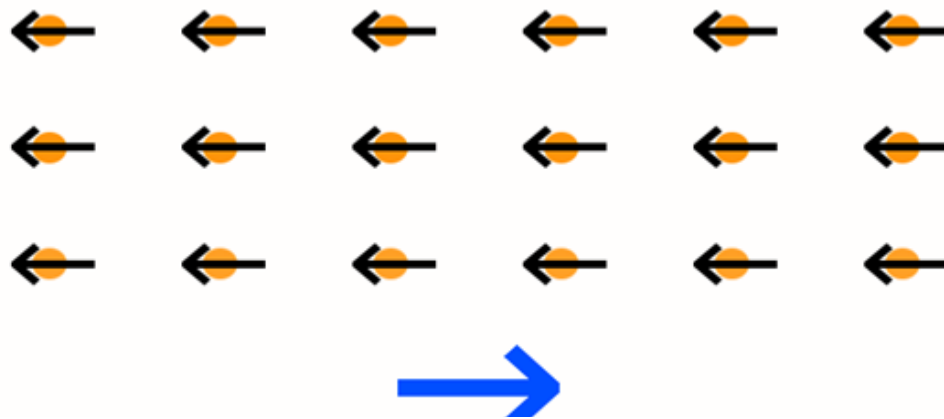


Figure (1.1) : le moment magnétique de chaque atome s'oppose aux champs magnétiques extérieurs.

B. Paramagnétique [05,06] :

Le magnétisme habituel, celui qui permet à un aimant de soulever des trombones, c'est le paramagnétisme : c'est le magnétisme du fer et de l'acier, mais aussi du nickel ou du cobalt. Son fonctionnement est assez simple mais il faut quand même plonger au cœur de la matière. Dans les atomes comme ceux du fer, certains électrons, ceux situés en périphérie de l'atome et qui ne participent pas aux liaisons atomiques, sont comme « orientables » (on parle de moment magnétique de l'électron, qu'on pourrait décrire comme le sens de l'aimant représenté par l'électron). Quand on soumet un échantillon de fer à un champ magnétique, ces électrons s'alignent tous dans le même sens que les lignes de champ du champ magnétique :

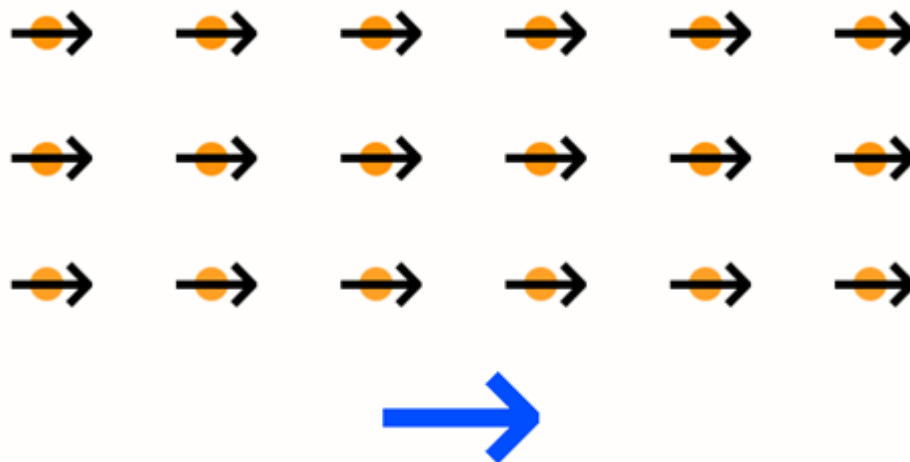


Figure (1.2) : les moments magnétiques de chaque atome s'alignent avec le champ magnétique extérieur (en bleu).

En résultat, le champ magnétique du matériau et celui de l'aimant s'ajoutent. Le matériau et l'aimant sont alors attirés l'un vers l'autre. C'est ce qui permet à un trombone de rester « collé » à un aimant.

De plus, vous avez peut-être remarqué que si on utilise un aimant relativement puissant, on peut créer un sorte de « serpent » avec les trombones : le premier trombone est collé à l'aimant, mais les autres trombones peuvent se coller au trombone précédent. On peut ainsi en faire coller deux ou trois à la suite, suivant la force de l'aimant.

Ceci est dû au fait que chaque trombone, en présence de l'aimant, devient un aimant également (à cause des électrons, tous alignés). Quand on retire l'aimant, les électrons reprennent une orientation aléatoire et l'aimantation disparaît.

C. Ferromagnétique [07,08]:

Si on reprend le cas précédent, où on colle des trombones à un aimant, mais que l'on utilise un aimant très puissant (aimant au néodyme par exemple), alors les trombones **conservent une petite aimantation résiduelle même quand l'aimant est retiré.**

Les électrons dans la matière restent alors orientés dans le même sens que l'aimant les a mis, même quand on retire l'aimant. On parle alors **de ferromagnétisme**. Dans ce cas, **le matériau est devenu un aimant permanent lui-même** et il conservera cette aimantation tant que l'on ne la supprime pas (en chauffant fortement le matériau, par exemple). Il faut noter que dans un matériau ferromagnétique, si les électrons s'orientent dans le même sens sous l'effet d'un aimant, puis conservent une partie de cette orientation une fois l'aimant retiré, le caractère aimanté de l'échantillon n'existe pas « de base ». En fait, la matière est subdivisée en petites régions, appelées micro-domaines de Weiss. L'orientation des électrons de chacune de ces régions est identique, mais chaque domaine a une orientation aléatoire. Au total, l'échantillon dans sa globalité n'est pas aimanté tant que l'on n'applique pas un champ magnétique extérieur.

D. Antiferromagnétique [09]:

Dans les matériaux ferromagnétiques, les électrons s'orientent tous dans le même sens que le champ magnétique extérieur. Dans l'antiferromagnétisme, l'orientation est inversée d'un atome sur l'autre, formant un moment magnétique global nul :

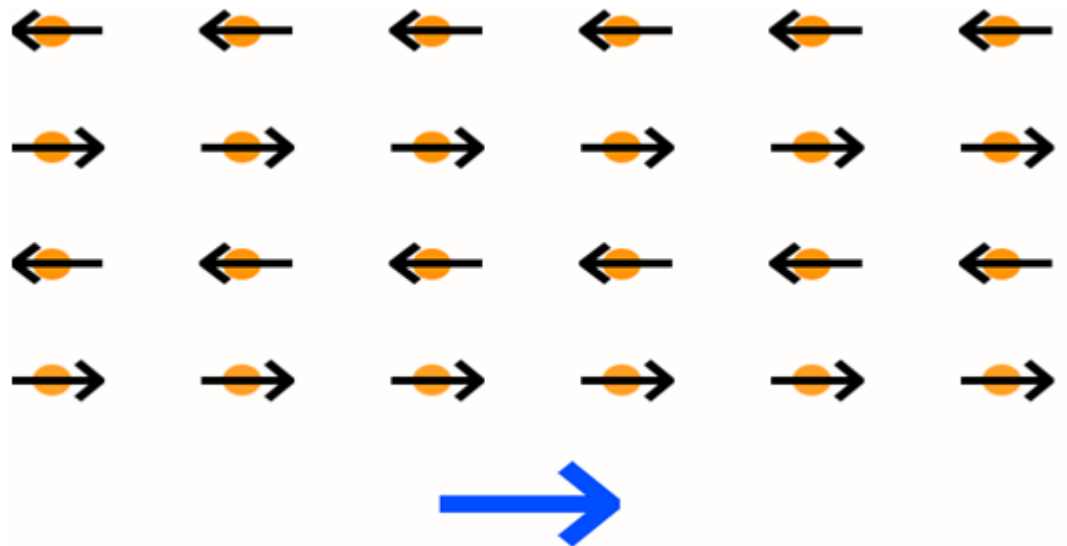


Figure (1.3) : les moments magnétiques d'un atome s'inversent avec celui de l'atome voisin.

Macroscopiquement, ce matériau réagit comme un matériau non magnétique (il n'est ni attiré, ni repoussé par un aimant), mais des phénomènes magnétiques interviennent tout de même au niveau microscopique.

Les matériaux antiferromagnétiques le sont en dessous d'une certaine température (dite *de Neel*) et sont généralement paramagnétique au dessus.

En plus des matériaux intrinsèquement antiferromagnétiques, des assemblages de couches ferromagnétiques séparées par un isolant ont parfois également un comportement antiferromagnétique. Ces dispositifs là sont largement utilisés en électronique et en mécanique, à cause de comportement électroniques particuliers.

Ces constructions au comportement antiferromagnétique sont utilisés sur les têtes de lecture des disques durs, dans la mémoire vive magnétique (la *Magnetic Random Access Memory*, ou MRAM) et plus généralement dans d'autres formes de microsystème électromécanique (ou MEMS, de l'anglais) dont font partie les accéléromètres et les capteurs à effet hall que l'on trouve dans les smartphones aujourd'hui.

E. Ferrimagnétique :

Un peu situé à l'intermédiaire entre le paramagnétisme (tous les électrons s'orientent dans le même sens) et l'antiferromagnétisme (les électrons s'orientent dans des sens deux à deux opposés), on trouve le ferrimagnétisme : les moments magnétiques des électrons sont bien opposés deux à deux, mais ceux étant dans le sens le champ magnétique extérieur sont plus fort que ceux dans le sens inverse. Le moment magnétique total dans un sens est donc supérieur à celui dans l'autre sens et le moment magnétique total de l'échantillon n'est donc pas nul :

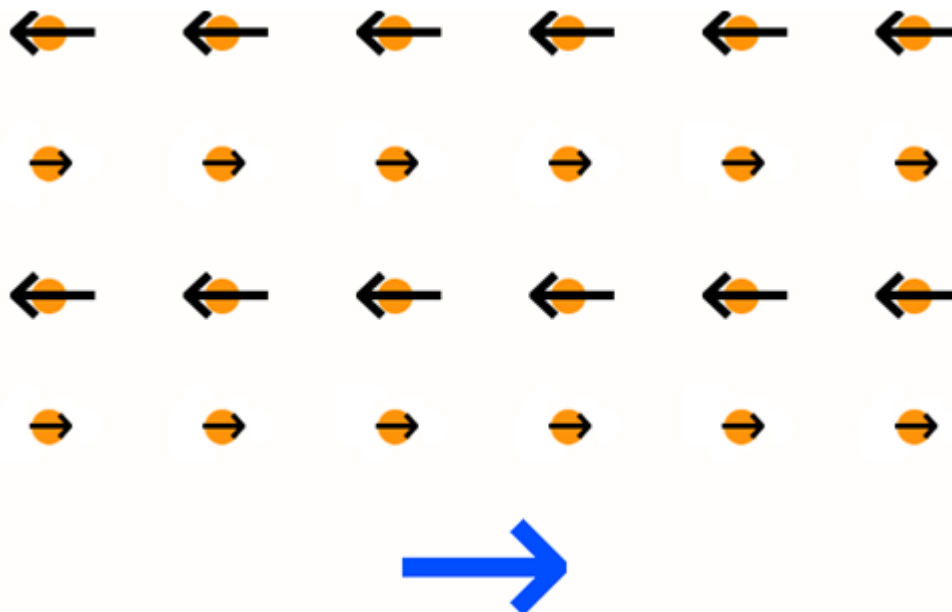


Figure (1.4) : les moments magnétiques dans un sens n'ont pas la même intensité que ceux dans l'autre sens.

Les matériaux ferrimagnétiques ont des propriétés anisotropes, c'est à dire que l'orientation des cristaux utilisés a son importance. Ceci est utilisé dans le domaine du paléomagnétisme, où les roches ferrimagnétiques capturent le

magnétisme terrestre de l'époque de leur formation. L'étude de ces roches permet de déduire que le champ magnétique terrestre s'inverse régulièrement au fil des éons. Inversement, on peut aussi dater une roche en analysant le champ magnétique qu'il a capturé.

Ces matériaux, ont aussi un intérêt dans les nanotechnologies : leur moment magnétique global étant « programmable » sous l'effet de la chaleur, certaines formes de mémoire vives et mortes pourraient utiliser des éléments ferrimagnétiques avec une tête de lecteur et d'écriture à base d'un laser. Le but étant d'avoir des modules mémoires beaucoup plus rapides que la mémoire actuelle, inscrite avec des tensions électriques seulement.

1.4 La température de Curie :

La température de Curie est la température au-dessus de laquelle les matériaux ferromagnétiques n'ont plus de champ magnétique autour d'eux. Au-delà de cette température, le matériau est paramagnétique. Lorsque la température monte, la fluctuation de température provoque une rupture progressive de l'ordre de spin. Arrivé à la température de Curie, l'ordre s'effondre complètement parce que l'énergie thermique est devenue plus importante que l'énergie de l'interaction magnétique.

Il est difficile de mesurer exactement la température de Curie. Premièrement, le champ magnétique permanent qui se trouve autour du matériau ne disparaît que progressivement. Deuxièmement, la température de Curie dépend fortement des petites impuretés dans le matériau.

Par exemple, lorsqu'un aimant AlNiCo est réchauffé au-dessus de la température de Curie de 850°C, il n'est plus ferromagnétique. Il devient alors paramagnétique. Lorsque l'aimant se refroidit, le champ magnétique ne revient pas. Même si un champ magnétique réapparaît dans des petites parties du matériau, les fameux domaines de Weiss (Weiss 1865-1904), ces domaines indiquent des directions au hasard, et aucun champ magnétique externe n'est engendré. Il est cependant possible de remagnétiser l'aimant.

Les éléments et alliages ferromagnétiques avec leurs températures de Curie

élément	Fer(Fe)	Cobalt(Co)	Nickel(Ni)	(Gd)
Température de Curie	770	1120	360	16

Tableau (1.1) : Température de Curie (°C)

1.5 Hystérésis :

Un cycle d'hystérésis décrit le comportement d'un matériau ferromagnétique soumis à un champ magnétique extérieur (**Figure. I.5**). La saturation est atteinte lorsque tous les moments magnétiques sont alignés dans le même chemin du champ appliqué et on a alors un seul domaine magnétique. Lorsqu'on annule le champ appliqué, l'aimantation du matériau ne suit pas la même direction du champ. Le matériau garde une certaine aimantation dite aimantation rémanente (MR). L'aimantation rémanente est due au fait que le déplacement des domaines magnétiques ne suivent pas un comportement réversible. Pour revenir à l'état initial (aimantation globale nulle), il faut appliquer un champ magnétique dans le sens inverse du premier champ. La valeur pour laquelle l'aimantation de l'échantillon s'annule est nommée champ coercitif (HC). La saturation est atteinte de nouveau dans la direction du champ négatif. Pour obtenir un cycle fermé (cycle d'hystérésis, on doit remonter vers les champs positifs.

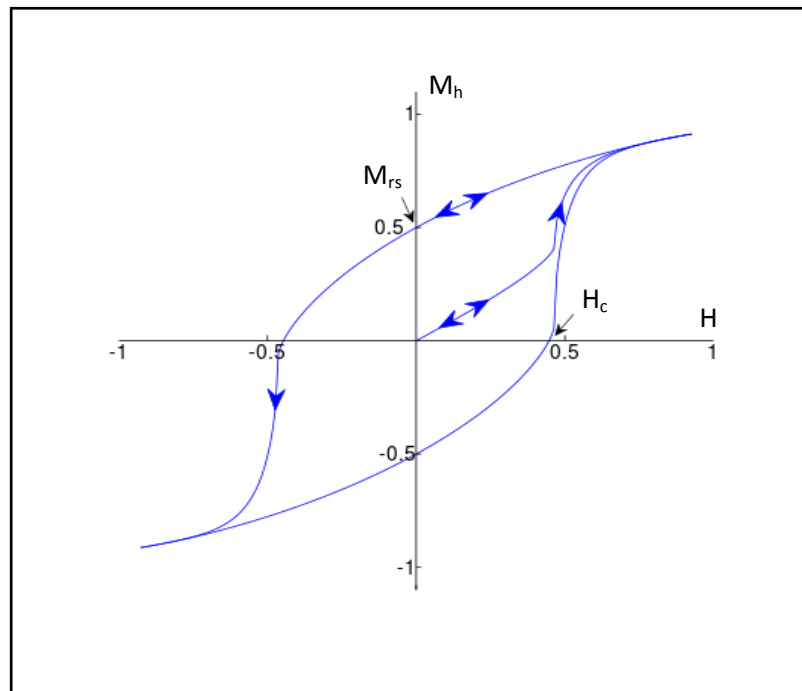


Figure (1.5) Schéma d'un cycle d'hystérésis de l'aimantation M en fonction du champ magnétique H . Les points H_c et M_{rs} désignent respectivement le champ coercitif et saturation rémanente

1.6 Matériaux magnétiques doux :

Les matériaux ferromagnétiques doux forment un sous-groupe des matériaux ferromagnétiques, ce qui signifie qu'ils sont capables de s'aimanter lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique extérieur. La particularité des matériaux ferromagnétiques doux est que l'action de créer ou d'annuler l'aimantation dans le matériau nécessite moins d'énergie que pour les matériaux ferromagnétiques durs. Les ferromagnétiques doux sont utilisés dans les transformateurs, les électro-aimants ou dans toute application dans laquelle le matériau travaille à haute fréquence. Ils 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 et ainsi être utile dans les électro-aimants ou à la canalisation des lignes de champs. Un faible champ coercitif et une forte susceptibilité entraînent l'étroitesse du cycle d'hystérésis. L'aire de ce cycle représente l'énergie dissipée sous forme de chaleur lors d'un parcours complet du cycle, appelée « pertes magnétiques ». Les matériaux magnétiques doux

sont utilisés pour réaliser des électroaimants (leur aimantation doit pouvoir facilement être annulée) ou des circuits magnétiques fonctionnant en régime alternatif (machines électriques, transformateurs).

1.7 Matériaux magnétiques durs :

Les matériaux ferromagnétiques durs forment un sous-groupe des matériaux ferromagnétiques. Ils possèdent une aimantation naturelle présente en absence de champ magnétique extérieur, ainsi qu'un champ coercitif et une rémanence élevés. Comme pour les autres matériaux ferromagnétiques, les ferromagnétiques durs ont la particularité de s'aimanter fortement en présence d'un champ magnétique extérieur.

On distingue les ferromagnétiques durs des ferromagnétiques doux par leurs propriétés magnétiques, telles que la forme de leur cycle d'hystérésis. Le cycle d'hystérésis des ferromagnétiques doux est fin et allongé vers le haut, alors que celui des ferromagnétiques durs est aplati et allongé sur l'axe des abscisses. Les matériaux ferromagnétiques durs sont à la base des aimants permanents, et notamment des aimants à forte puissance. Contrairement aux précédents, les cycles sont extrêmement larges : plusieurs centaines de kA.m^{-1} . Il est impossible de les dessiner dans un même repère que les précédents. Certains de ces matériaux à base de terres rares (alliages samarium-cobalt ou néodyme-fer-bore) ne se désaimantent pas, même lorsqu'on annule le champ magnétique interne (l'excitation vaut alors HCB). Pour annuler (en fait inverser) l'aimantation, il est nécessaire de fournir une excitation magnétique que l'on appelle HCM : excitation de désaimantation irréversible. L'application de ces matériaux est la réalisation d'aimants permanents de très forte puissance. Les ferrofluides sont des suspensions de particules aimantées de taille nanométrique dans un liquide. Ces liquides réagissent à un champ magnétique extérieur (par exemple, leur surface se hérise de pointes).

1.8 Les demi-métaux :

1.8.1 Définition :

La première apparition du terme « demi-métal » date du début des années 1980 (de Groot et al. 1983). Dans un demi-métal, d'après de Groot, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« up » ou « down ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant. Autrement dit,

les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque ne contribuent à la conduction que soit des électrons de spin « up » soit des électrons de spin « down » (Figure I.6). Nous verrons dans la partie I.5.3 que cette définition ainsi que le schéma C de la (Figure I.6) sont incomplets car ils ne correspondent qu'à un type particulier de demi-métal. Les autres types de demi-métaux seront présentés plus loin.

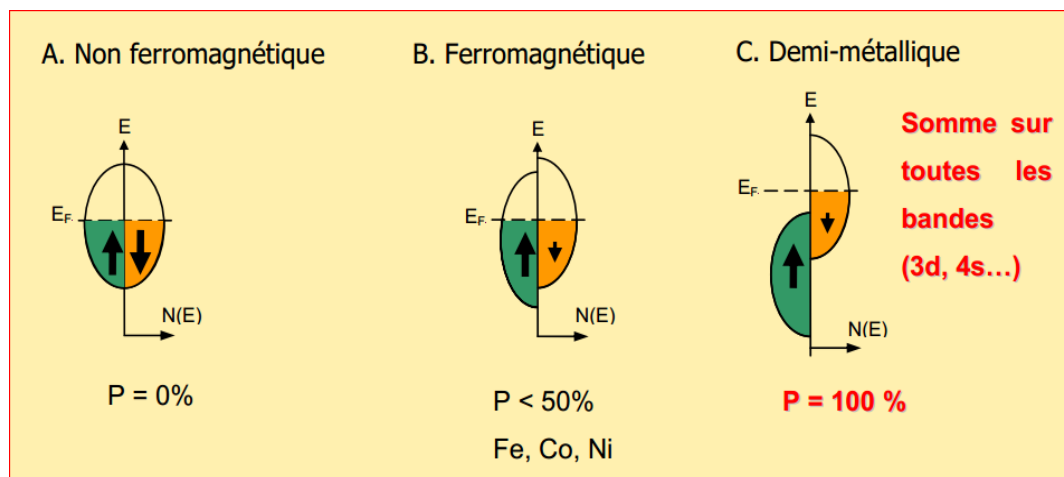


Figure (1.6) : représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demimétallique (C). On observe que pour un matériau demi-métallique le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour une direction de spin et par une bande d'énergie pour l'autre direction.

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

1.8.2 Classification des demi-métaux selon Coey (2002)

Nous présentons ici la classification des demi-métaux proposée par Coey et Venkatesan (Coey et Venkatesan 2002). Ils distinguent cinq types de demi-métaux, et

pour chaque type, une famille A correspondant à une conduction par les électrons « up » et une famille B correspondant à une conduction par les électrons « down ». Type I : dans ce cas, soit l'hybridation des niveaux 4s avec les états 2p de l'oxygène fait se déplacer les niveaux 4s au-dessus du niveau de Fermi, soit l'hybridation p-d fait descendre le niveau de Fermi dans la bande d bien en-dessous de la bande 4s. Le type IA n'a que des électrons « up » au niveau de Fermi, comme CrOB2B et NiMnSb, et le type IB, des électrons « down », comme SrB2BFeMoOB6B. Type II : dans ce cas et contrairement au type I, les électrons sont localisés et la conduction se fait par saut (hopping) d'un site à l'autre avec le même spin. La magnétite est de type IIB.

1.8.3 Application pour les demi-métaux

Les matériaux magnétorésistifs présentent un très grand intérêt pour le développement des applications pratiques. La découverte de la magnétorésistance géante dans des multicouches métalliques Fe/Cr par le groupe d'Albert Fert [1] a ouvert des possibilités inattendues pour l'évolution d'un nouveau domaine, qui connaît un développement rapide, l'électronique de spin ou spintronique [10], basée sur le spin de l'électron plutôt que sur sa charge. La magnétorésistance à champ faible (LFMR) a permis la construction de capteurs magnétiques (senseurs de position et potentiomètres sans contacts). La réalisation de tels dispositifs à base de $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ fonctionnant à la température ambiante a été rapportée par Fontcuberta et ses collaborateurs. Le problème des matériaux de type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ est que leur magnétorésistance diminue rapidement avec la température et devient nulle à leur température de Curie, inférieure à 360 K. La recherche de matériaux ayant une température de Curie supérieure a suscité l'intérêt porté aux compositions de type A_2FeMoO_6 . Une des directions de recherche est liée au stockage de l'information. Les têtes de lecture à magnétorésistance géante ont permis d'augmenter fortement la capacité des disques durs, jusqu'à des densités de plus de 20 GB par pouce carré pour des disques durs (~200 GB) disponibles sur le marché actuellement. Les recherches dans ce secteur s'orientent vers des têtes de lecture GMR équipées de jonctions tunnel (TJ-GMR head) et vers l'écriture perpendiculaire à la surface du disque. Les prévisions montrent que ces améliorations permettront de pousser les limites au delà

de 1 téra-octet de capacité totale de stockage pour un disque dur commercial. *Semiconducteurs magnétiques dilués et semiconducteurs ferromagnétiques*

38 Une autre direction, encore plus spectaculaire est la réalisation des mémoires RAM magnétorésistives (MRAM Figure 1.7) contenant deux couches demi-métalliques séparées par une barrière tunnel isolante. L'avantage net par rapport aux mémoires SRAM et DRAM "classiques" est la non-volatilité de ces nouvelles mémoires (les informations restent stockées en mémoire sans aucune alimentation électrique) ce qui se traduit par une très faible consommation d'énergie. Dans ce domaine, Motorola a réalisé (octobre 2003) une première mémoire de 4MB, disponible sur le marché actuellement. Un prototype de mémoire MRAM 16 MB de très grande densité a été réalisé (juin 2004) par IBM-Infineon.

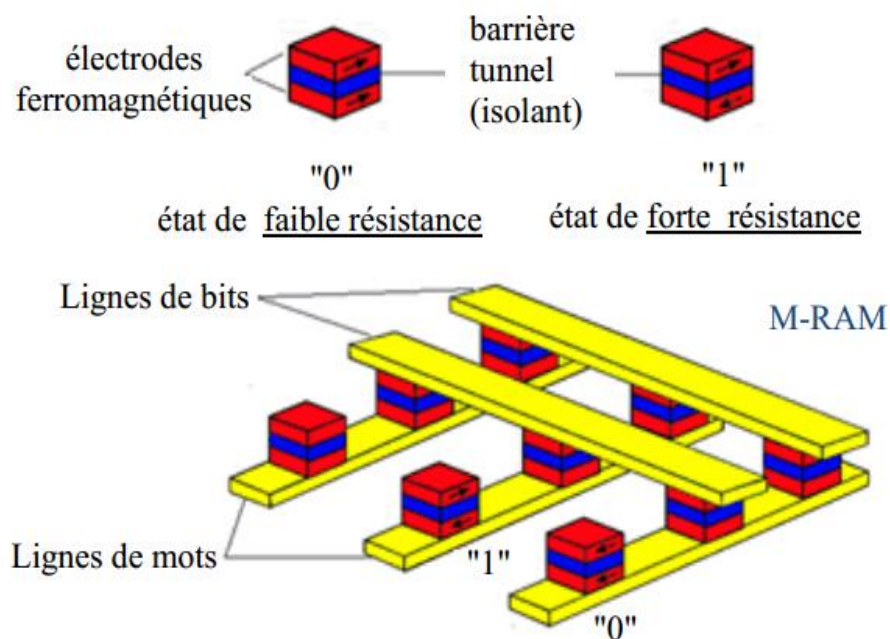


Figure (1.7) : schéma d'une MRAM

1.9 La spintronique

Principe :

L'idée de base de l'électronique de spin est de faire passer un courant d'électrons à travers des couches ultrafines de matériaux ferromagnétiques (figure 1.8), c'est à dire de matériaux aimantés comme le fer ou le nickel. Il y a dans ces couches une forte interaction entre le spin de l'électron et l'aimantation du métal

ferromagnétique. 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 et arrêter ou presque les électrons de direction de spin opposée. Grâce à cet effet de filtre à spin, on peut ainsi contrôler une orientation de spin, et donc un courant d'électrons.

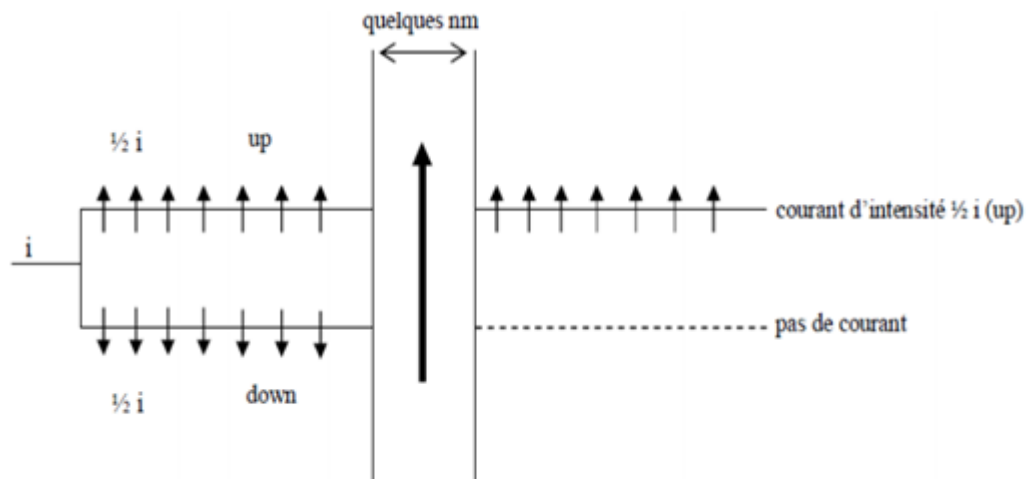


Figure (1.8): schéma représente le principe de la spintronique.

Dans le phénomène de magnétorésistance géante, le courant d'électrons est filtré par deux couches ferromagnétiques successives (Figure 1.8). Naturellement, les deux couches ont des aimantations opposées, l'une arrête les électrons d'une certaine orientation de spin et l'autre arrête les autres. Le courant ne passe pas ou presque pas.

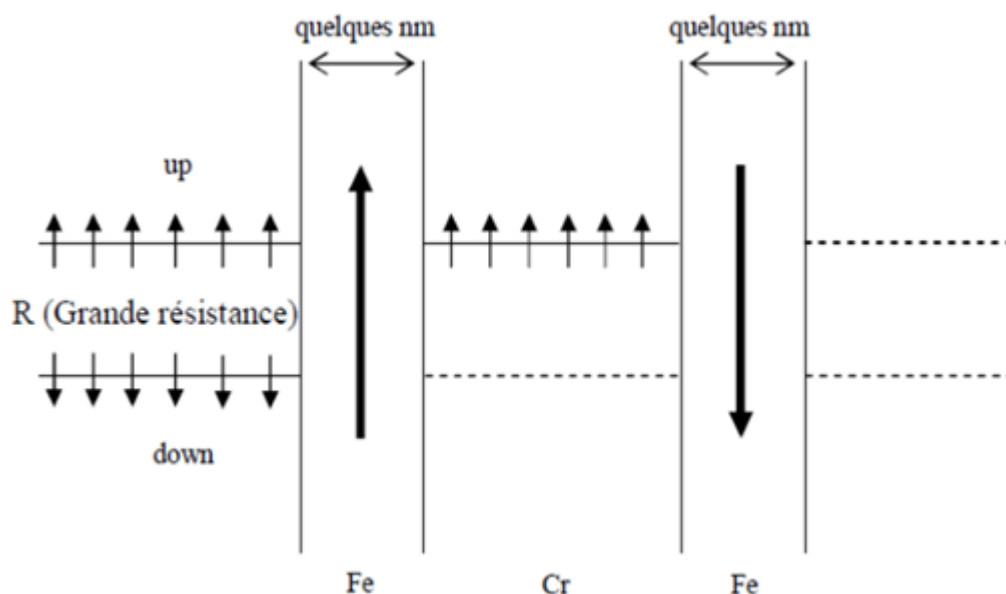


Figure (1.9) : schéma représente la Phénomène de la GMR en absence du champ magnétique.

Par contre, en présence d'un champ magnétique H (figure 1.9), les aimantations des deux couches s'alignent dans la direction du champ, et tous les électrons dont le spin est orienté dans cette direction traversent sans problème les deux couches : le courant passe.

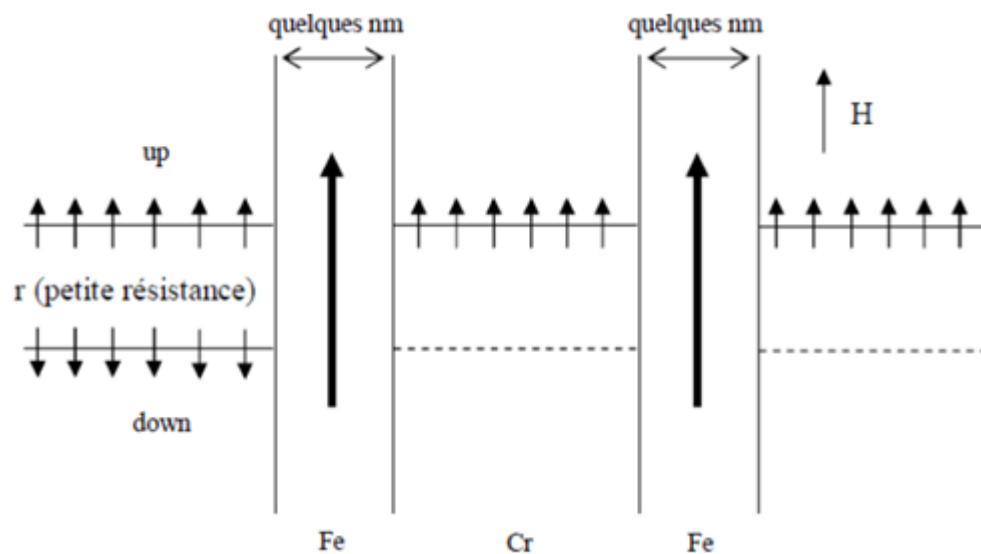


Figure (1.10) : Phénomène de la GMR en présence du champ magnétique

On pourrait définir le principe de la GMR comme suit : un petit champ magnétique ouvre la porte au courant électrique. Mais pour que ce système fonctionne, il faut que les épaisseurs des couches et leur espacement ne dépasse pas quelques nanomètres, car la distance moyenne parcourue par un électron avant que son spin ne s'inverse est très petite, de l'ordre de $0.1\mu m$. L'électronique de spin a ainsi dû attendre le développement des techniques de dépôt sous ultravides comme l'épitaxie par jet moléculaire (EJM) pour se mettre en place.

La spintronique peut se décrire comme une électronique qui exploite non seulement la charge, mais aussi le spin des électrons. Son développement a suivi la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988. Le concept général de la

spintronique est de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence, d'abord suggérée par Mott en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60. La découverte de la GMR a conduit aux premières utilisations pratiques de cette influence. De nombreux autres phénomènes exploitant aussi le spin des électrons se sont ensuite révélés et, aujourd'hui, la spintronique se développe dans de très nombreuses directions, qui seront traitées dans les autres articles de ce dossier : magnétorésistance tunnel, phénomènes de transfert de spin, spintronique avec semi-conducteurs, spintronique moléculaire, spintronique avec multiferroïques, etc.

1.10 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons établi que le phénomène du magnétisme se manifeste dans les matériaux de façon tout à fait naturelle selon leur nature. En fonction de ces deux phases (magnétique ou non), Nous avons aussi découvert l'existence d'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. Par conséquent, la technologie de la spintronique a émergé et a permis le développement de bon nombre d'appareils qui sont utilisés dans notre quotidien. Les recherches actuelles montrent que cette technologie est encore à son début et annonce l'avènement d'une révolution technologique.

1.11 Références bibliographiques

- [01] M.Dupeux, “Science des matériaux - Aide Memoire”, (2004), ISBN : 2-10-005458-9.
- [02] Kurz Wilfried, “Introduction à la science des matériaux”, (1999), ISBN : 2-88074-402-4.
- [03] Perez, Carles, Fleckinger, “Electromagnetisme : fondements et applications”, Fourth Edition, (2002), ISBN : 2-10-005574-7.
- [04] Yuriko Aoki, Yuuichi Orimoto, Akira Imamura, “Quantum Chemical Approach for Organic Ferromagnetic Material Design”, First Edition, (2017), ISBN: 978-3-319-49827-0.
- [05] François Leprince-Ringuet, “Matériaux ferromagnétiques usuels”, Article techniques de l'ingénieur, (1994).
- [06] Sen Zhang, “Electric-Field Control of Magnetization and Electronic Transport in Ferromagnetic/Ferroelectric Heterostructures”, First Edition, (2014), ISBN: 978-3-642-54838-3.
- [07] McCurrie R.A., “Ferromagnetic Materials, Structure and Properties”, (1994), ISBN: 0-12-482495-1.
- [08] K. Hoselitz, “Ferromagnetic Properties of Metals and Alloys”, First Edition, (1952).
- [09] David Jiles, “Introduction to Magnetism and Magnetic Materials”, (1991), ISBN: 978-0-412-38640-4.
- [10] Marta Galbiati, “Molecular Spintronics

Chapitre 02

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

2.1 Introduction :

De nos jours la technologie connaît un développement croissant tant dans le domaine expérimental que dans le domaine théorique. En pratique, un solide peut être considéré microscopiquement comme un arrangement périodique d'un grand nombre d'atomes ou de molécules en interaction. Ainsi, L'étude théorique des propriétés opto-électronique d'un solide signifie l'étude d'un tel système. Ceci nous conduit tout simplement au problème de la résolution de l'équation de Schrödinger à N corps en interaction. Cependant il est bien connu que la résolution d'un tel problème n'est possible que si nous effectuons des approximations solidement justifiées sur l'Hamiltonien du système [01]. Au début du siècle passé, deux approximations fondatrices ont été introduites : l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation de Hartree. En effet, la première approximation est basée sur le découplage de la dynamique électronique de celui de la dynamique nucléaire. Quant à la deuxième approximation, elle 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 systèmes réels (spin) ou des systèmes beaucoup plus complexes (grand nombre de particules). Le besoin grandissant à l'étude des propriétés physico-chimique des matériaux à nécessiter l'introduction et le développement de nouvelles théories. Parmi ces théories, on trouve la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Elle est basée sur deux points essentiels. Le premier c'est l'emploi de la densité électronique dépendant des coordonnées x, y, z d'une particule au lieu de la fonction d'onde dépendant de N coordonnées x, y et z des N particules, d'où une diminution drastique du nombre de variables du système de N particules. Le deuxième point consiste à réintroduire les potentiels due aux interactions au sein du système réel en entier, notamment les potentiels d'échanges et des corrélations électroniques (XC) et qui ont été négligés en adoptant les approximations précédentes (Born-Oppenheimer, Hartree et Hartree-Fock). Dans ce sens, différentes formulations ou approximations ont été introduites afin d'explicitier ces potentiels d'échange et corrélations en question. Parmi les approximations les plus connues, on peut citer l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation, LDA) et celle du Gradient Généralisé (Generalized Gradient Approximation, GGA). Dans la LDA, l'énergie d'échange-corrélation, est calculée en considérant le système traité sous forme d'un gaz d'électrons localement homogène, et donc d'une densité uniforme. Cependant la GGA, tient en compte de l'inhomogénéité réelle des systèmes et donc de la variation spatiale de la densité électronique. Dans ce qui suit, nous allons dans une première partie commencer par exposer le problème à N corps ainsi que l'équation de Schrödinger permettant son étude. Ensuite, nous rappelons l'approximation de Born-Oppenheimer suivie de celle de Hartree puis par celle Hartree-Fock et nous terminons cette première partie par l'introduction du principe de la DFT puis les formulations des approximations LDA et la GGA. Dans la deuxième partie, entamons la méthode FP-LAPW qui permet de mettre en application la DFT pour étudier nos matériaux. Enfin nous terminons ce chapitre par une description sommaire du code Wien2k et qui reprend point par point la méthode FP-LAPW.

2.2 Équation de Schrödinger :

En 1925 le physicien autrichien Erwin Schrödinger [02] proposa une équation très utile en mécanique quantique pour étudier les systèmes quantiques composés de N particules (problème à N corps). En régime stationnaire, elle est 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 : est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction propre Ψ .

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

Étant donné qu'un solide peut être modélisé par un système de N particules lourdes chargées positivement (noyaux) et de particules plus légères chargées négativement Z (électrons), le problème se pose quand les particules N+Z interagissent entre eux électro- magnétiquement. Dans ce cas, l'Hamiltonien exact du système s'écrit :

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

Avec :

$\hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_i^2$: 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 difficile dès que le nombre de particules (noyaux + électrons) dépasse trois (quelques hydrogénoïdes) et par conséquent des approximations sur l'Hamiltonien sont nécessaires pour permettre la résolution de l'équation de Schrödinger.

2.3 Approximation de Born-Oppenheimer :

Cette approximation est basée sur le fait que les électrons sont beaucoup plus légers que les noyaux. C'est-à-dire que le mouvement de ces derniers est bien plus lent. En se basant sur cette idée, Born et Oppenheimer [03] ont proposé une approximation qui permet de séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. Ce découplage de la dynamique électronique de celle de la dynamique nucléaire est connu sous le nom d'approximation adiabatique ou approximation de Born-Oppenheimer. Ainsi, des simplifications importantes s'imposent. En effet, L'énergie cinétique des noyaux peut être considérée nulle et l'énergie potentielle Noyau-Noyau peut être considérée comme constante. D'où la l'Hamiltonien simplifié :

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

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 et celle des noyaux ()

Cette dernière étant indépendante des positions des électrons, d'où L'équation de Schrödinger stationnaire suivante :

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

L'énergie totale du système est donnée par :

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

A ce niveau, le problème peut toujours être considéré comme un problème à corps et donc d'autres approximations ou simplification sont encore nécessaires, d'où l'approximation suivante de Hartree.

2.4 Approximation de Hartree :

Dans cette nouvelle approche [04], la notion des électrons indépendants est introduite. C'est-à-dire qu'après avoir découplé le mouvement des électrons de celui des noyaux, les électrons maintenant sont considérés comme indépendant et sans corrélation et sans spin. Autrement dit, chaque électron se déplace dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système. Ainsi la fonction d'onde ψ à n électrons se ramène à un produit de n fonctions d'ondes ψ_i à un seul électron:

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (2.5)$$

Suite à ça, on va traiter chaque électron individuellement [05], c'est-à-dire

que l'équation de Schrödinger à n électrons se ramène à n équations

de Schrödinger à un seul électron:

$$\left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{U}_{\text{ext}}(\vec{r}_i, \vec{R}) + \hat{U}_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)\right) \Psi(\vec{r}_i) = E \Psi(\vec{r}_i) \quad (2.6)$$

Dont $\hat{U}_{\text{ext}}(\vec{r}_i, \vec{R})$ représente l'interaction attractive entre l'électron de coordonnée $\vec{r}_i$ et les noyaux de coordonnées $\vec{R}$. et $\hat{U}_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ 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 $\vec{r}_j$.

Pour résoudre ce problème Hartree a introduit ce qu'il avait appelé méthode du champ auto-consistant (selfConsistent Field method, SCF) comme moyen qualitatif pour résoudre l'équation de Schrödinger (l'équation 2.1) ; on détermine, en premier lieu, l'énergie totale E qui se compose de deux parties :

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

$$E^{(1)} = \sum_{i=1}^n E_{ii} \quad (2.7)$$

tel que E_{ii} est obtenue par:

$$E_{ii} = \int \Psi_i^*(\vec{r}_i) \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{U}_{\text{ext}}(\vec{r}_i, \vec{R}) \right) \Psi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \quad (2.8)$$

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

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n J_{ij} \quad (2.9)$$

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

$$J_{ij} = \iint \frac{|\Psi_i(\vec{r}_i)|^2 |\Psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (2.10)$$

La résolution du système est faite par itérations successives. En

effet, par le biais des fonctions d'ondes individuelles, on calcule le potentiel effectif. On réinjecte ce dernier dans le système que l'on veut résoudre, ce qui nous donne une autre série d'orbitales, Ceci donne un autre potentiel, et ainsi de suite. On itère la procédure

Jusqu'à obtenir un potentiel qui est identique au potentiel de l'étape

Précédente. Dans l'approche de Hartree, 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 (les fonctions d'onde) 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 :

En 1930 Fock [06] a montré que la description de Hartree ne tient pas compte du principe d'exclusion de Pauli, qui impose à la fonction d'onde d'être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées de particule mise en jeu. Hartree et Fock ont montré qu'en exprimant la relation de Hartree à l'aide d'un déterminant de Slater [07] le principe de Pauli est respecté et on tient compte plus finement des interactions.

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{HF}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_n) &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_n) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_n(\vec{r}_1) & \Psi_n(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \det|\Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_n(\vec{r}_n)|\end{aligned}\quad (2.11)$$

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

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 :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_X(\vec{r})\right)\Psi_{\text{HF}}(\vec{r}) = E\Psi_{\text{HF}}(\vec{r})\quad (2.12)$$

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

$$\hat{V}_X(\vec{r}) = \sum_j^n \int \frac{\Psi_i^*(\vec{r}_i)\Psi_j^*(\vec{r}_j)\Psi_j(\vec{r}_i)\Psi_i(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j\quad (2.13)$$

Donc l'énergie totale donnée par la forme suivante [08] :

$$E_{\text{HF}} = \langle \Psi_{\text{HF}} | \hat{H} | \Psi_{\text{HF}} \rangle = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij})\quad (2.14)$$

(2.16)

$$\varepsilon_i = \int \Psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) \right) \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.15) \quad \text{Où}$$

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

$$K_{ij} = \int \int \frac{\Psi_i^*(\vec{r}_i) \Psi_j^*(\vec{r}_j) \Psi_j(\vec{r}_i) \Psi_i(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (2.16)$$

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

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

A ce niveau, nous pouvons remarquer que l'approche de Hartree-Fock traite le terme d'échange mais elle ne tient pas en compte des effets de corrélation entre électrons. Même pour des systèmes simples (atomes ou molécules), ce terme ne peut être négligé alors Qu'en est-il pour des cristaux où nous avons un grand de particules. C'est pour cette raison que d'autres approches sont nécessaires. Parmi ces approches, on peut citer la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), c'est ce que nous allons voir dans les paragraphes suivant.

2.6 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) est l'une des méthodes les plus utilisées actuellement pour l'étude des propriétés opto-électromagnétiques des matériaux. L'idée principale sur laquelle repose la DFT est de remplacer le système en interaction (système réel) par un système équivalent sans interaction et de réintroduire la différence entre les deux systèmes sous forme d'un terme d'échange et de corrélation qui exprime l'interaction entre les électrons ainsi que l'échange entre eux. La deuxième idée de base c'est l'utilisation de la densité électronique qui dépend seulement de trois variables (x, y, z) au lieu de la fonction d'onde qui dépend de N particules/variables (x_i, y_i, z_i).

Nous rappelons dans ce qui suit la notion de densité électronique puis nous introduisons les deux théorèmes essentiels pour l'établissement de la DFT.

2.6.1 Densité électronique :

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x,y,z) de l'espace. Elle s'annule à l'infini et vaut N (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\begin{cases} \rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \end{cases} \quad (2.17)$$

En réalité, cette quantité représente la probabilité de présence d'un électron dans un volume unitaire $d\vec{r}$ centré sur la position $\vec{r}$, elle est exprimée par :

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots \vec{r}_N)|^2 \quad (2.18)$$

Fondement de la DFT

L'idée d'exprimer l'énergie en fonction de la densité électronique est initiée par Thomas [09] et Fermi [10]. En 1964, Hohenberg et Kohn [11] 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.

2.6.2 Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964) :

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn **constitue la base de la formulation de la DFT**. Cette formulation s'applique à tout système à plusieurs corps situé dans un potentiel externe $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$. Ces deux théorèmes s'énoncent comme suit :

A) Premier théorème :

Pour un système de N particules en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} Hohenberg et Kohn ont montré que ce dernier 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 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 $\rho_0(\vec{r})$. (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.

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

B) Le deuxième théorème (principe variationnel) :

Il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho(r)]$ exprimant l'énergie totale en fonction de la densité électronique $\rho(r)$, valide pour tout potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$. L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle et la densité $\rho_0(r)$ correspondante est la densité exacte de l'état fondamental. De ce fait l'énergie totale du système qui est une fonctionnelle de la densité électronique prend la forme suivante :

$$E[\rho] = F_{\text{HK}}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.19)$$

Avec :

$$F_{\text{HK}}[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{V} | \Psi[\rho] \rangle = E_{\text{cin}}[\rho] + E_{\text{nn}}[\rho] \quad (2.20)$$

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn n'ont pas une grande valeur pratique. Ils déclarent fondamentalement qu'une fonctionnelle exacte de la densité existe, cependant ils ne disent rien au sujet de la façon de l'obtenir. Dans cette expression les formules de l'énergie cinétique et d'échange - corrélation restent toujours inconnues. Puisque la contribution du première terme à l'énergie totale est importante il ne peut pas être exprimé par une expression approximative contrairement au terme E_{xc} . C'est pour cette raison, nous développons l'approche de Kohn-Sham.

2.6.3 Approche de Kohn-Sham :

Kohn et Sham [12] proposent en 1965 une approche permettant de décrire la densité électronique comme une somme de densités à une particule indépendante. En d'autres termes on remplace le système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $\hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r})$ (impossible à résoudre analytiquement) par un système fictif d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif $\hat{V}_{\text{eff}}(\vec{r})$ (moins complexe, facilement solvable), tout en ayant la même densité et le même nombre d'électrons. Figure (2.1)

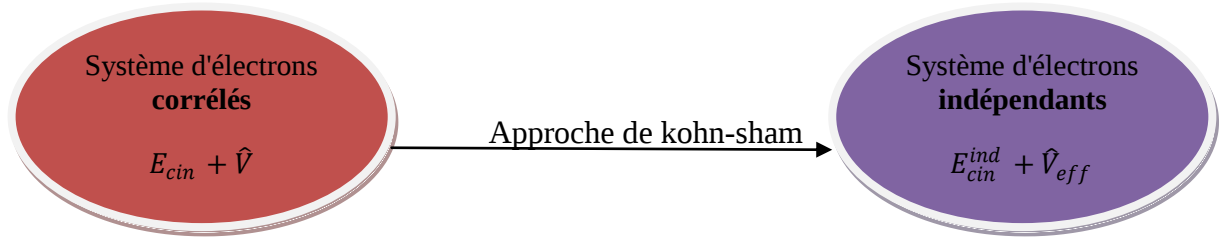


Figure (2.1) : modélisation d'un Système d'électrons corrélés par un système d'électrons indépendants (Approche deKS).

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

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_c[\rho(\vec{r})] + E_x[\rho(\vec{r})] \quad (2.21)$$

Kohn et Sham ont introduit le regroupement de tous les termes compliqués et difficiles à évaluer dans une fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ [13]

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{ee}[\rho(\vec{r})] + \hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] - \hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})]$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + \hat{V}_{ee}[\rho(\vec{r})] + \underbrace{(\hat{T}_{cin}[\rho(\vec{r})] - \hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})])}_{E_c[\rho(\vec{r})]}$$

$\hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})]$: Est la fonctionnelle de l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons indépendants et $\Psi_i(\vec{r})$ sont les orbitales de Kohn et Sham.

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + \hat{V}_{ee}[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_H[\rho(\vec{r})] - \hat{V}_H[\rho(\vec{r})] \quad (2.22)$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + \hat{V}_H[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})] + (\hat{V}_{ee}[\rho(\vec{r})] - \hat{V}_H[\rho(\vec{r})]) \quad (2.23)$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + \hat{V}_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.24)$$

$$E_x[\rho(\vec{r})]$$

$\hat{T}[\rho(\vec{r})]$ L'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction

$E_H[\rho(\vec{r})]$ Le terme de Hartree des électrons

$E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ L'énergie d'échange-corrélation (exchange corrélation, XC)

La fonctionnelle de l'énergie totale du système peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + \hat{V}_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(r) \hat{V}_{ext}(r) dr^3 \quad (2.25)$$

Après l'approche de Kohn Sham, on obtient un système de « n » équations appelé les équations de Kohn-Sham, et l'hamiltonien de ce système est appelé l'hamiltonien de Kohn-Sham $\hat{H}_{KS}$:

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

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

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

$$\hat{V}_{XC}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$$

$\hat{V}_{eff}(r)$ Le potentiel effectif

$\hat{V}_{XC}[\rho(r)]$ Le potentiel d'échange et de corrélation

2.6.4 Résolution des équations de Kohn-Sham

Le système de N équations ainsi obtenu. Ce système est appelé "équations de Kohn-Sham". Elles doivent être résolues de façon auto-cohérente. La solution auto-cohérente est obtenue à l'aide d'un processus d'itérations où on introduit une certaine densité de départ ρ_0 pour construire un hamiltonien $\hat{H}_{KS1}$, le système est ainsi résolu, et par conséquent une densité ρ_1 peut être obtenue. Pour la plupart ρ_0 diffère de ρ_1 . Maintenant le ρ_1 est employé de nouveau pour construire $\hat{H}_{KS2}$, qui aboutira à son tour à une nouvelle densité ρ_2 comme le montre la **Figure 2.2**. A la fin de chaque cycle, on réalise le test de convergence et qui consiste à vérifier si $\rho_n = \rho_{n-1}$ et auquel cas le processus d'itération est arrêté. Dans le cas contraire, on continue le

processus itératif jusqu'à satisfaction de la condition. C'est ce qu'on appelle plus tard dans le code Wien2k un cycle SCF.

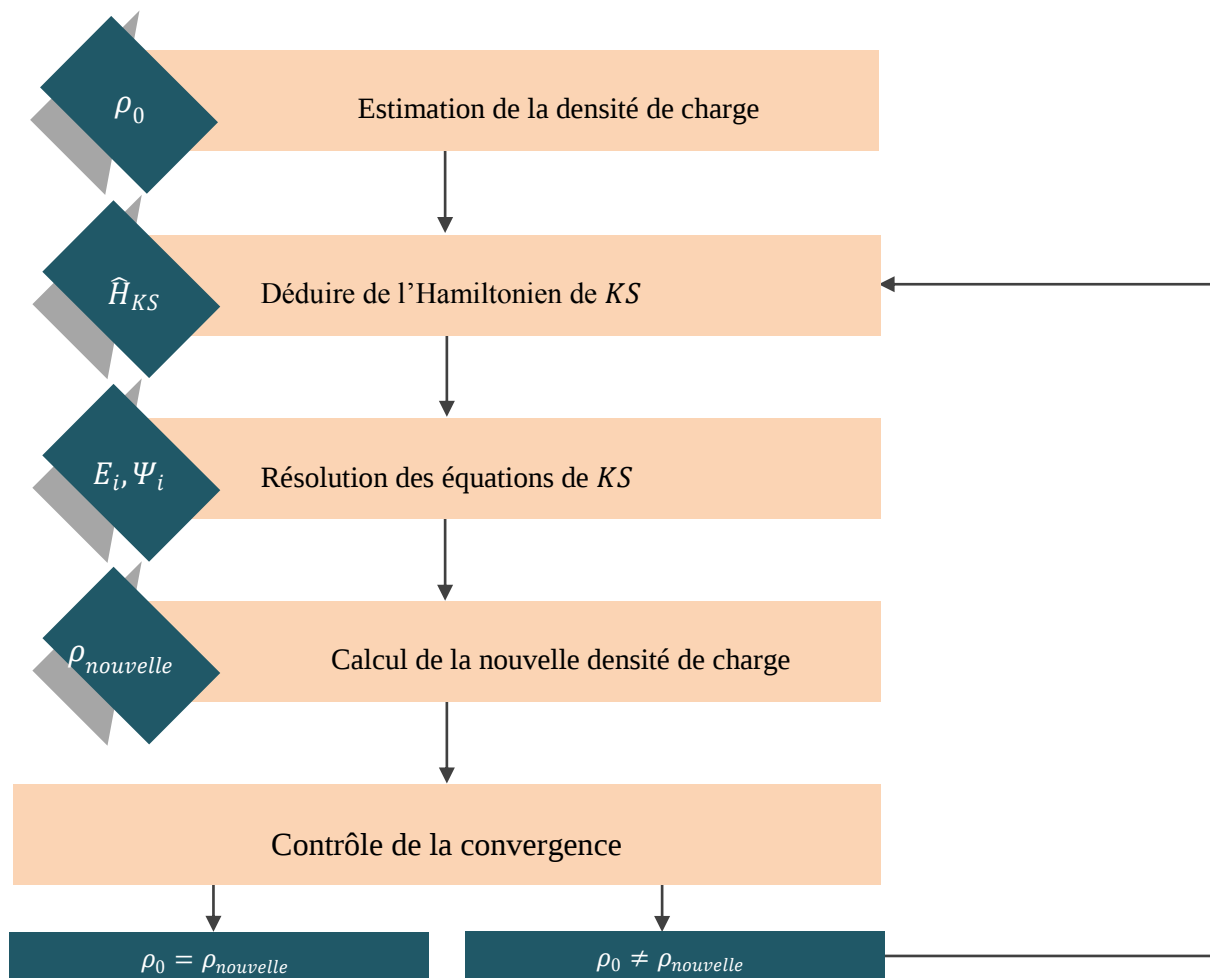


Figure (2.2) : Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les équations de Kohn-Sham.

D'une façon générale, la DFT nous donne une bonne description des propriétés d'état fondamental, ces applications pratiques sont basées sur des approximations pour le potentiel d'échange corrélation qui décrit les effets du principe de Pauli et du potentiel de coulomb au-delà d'une interaction électrostatique pure entre électrons. La connaissance exacte du potentiel d'échange corrélation signifie que nous avons résolu exactement le problème de multi-corps. Parmi les approximations les plus utilisées actuellement est l'approximation locale de densité (LDA) et l'approximation du Gradient généralisé GGA. C'est ce que nous allons voir dans les deux paragraphes suivant.

2.6.5 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA [15] (Local Density Approximation) est l'approximation sur laquelle repose pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham, mais l'idée de cette approximation était déjà présente dans les travaux de Thomas et Fermi.

La LDA consiste alors à utiliser directement le résultat d'énergie exacte pour le terme d'échange d'un gaz d'électrons homogène pour la détermination de l'énergie d'échange d'un gaz d'électrons inhomogène. Le gaz d'électrons inhomogène est considéré comme localement homogène, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange ne dépendent que de la valeur locale de $n(\mathbf{r})$.

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

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho) d\vec{r} \quad (2.26)$$

$\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho)$: 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 :

$$\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho) = \varepsilon_X^{hom}(\rho) + \varepsilon_C^{hom}(\rho) \quad (2.27)$$

$\varepsilon_X^{hom}(\rho)$: représente l'énergie d'échange d'un électron dans un gaz d'électrons uniforme, elle est calculée par la formule [16] :

$$\varepsilon_X^{hom}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2.28)$$

En introduisant le rayon de Wigner-Seitz r_s :

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

On obtient alors :

$$\epsilon_X^{\text{hom}}(\rho) = -\frac{0.458}{r_s} \text{ u. a} \quad (2.29)$$

Par ailleurs, concernant l'énergie de corrélation, sur la base des formes semi-empirique, la formule la plus utilisée est donnée par [17,18] :

$$\epsilon_C^{\text{hom}}(\rho) = \begin{cases} -0.0223 \ln(r_s) - 0.0642 r_s^{-1} + 0.002 r_s^{-2} \ln(r_s), & r_s < 1 \\ \frac{-1.924}{1+1.0529\sqrt{r_s}+0.3334r_s}, & r_s \geq 1 \end{cases} \quad (2.30)$$

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)[19], dans ce cas l'énergie d'échange-corrélation est donnée par :

$$E_{XC}^{\text{LSDA}}[\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r})] = \int \rho_\uparrow(\vec{r}) \rho_\downarrow(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho_\uparrow(\vec{r}) \rho_\downarrow(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.31)$$

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 étudié, s'accordent alors assez bien aux résultats expérimentaux [20]. 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).

2.6.6 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) est une approximation qui prend en compte les variations de la densité c'est-à-dire son gradient dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système.

Ainsi, la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho, |\nabla \rho|) d\vec{r} \quad (2.32)$$

En général (en tenant compte de spin), la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), s(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho(\vec{r})) F_{XC}^{GGA}[r_s, \xi(\vec{r}), s(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.33)$$

A ce niveau d'avancement, on peut remarquer que :

la résolution des équations de Kohn et Sham ne peut être entamée sans le choix d'une base de fonction d'onde. Dans notre cas, nous avons utilisé la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total [FP-L/APW+lo]. C'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 théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une approche puissante pour l'étude du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'ondes pour la résolution des équations de Kohn Sham. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de dans le cadre de DFT. Ces méthodes sont différentes par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'ondes prises comme base. Parmi elles, il y a les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO); les méthodes des ondes planes orthogonalités (OPW) et leurs dérivées applicables aux bandes de conduction de caractère 's-p' des métaux simples ; les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW); les méthodes linéarisées mises au point par Andersen ; celles des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et celles des orbitales 'muffin-tin'

2.7.1 La méthode APW

Cette méthode APW (Augmented Plane Wave) est exposée par Slater dans son article. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme 'Muffin tin' (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R. Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions

radiales de l'Equation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure .2.3).

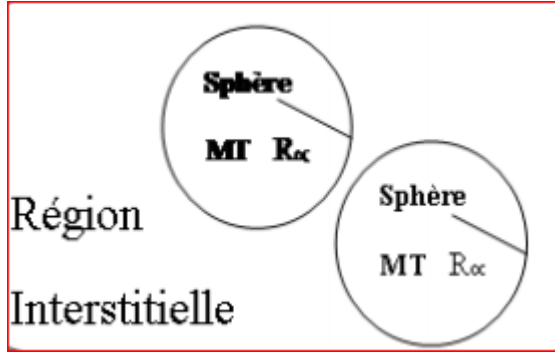


Figure (2.3): Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques de rayons muffin-tin R

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & , \vec{r} \in R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(\vec{r}) & , \vec{r} \in R_\alpha \end{cases} \quad (2.34)$$

ou :

Ω : le volume de la cellule

C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques

Y_{lm} et la fonction $u_l(r)$ est une solution régulière de l'Equation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (2.35)$$

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

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

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_l(R_{MT})} \sum_G C_G J_l(|\vec{K} + \vec{G}| R_{MT}) Y_{lm}^*(\vec{K} + \vec{G}) \quad (2.36)$$

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

$\mathbf{k}$: le vecteur d ondes dans la zone de Brillouin

$\mathbf{G}$: le vecteur de réseau réciproque

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes CG. Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients vibrationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles étiquetées par $\mathbf{G}$ deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs). Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice $\mathbf{G}$. Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point $\mathbf{k}$) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (2.21). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling et par Andersen [21]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\psi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales U_l et de leurs dérivées par rapport à l'énergie U_0 $U_0'(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

2.7.2 La méthode APW+lo

Cette Méthode [22] 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 participent 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 locaux (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 :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & , \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(\vec{r}) & , \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.37)$$

2- Des orbitales locales :

$$\varphi_{\alpha,lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & , \vec{r} \in I \\ [A_{lm}^{\alpha,lo} u_l(r) + B_{lm}^{\alpha,lo} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(\vec{r}) & , \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.38)$$

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).

2.7.3 La méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarités, le potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [35] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni pour de la densité de charge. Ces derniers sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles ; ce qui est à l'origine du nom Full-Potential. Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{i\vec{K}\vec{r}} & , \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(\vec{r}) & , \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.40)$$

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 [23] dans un code informatique appelé WIEN2k, c'est ce qu'on va voir dans ce qui suit.

2.8 Le code WIEN2k

Le code de simulation que nous utilisons dans ce travail est le code Wien2k. Il a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne [24] et publié par Blaha P et al. Depuis sa création, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Les premières versions de ce code sont nommées selon l'année de leur parution, Wien93, Wien95 et Wien97. La version Wien2k (relative à l'année 2000) a subi une amélioration notable, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité (multiplateformes), et de convivialité (interface utilisateur). Le package Wien2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX (LINUX dans notre cas, qui est la version d'UNIX disponible sur les Ordinateurs personnels PC à microprocesseurs Intel). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles:

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

2.8.1 Fonctionnement du code Wien2k

Le code wien2k reprend point pour point la méthode FP-LAPW développée précédemment. Ce code est constitué de différents programmes indépendants qui sont liés par le C. Shell Script. Parmi ces programmes, on peut citer :

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

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

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

KGEN : Il génère un maillage en vecteur d'onde k dans la zone de Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART[23]. Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

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

LAPW2 : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres. LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

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

Pour résumer, on peut donner cet organigramme qui récapitule les principales étapes de ce code.

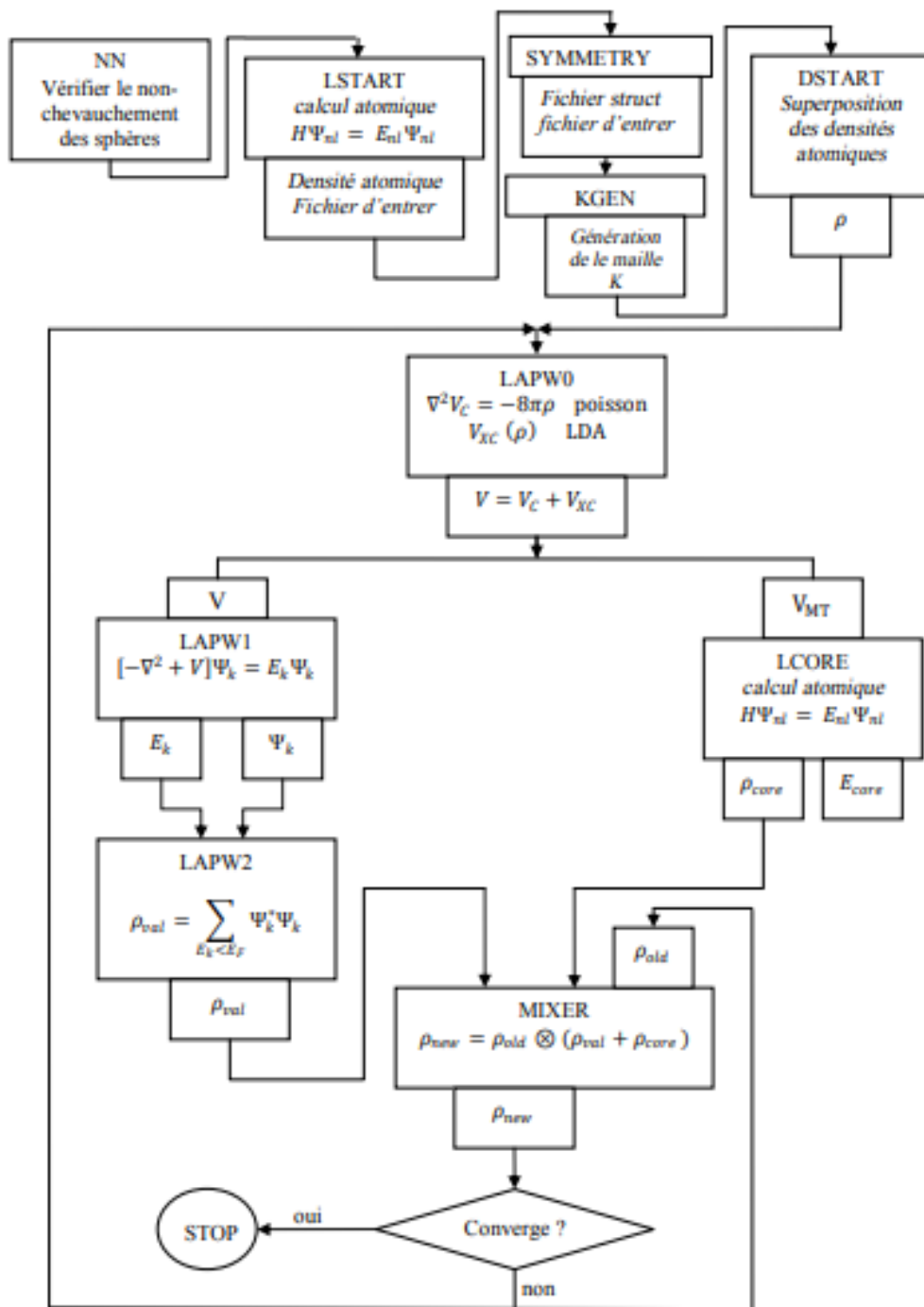


Figure (2.4) : l'organigramme des programmes du code WIEN2k.

2.9 Conclusion :

Au cours de ce chapitre, nous avons survolé les différentes approximations de base, à savoir l'approximation de Born-Oppenheimer et celle de Hartree-Fock, appliquées à l'Hamiltonien du système à N corps en interaction. Cependant ces approximations se sont avérées insuffisantes pour décrire un tel système. Dans ce cas, des théories et des méthodes beaucoup plus développées ont été inventées pour remédier à ce problème. Parmi ceux-ci, nous avons privilégié la méthode FP-LAPW introduite dans le cadre de la théorie de la DFT. Cette méthode est implémentée dans un code informatique très connu appelé le code Wien2k. Des approximations complémentaires (telle que la GGA utilisée dans notre cas) étaient nécessaires pour décrire les interactions d'échange et corrélation. Dans le chapitre suivant, nous allons appliquer ce formalisme pour étudier les propriétés optoélectronique de notre matériau KN.

2.10 References Bibliographies :

- [01] Schwaz K. et Blaha P, Quantum Mechanical Computations at the Atomic Scale for Material Sciences, Fifth Worled Congress on Computational Mechanics, Vienna, Austria, July 7-12, 2002.
- [02] Schrodinger E, Quantisierung, Ann. D. Physik 79 (1926) 361-376.
- [03] Born M, Oppenheimer J R, Ann. d. Physik. 84 (1927) 457-484.
- [04] Hartree D R, Proc. Camb. Phil. Soc 24 (1928) 89-110.
- [05] Michel Guymont, "Structure de la matière : Atomes, liaisons chimiques et cristallographie", (2003), ISBN : 978-2-7011-3631-8.
- [06] Fock V, Z. Phys. 61 (1930) 126-148.
- [07] Takao Tsuneda, "Density Functional Theory in Quantum Chemistry", First Edition, (2014), ISBN: 978-4-431-54824-9.
- [08] Fock V, Z. Phys. 61 (1930) 126-148.
- [09] Thomas L H, Proc. Cambridge, Philos. Soc. 23 (1927) 542.
- [10] Fermi E, Z. Phys. 48 (1928) 73.
- [11] Hohenberg P and Kohn W, Phys. Rev. 136 (1964) 864-871.
- [12] Kohn W and Sham L J Phys. Rev. A 140 (1965) 1133–1137.16 b28.
- [13] 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.
- [14] Politzer. P, Jorge M. Seminario, "Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry", (1995), ISBN: 0-444-82171-6.
- [15] Politzer. P, Jorge M. Seminario, "Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry", (1995), ISBN: 0-444-82171-6.
- [16] Dirac P A M, Proc. Cambridge Phil. Soc. 26 (1930) 376.
- [17] Gell-Mann M and Brueckner K A, Phys. Rev. 2 (1957) 106, 364-368.

- [18] Perdew J P and Zunger A, Phys. Rev. B 23 (1981) no. 10, 5048-5079.
- [19] Perdew J P. and Wang Y, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244-13249.
- [20] Gunnarsson O, Jonson M, and Lundqvist B. I., Phys. Rev. B 20 (1979), no. 8, 3136-3164.
- [21] Andersen O K, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [22] Sjöstedt E, Nordström L, and Singh D J, Solid State Comm. 114 (2000) 15.
- [23] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), (2001). ISBN 3-9501031-1-2.

Chapitre 03

Résultats et discussions

3.1 Introduction

D'après le chapitre précédent il s'avère que la méthode FP-LAPW dans le cadre de la DFT, est une méthode bien appropriée pour la détermination des propriétés physiques des matériaux cristallins. Dans notre cas ça être le matériau binaire KN.

La structure cristalline la plus stable connu pour ce matériau est la structure NaCl (rock-salt) avec un groupe spatial (Fm3m). En fonction de ces données, nous allons débiter ce chapitre par optimisation des paramètres numériques relatifs à la méthode de calcul, a savoir l'énergie de coupure (contrôlée par le paramètre RMT×KMAX) et le maillage dans la zone de Brillouin contrôlé par le paramètre k-point. Tenant compte de ces paramètres optimisés, nous entamons l'étude de la stabilité du notre matériaux selon les phases magnétique et non magnétique. Nous poursuivons, notre étude par l'examen des propriétés électroniques et magnétiques de ce composé, mais avant cela nous allons donner une brève description de la structure cristalline étudiée.

3.2 La structure du type chlorure de sodium (rock-salt) ou NaCl

La structure rock-salt (RS) ou la structure du chlorure de sodium NaCl, est illustrée par le **Figure (3.1)**. Le réseau de Bravais (la maille) est cubique à faces centrées, la base comporte un atome de Na et un atome de Cl séparés par une demi-diagonale du cube. On retrouve quatre fois cette base dans chaque cube élémentaire, les atomes ont les positions [01] :

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

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

On peut également définir cette structure autrement, en effet, si x représente le rapport entre rayon du cation au rayon de l'anion ($x = r^+ / r^-$), un solide ionique de type AB présente une maille cubique faces centrées de type NaCl si $0,41 < x < 0,73$.

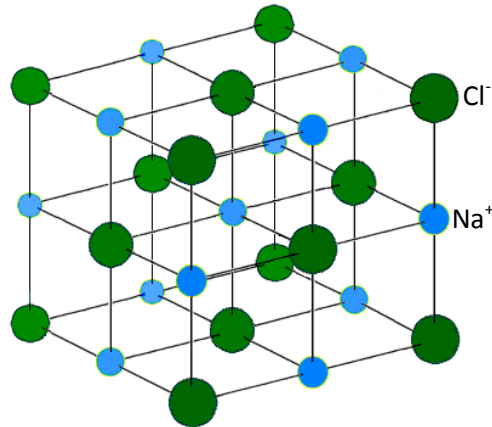


Figure (3.1) : Nous pouvons construire la structure du cristal de chlorure de sodium en plaçant les ions Na^+ et Cl^- alternativement sur les nœuds d'un réseau cubique simple. Dans ce cristal, chaque ion est entouré de six ions de signe opposé. Le réseau spatial est CFC et la base comprend un ion Cl^- en 000 et un ion Na^+ en $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. La figure montre une maille cubique conventionnelle. Le diamètre des ions a été réduit par rapport à la maille afin de montrer plus clairement l'arrangement des ions dans l'espace.

➤ Stœchiométrie de la maille

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

➤ Indices de coordination

Chaque ion sodium est entouré de 6 ions chlorure, et chaque chlorure est entouré de 6 ions sodium. Il s'agit d'une coordination octaédrique 6-6.

3.3 Paramètres de calcul

Afin de réaliser nos simulation, nous apportons les précisions suivantes : le composé KN possède la structure NaCl (RS) avec le groupe d'espace $\text{Fm}3\text{m}$, et dont les positions atomiques sont (0,0,0) et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ pour les atomes du potassium K et d'azote N respectivement (**Figure 3.2**).

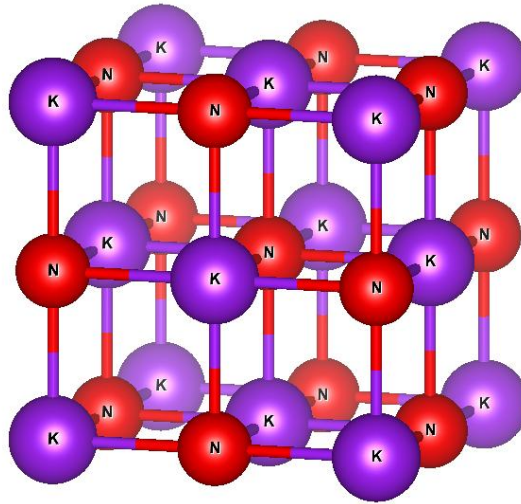


Figure (3.2) : structure cristalline de KN.

Les rayons de la sphère "muffin-tin" (R_{MT}) sont choisis automatiquement par le code Wien2k à partir de la configuration atomique proposée ; pour l'atome K il est égal à 1,9 u.a et pour l'atome N il est égal à 1,6 u.a. Cette structure possède un seul paramètre de réseau $a = 5,823 \text{ \AA}$.

Les configurations électroniques des éléments présents sont :

K: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

N: $1s^2 2s^2 2p^3$

3.4 Simulation numérique:

Les simulations numériques que nous avons effectuées sont réalisées en utilisant le code Wien2k qui reprend point par point la méthode FP-LAPW dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité. Concernant le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons choisi l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) paramétrisée par Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE). Nous allons commencer une première étape appelée étape d'initialisation (détaillée antérieurement) qui consiste en une série de programmes générant des fichiers d'entrées dans le but de définir une densité de départ pour la détermination du potentiel, et permettre ainsi la résolution de l'équation de Schrödinger. Ensuite, ce cycle (opération) est répété jusqu'à ce que les résultats se stabilisent, c'est ce qu'on appelle la convergence et c'est ce que va voir dans le paragraphe suivant.

3.5 Etude de la convergence

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

- La taille de la base d'onde qui exprime le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement en série de Fourier, et qui dépend de ce qu'on appelle l'énergie de coupure. Cette base est gouvernée par le paramètre (utilisé dans le code Wien2k) : $RMT \times KMAX$ (RMT est le rayon minimum des sphères muffin-tin et $KMAX$ le vecteur d'onde de coupure dans l'espace réciproque).
- L'échantillonnage dans la zone de Brillouin donné par le nombre de points K . Dans la littérature, le teste de convergence est réalisée par l'étude de l'énergie total en fonction des deux paramètres à ajuster. Cependant beaucoup de travaux scientifiques [02] montrent que les propriétés physiques dépendent de l'évolution de la variation de l'énergie en fonction des paramètres en question. Pour réaliser ceci, nous avons calculé dans un premier temps la différence d'énergie totale pour deux volumes différents (0% et 5%), en faisant varier $RMT \times KMAX$ de 5 à 9 avec un pas de 0.5 et tout ceci pour une valeur fixe de K points égale à 1000.

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

A partir de l'examen de ces courbes, nous pouvons retenir que les valeurs optimales pour le $RMT \times KMAX$ et le nombre K points sont égaux aux valeurs 8 et 5000 respectivement. Ce sont ces deux valeurs qui vont être utilisées dans nos calculs ultérieurement.

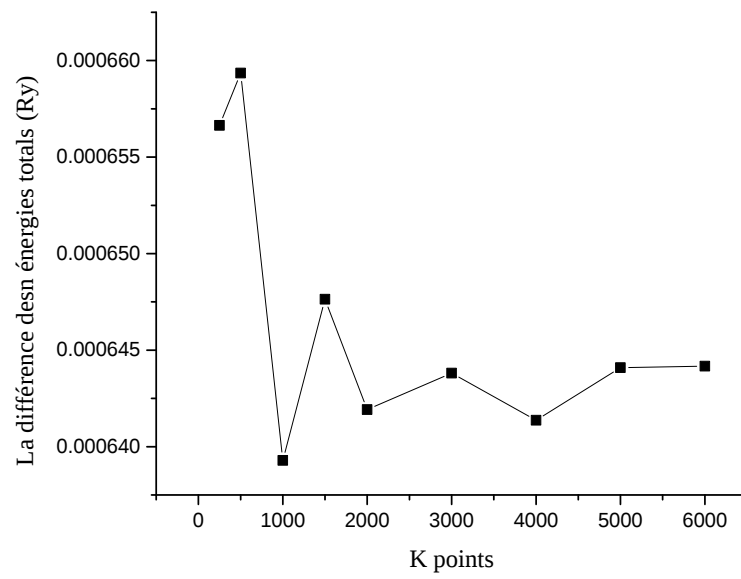


Figure (3.3) : Convergence de la différence d'énergie en fonction des nombres de point K.

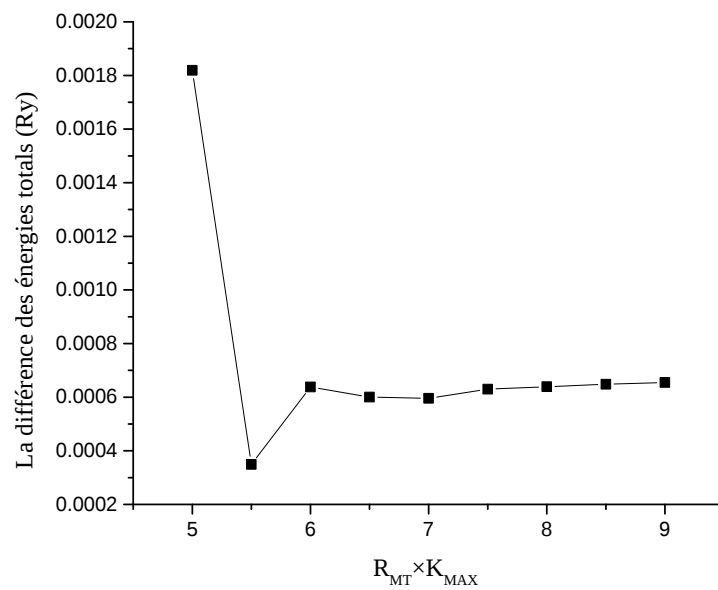


Figure (3.4) : Convergence de la différence d'énergie en fonction des $R_{MT} \times K_{MAX}$.

3.6 Etude des propriétés structurales

L'étude des propriétés structurales obéit à une procédure bien déterminée en commençant par l'initialisation. On crée dans un premier temps un fichier appelé case.struct, tel que case est le nom de ce fichier que nous avons choisi. Ce fichier contient toutes les informations concernant notre matériau KN, comme le paramètre du réseau, le groupe de symétrie, les positions atomiques ainsi que le rayon muffin-tin de chaque atome. Le code Wien2k fait appel aux sous programmes : NN, SGROUP, SYMMETRY, LSTART, KGEN, DSTART. Afin d'examiner les distances proches voisins, la symétrie, le chevauchement des atomes et finalement l'énergie de séparation entre les états du cœur et les états de valence [03]. Si l'étape d'initialisation est terminée sans que des erreurs soient constatées, alors on passe à l'étape d'optimisation de l'énergie en fonction du volume. L'optimisation est effectuée pour différents paramètres de réseaux « a » (différent de volume) au voisinage du paramètre initial (donné précédemment) afin de déterminer les propriétés d'équilibre à l'état fondamental. Cette démarche est réalisée dans les deux cas : ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) (**Figure 3.5**).

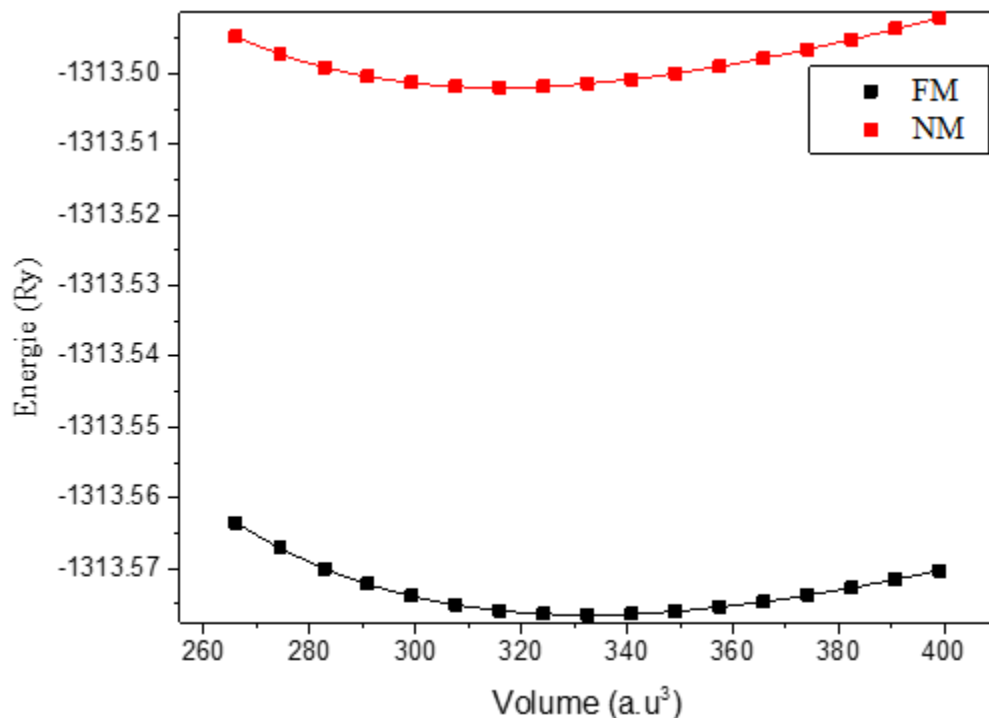


Figure (3.5): L'énergie totale en fonction du volume du KN pour la phase non magnétique et la phase ferromagnétique.

Les résultats obtenus sont ajustés par l'équation d'état empirique de Birch-Murnaghan [04],

cette équation est donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\}$$

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

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

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

B'_0 : la dérivée du module de compressibilité :

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

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

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

KN	Ferromagnétique	Non magnétique
a_0 (Å)	5.8189	5.7211
E_0 (Ry)	-1313.5766	-1313.5019
B_0 (GPa)	19.3250	19.9249
B'_0	4.4961	4.2400

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

L'examen des résultats exposés sur **les figures (3.5) et le tableau (3.1)** montrent que notre

matériau étudié KN est plus stable dans la phase ferromagnétique que dans la phase non magnétique. Donc on peut dire que le KN est un matériau ferromagnétique. Dans ce qui suit, nous allons poursuivre l'étude des propriétés électroniques et magnétiques seulement dans la phase ferromagnétique.

3.7 Propriétés Electroniques

L'étude structurale nous a fourni avec précision les paramètres structuraux de notre matériau. Nous allons donc utiliser ces paramètres pour étudier les propriétés électroniques. Ceux-ci donnent une connaissance des propriétés physico-chimiques du matériau, telle que la nature des liaisons chimiques qui se forment entre les différents éléments en question d'une part et d'autre part maîtriser les mécanismes présents dans le transport électronique ainsi que le transfert de charge. Nous allons diviser cette partie en deux : la première partie est consacrée à l'étude de la structure de bande et la deuxième va être dédiée à la densité d'états électronique.

3.8 Structures de bande

D'une façon générale, les courbes de structure de bande représentent les énergies possibles d'un électron en fonction de son vecteur d'onde. Par conséquent, ces courbes sont une présentation dans l'espace réciproque. Généralement, on peut distinguer sur le spectre de ces courbes trois régions différentes, appelée bande de valence, bande de conduction ainsi que la bande qui les sépare et qu'on la nomme bande interdite ou gap. Sachant que notre composé est

plus stable dans la phase ferromagnétique, nous allons présenter des courbes l'une pour les spin-up et l'autre pour les spin-down.

Sur la **figure (3.6)** nous présentons les structures de bande d'énergies pour les spins up et down respectivement pour le composé KN dans la structure NaCl (rocksalt).

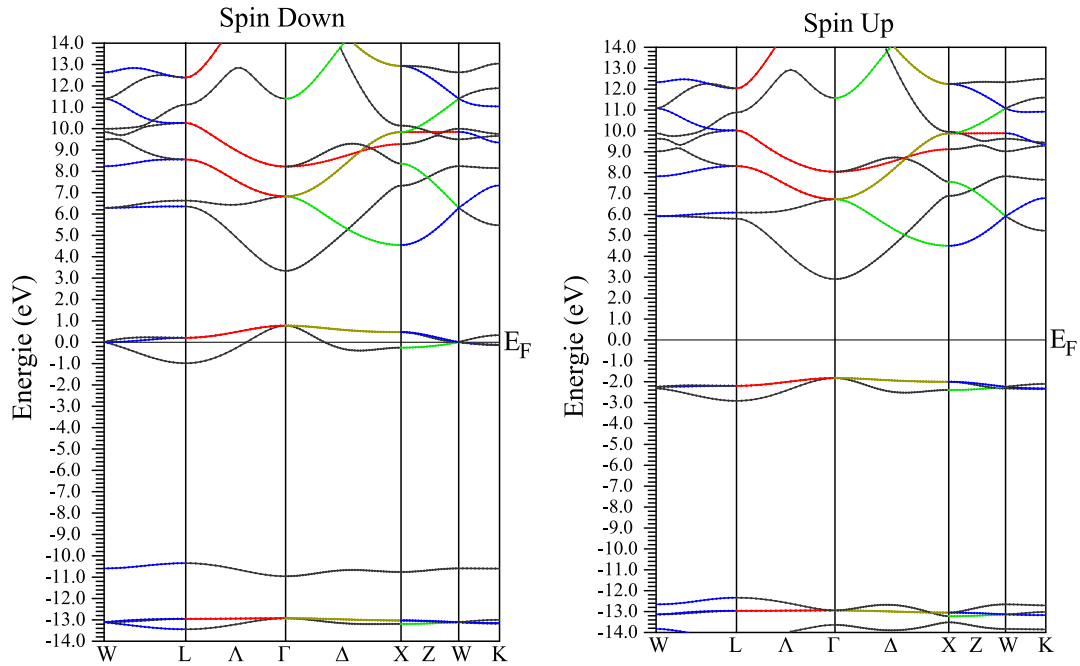


Figure (3.6) : structure de bande du KN. Les spin-down à gauche et spin-up à droite.

En examinant attentivement ces figures, nous remarquons que les porteurs spin-up présentent un comportement semi-conducteur à grand gap direct dans la direction de haute symétrie Γ estimé à 4.74 eV. Par contre, les porteurs spin-down présente un comportement métallique ce qui donne à notre matériau le comportement demi-métallique avec un gap demi-métallique égal à 1.83 eV. Regardons maintenant ce qui se passe sur le comportement de la densité d'états (DOS).

3.9 La densité d'états (DOS)

Dans ce paragraphe, nous exposons les courbes donnant la densité d'état totale (TDOS) ainsi que les densités d'états partielles (PDOS) relatives aux différents éléments constituant le composé, à savoir le potassium et l'azote. Cette dernière est employée pour caractériser les contributions des orbitales de chaque atome participant. Cette étude est illustrée, dans l'intervalle des énergies $[-15, 15]$ eV et elle est reportée sur **les figures (3.7), (3.8) et (3.9)**.

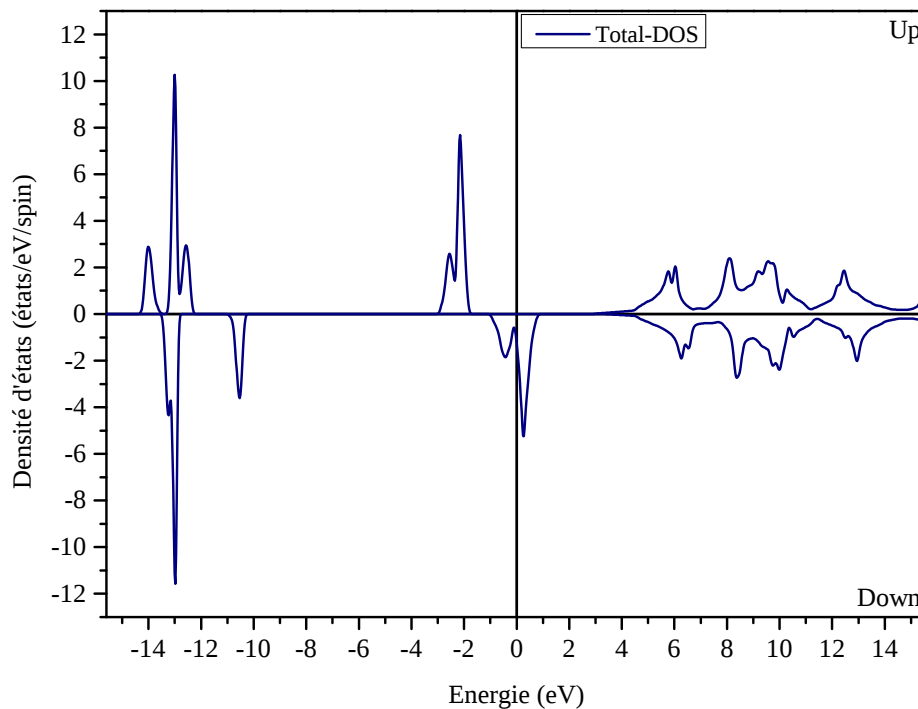


Figure (3.7) : Densité d'Etats Totales (TDOS) du KO.

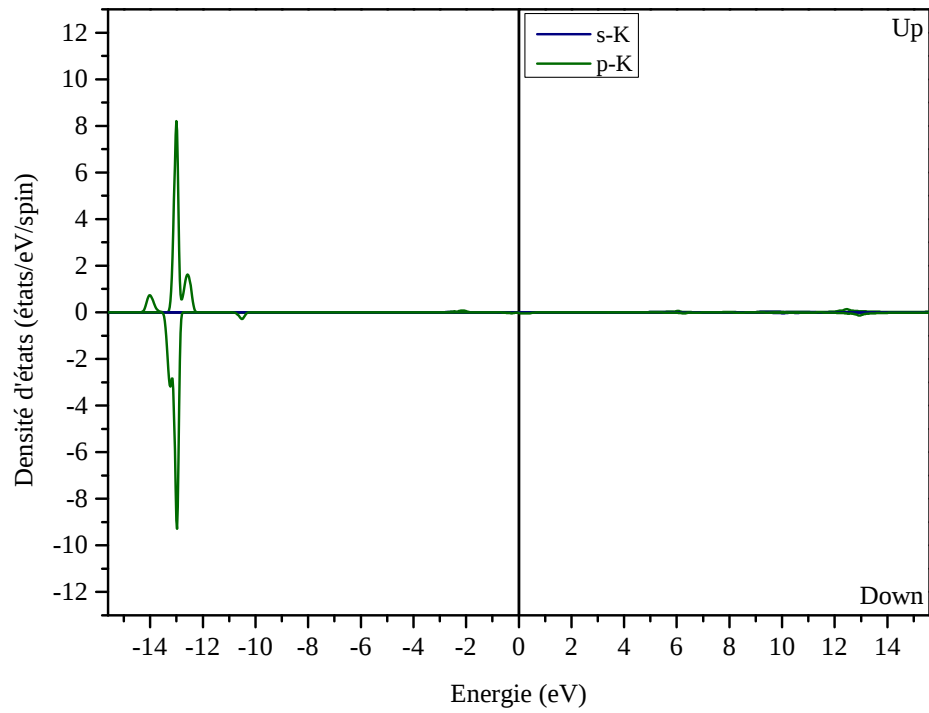


Figure (3.8) : Densité d'Etats Partielles (PDOS) des états s et p du potassium (K).

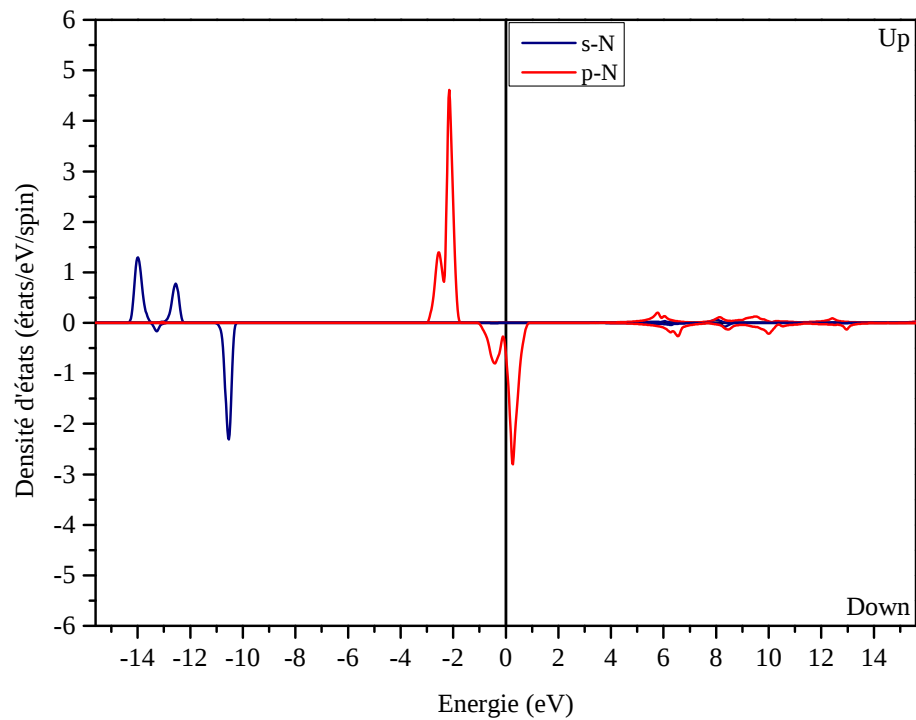


Figure (3.9) : la densité d'états partielles (PDOS) des états s et p de l'azote N.

En remarquant ces figures on peut voir encore une fois que le composé KN se comporte comme un matériau demi-métallique parce que les TDOS des spins-down présentent un caractère métallique alors que les spins-up présentent un caractère semi-conducteur, ce qui confirme bien nos prédictions antérieures.

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

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

Nous calculons la polarisation P et nous trouvons qu'elle est égale à 100% au niveau de Fermi, ce qui confirme bien le comportement demi métallique de notre matériau KN.

Par ailleurs, nous pouvons remarquer sur ces figures en particulier sur les courbes PDOS que les orbitales p de l'azote sont les principales responsables du comportement demi-métallique au voisinage du niveau de Fermi.

Par ailleurs, sur **la figure (3.7)** on remarque qu'au niveau de Fermi, se produit un décalage (asymétrie) entre les états de spin-up et les spin-down. Ce qui signifie une différence dans le nombre de ces derniers et justement c'est cette différence qui donne naissance au magnétisme. C'est ce que nous étudions dans le paragraphe suivant.

3.10 Propriétés magnétiques

Les calculs que nous avons réalisés avec le code Wien2k fournissent également les valeurs du moment magnétique total ainsi que les moments magnétiques partiels des atomes en question et celui de la région interstitielle afin de discuter les propriétés magnétiques. Les résultats obtenus (**tableau 3.2**) montrent que le moment magnétique total est un nombre entier, égal à $2 \mu_B$ (μ_B est le magnéton de Bohr). Pour le composé étudié (KN), l'atome N apporte la contribution principale au moment magnétique total.

Composé	Le moment magnétique (μ_B)			
	K	N	Interstitial	Total
KN	0,01914	1,34869	0,63217	2.00000

Tableau (3.2) : Les moments magnétiques calculés (en magnéton de Bohr μ_B) des composés KN.

3.11 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que la méthode FP-LAPW dans le cadre de la DFT et implémenté dans le code Wien2k est une méthode bien appropriée pour l'étude des propriétés opto-électronique du matériau KN.

En plus de la stabilité du matériau KN dans la structure RS et dans la phase ferromagnétique, notre composé possède le caractère demi-métallique avec une contribution conséquente de l'atome d'azote. Les valeurs du moment magnétique obtenues, qui s'ajoutent aux propriétés citées précédemment, montrent que le matériau KN est bien approprié pour la technologie de la spintronique.

3.11 Références Bibliographies:

- [01] Kittel C, “Introduction to Solid State Physics”, 7th Edition, (1986), ISBN: 0-471-11181-3.
- [02] 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.
- [03] 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.
- [04] F. Birch, “Finite Elastic Strain of Cubic Crystals”, Phys. Rev. 71 (1947) 809.

Conclusion

Générale

Conclusion générale

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

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