

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

**UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA**

**FACULTE DES SCIENCES**

**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**



# **MEMOIRE**

**Présenté en vue de l'obtention du diplôme de**

## **MASTER**

**Spécialité : PHYSIQUE**

**Option : Physique des Matériaux**

**Par**

**M. FARHAOUI Abdelkader**

**Sur le thème**

**Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du  
Composé binaire RbN**

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

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

**Année Universitaire 2018 - 2019**

# Dédicace

*Grâce à mon Dieu*

*Je dédie ce travail avec tous mes respect et un  
grand amour à :*

*Mon père et ma mère.*

*Mes frères et mes sœurs.*

*Toute la famille, chacun par son nom.*

*Tous mes amis et mes collègues.*

*Tous ceux que je connais sont proches ou  
lointains.*

*FARHAOUI Abdelkader*

# Remerciements

*A ALLAH, le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force, le courage et la patience d'accomplir ce modeste travail.*

*Je tiens à remercier mes encadrateurs **Dr. BOUTALEB Habib** et **Dr. AMARA Kadda** pour leurs conseils judicieux l'orientation la patience qui ont constitué un apport considérable sans lesquels ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port qu'ils trouvent dans ce travail un hommage vivant à ses hautes personnalités.*

*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 win2K de mes calculs.*

*Un chaleureux remerciement à **Dr. AKIL Zoheir** pour tous ses efforts au cours de la réalisation de ce travail notamment les graphes par logiciel origine ainsi que l'interprétation des résultats, sans oublier bien sûr **Dr. KADI Fatima** pour son aide sur les répétitions de l'exposer de soutenance.*

*Merci également à tous les professeurs du département de physique.*

*Enfin, je remercie toute personnes qui a participé de près ou de loin à l'exécution de ce travail.*

### Résumé

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé binaire RbN dans la structure (CsCl) par la méthode des ondes planes augmentées linéarisé avec potentiel complet (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le code de WIEN2K. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). Les propriétés étudiées montrent que RbN est un demi-métal ferromagnétique avec une polarisation de 100% au niveau de Fermi, et de moment magnétique total égale à 2  $\mu\text{B}$ . Ce composé est de bon candidat pour les applications spintroniques.

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



### **Abstract**

In this work we studied the structural, electronic and magnetic properties of the binary compound RbN in the (CsCl) structure. 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 RbN is a ferromagnetic half-metal with a polarization of 100% at Fermi level, and with a total magnetic moment of 2  $\mu_B$ . This compound is a good candidate for spintronics applications.

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

# Table des matières

---

## Table des matières

Dédicace.....	02
Remercîments.....	03
Résumé .....	04
Abstract.....	05
Listes des abréviations .....	10
Liste des figures .....	11
Liste des tableaux .....	13
Introduction Générale .....	15

## Chapitre I. Magnétisme

I.1. Introduction.....	18
I.2. Magnétisme.....	18
I.3. Les différentes formes du magnétisme .....	21
I.3. A. Le Diamagnétisme .....	21
I.3. B. Le Paramagnétisme .....	21
I.3. C. Le Ferromagnétisme .....	22
I.3. D. L'antiferromagnétisme.....	23
I.3. E. Le ferrimagnétisme .....	23
I.4. La température de Curie .....	24
I.5. Le cycle d'hystérésis .....	25
I.6. La coercivité.....	25

# Table des matières

---

I.7. Matériaux magnétiques doux .....	26
I.8. Matériaux magnétiques durs .....	26
I.9. Les demi-métaux .....	26
I.9.1 Définition d'un demi-métal.....	26
I.9.2 Quelques exemples de demi-métaux .....	27
I.10. L'électronique de spin ou spintronique .....	28
I.10.1. Définition .....	28
I.10.2. Les applications de la spintronique .....	28
I.10.2.a. La magnétorésistance géante (Giant Magneto-Resistance ou GMR) .....	28
I.10.2.b. Magnétorésistance Tunnel (TMR) .....	28
I.10.2.c. MRAM (Magnetic Random Acces Memory).....	29
I.11. Conclusion .....	29

## Chapitre II. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

II.1. Introduction .....	31
II.2. Équation de Schrödinger .....	32
II.3. Approximation de Born-Oppenheimer .....	33
II.4. Approximation de Hartree .....	33
II.5. Approximation de Hartree –Fock .....	34
II.6. La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) .....	36
II.6 1. Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964) .....	36
II.6. 1. a. Premier théorème .....	37
II.6. 1. b. Deuxième théorème .....	37

## Table des matières

---

II.6.2 Approche de Kohn-Sham .....	38
II.6.3 Résolution des équations de Kohn-Sham .....	39
II.6.4. Approximation du Gradient Généralisé (GGA) .....	40
II.7. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) .....	41
II.7.1. La méthode APW (Méthode des Ondes Planes Augmentées) .....	42
II.7.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Linearized Augmented Plane Waves ou LAPW) .....	44
II.7.3. La méthode APW+lo .....	44
II.7.4. Principe de la méthode FP-LAPW .....	45
II.8. Le code WIEN2k .....	46
II.9. Conclusion .....	49

## Chapitre III. Résultats & interprétations

III.1. Introduction .....	51
III.2. La structure CsCl .....	51
III.3. Description de la structure CsCl .....	51
III.3.a. L'assemblage anionique .....	51
III.3.b. Condition limite de stabilité de la structure CsCl .....	53
III.4. Simulation Numérique .....	54
III.5. Tests de convergence .....	54
III.6. Paramètres de calcul .....	56
III.7. Propriétés structurales .....	57
III.8. Propriétés électroniques .....	59

## Table des matières

---

III.8.a. Structures de bandes .....	59
III.8.b. La densité d'états (DOS) .....	60
III.9. Propriétés magnétiques .....	62
III.10. Conclusion.....	63
<b>Conclusion Générale .....</b>	<b>65</b>
<b>Références bibliographique .....</b>	<b>66</b>

### Liste des abréviations :

#### Abréviations fréquemment utilisées :

**APW:** Augmented Plane Waves.

**APW+lo:** Augmented Plane Waves + local orbitals.

**DFT:** Density Functional Theory.

**DMF:** Demi-Métal Ferromagnétique.

**DOS:** Density of States.

**DRAM:** Dynamic Random Access Memory

**EF:** Fermi level.

**FM:** Ferromagnetic.

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

**FP-LAPW:** Full Potential Linearized Augmented Plane Waves.

**GGA:** Generalized Gradient Approximation.

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

**GMR:** Giant Magneto Résistance.

**HF:** Hartree-Fock.

**HK:** Hohenberg-Kohn.

**HMF:** Half-Metal Ferromagnetic.

**KS:** Kohn-Sham.

**LAPW:** Linearized Augmented Plane Waves.

**MRAM:** Magnetic Random Acces Memory.

**TMR :** Magnétorésistance Tunnel.

# Liste des figures

## Liste des figures :

### Chapitre I. Magnétisme

<b>Figure I.1 :</b> Le moment magnétique associé avec un électron en et un électron en rotation.....	19
<b>Figure I.2 :</b> Classification périodique des éléments, les orbitales d des éléments de transition sont à l'origine des propriétés magnétiques et électriques et optiques de ces éléments et de leurs composés .....	22
<b>Figure I.3 :</b> Représentation des dipôles magnétiques dans un cristal paramagnétique, ferromagnétique, antiferromagnétique et ferrimagnétique .....	23
<b>Figure I.4 :</b> Courbe d'hystérésis typique de l'aimantation M en fonction du champ magnétique H avec la définition des principales grandeurs la caractérisant : saturation rémanente ( $M_r$ ) et le champ coercitif ( $H_c$ ).....	25
<b>Figure I.5 :</b> 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 demi métallique (C).....	27

### Chapitre II. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

<b>Figure II.1 :</b> Schéma itératif de la procédure auto cohérente destine à résoudre les équations de Kohn-Sham.....	40
<b>Figure II.2 :</b> Représentation du potentiel 'Muffin-Tin' .....	42
<b>Figure II.3 :</b> Schéma du code WIEN2k.....	48

### Chapitre III. Résultats & interprétations

<b>Figure III.1 :</b> La structure Cristalline de chlorure de césium (CsCl) .....	52
<b>Figure III.2 :</b> Cristal de chlorure de césium : coupes selon plusieurs plans .....	52
<b>Figure III.3 :</b> Cristal de chlorure de césium .....	53
<b>Figure III.4 :</b> convergence de $\Delta E$ en fonction des $R_{MT} \times K_{max}$ .....	55
<b>Figure III.5 :</b> Convergence de $\Delta E$ en fonction des nombres de point K .....	55
<b>Figure III.6 :</b> structure cristalline du RbN .....	56
<b>Figure III.7 :</b> L'énergie totale en fonction du volume du RbN pour la phase non magnétique et la phase ferromagnétique .....	57

## Liste des figures

---

<b>Figure III.8 :</b> Structure de bandes des spins up et des spins down du RbN .....	60
<b>Figure III.9 :</b> La densité d'état totale (TDOS) du RbN.....	61
<b>Figure III.10 :</b> La densité d'états partiels (PDOS) du Rb .....	61
<b>Figure III.11 :</b> La densité d'états partiels (PDOS) de N .....	62



### Liste des tableaux :

#### Chapitre I. Magnétisme

**Tableau I. 1 :** Représentation des éléments et alliages ferromagnétiques avec leurs températures de Curie .....24

**Tableau I.2 :** quelques exemples de demi-métaux avec leur structure, leur polarisation en spin mesurée, leur aimantation à saturation et leur température de Curie .....27

#### Chapitre III. Résultats & interprétations

**Tableau III.1 :** Paramètre du réseau  $a_0$ , l'énergie totale minimale  $E_0$  et module de compressibilité  $B_0$  sa dérivée  $B'_0$  .....58

**Tableau III.2 :** Le moment magnétique total et partiels de composé RbN .....63

# **Introduction**

## **Générale**

## Introduction générale

Jusqu'à la fin du siècle précédent, les dispositifs électroniques étaient basés seulement sur l'électronique usuelle. L'utilisation du spin de l'électron a permis de découvrir une nouvelle technologie appelée la spintronique. Cette dernière est utilisée pour le stockage de l'information et la création de composants à courant de spin non dissipatif donc des dispositifs caractérisés par une faible consommation.

Parmi les difficultés inhérentes à cette découverte c'est la recherche de matériaux qui sont porteurs de cette technologie. C'est-à-dire des matériaux qui sont magnétiques et qu'on peut utiliser en électronique. Ceci ouvre directement la voie aux matériaux semi-conducteurs et aux métaux. Parmi les matériaux utilisés au début de cette technologie, on trouve les semi-conducteurs II-VI et III-V dilués (DMS) [01] et beaucoup plus les matériaux demi-métalliques ferromagnétiques (HMF pour Half Metallic Ferromagnetic). Ces matériaux sont caractérisés par un double comportement selon les deux types spins up ou down (c'est à-dire un comportement métallique dans un sens de spin et semi-conducteur ou isolant pour l'autre sens de spin).

Les études initiales sur les HMF ont été effectuées sur les demi-Heusler NiMnSb et PtMnSb [02]. Ensuite sur les oxydes de métaux de transition [02,03], les pnictides [04,05], les chalcogénures [06,07], les pérovskites [04]. Ces HMF comportent le plus souvent un métal de transition où le magnétisme était dû à l'implication des orbitales « d » partiellement remplies. Quelques années plus tard, une nouvelle classe de matériaux possédant les caractéristiques HMF a vu le jour [08, 09,10]. Cette nouvelle classe de matériaux utilise, au lieu d'un métal de transition, des éléments non transitionnels des colonnes IA, IIA, IVA, VA ou VIA et qui ne possèdent nullement les orbitales « d ». En fait le magnétisme semble exister à cause du couplage des orbitales p et s des éléments présents dans le composé en question et pour lesquels l'énergie de Hund est proche de celle des atomes de métaux de transition.

Dans ce cadre, nous nous sommes proposé d'étudier le matériau binaire RbN 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.

A travers ce qui suit, nous rappelons dans le premier chapitre les principes de base du magnétisme et de la spintronique. Puis dans le second chapitre, nous exposons la

## Introduction Générale

---

théorie de la DFT suivi par une description détaillée du code Wien2k. Et en fin dans le troisième chapitre nous résumons les principaux résultats de notre étude ainsi que les différentes interprétations et nous terminons ce travail par nos conclusions et nos perspectives.

**Chapitre I :**  
**Magnétisme**

### **I.1. Introduction :**

Le magnétisme représente un ensemble de phénomènes physiques dans lesquels les objets exercent des forces attractives ou répulsives sur d'autres matériaux. Les courants électriques et les moments magnétiques des particules élémentaires fondamentales sont à l'origine du champ magnétique qui engendre ces forces. Tous les matériaux sont influencés, de manière plus ou moins complexe, par la présence d'un champ magnétique, et l'état magnétique d'un matériau dépend de sa température (et d'autres variables telles que la pression et le champ magnétique extérieur) de sorte qu'un matériau peut présenter différentes formes de magnétisme selon sa température. Mais de façon générale, nous considérons que la source principale de force magnétique est le mouvement de particules chargées électriquement. Les électrons dans les atomes ont un mouvement planétaire lorsqu'ils tournent autour du noyau, ceci contribue au comportement magnétique du matériau. Ainsi, chaque matériau peut répondre au champ magnétique. Cependant, la réaction du matériau dépend fortement de sa composition atomique et détermine si le matériau sera fortement magnétique ou faible. Il existe de nombreuses façons d'attirer des matériaux, toutes sortes de magnétismes. Ainsi, les trois types de base du magnétisme sont : le diamagnétisme, le paramagnétisme et le ferromagnétisme. Par ailleurs, on peut dire que les propriétés magnétiques des matériaux jouent un rôle important dans les machines et les appareils électriques comme les moteurs, les transformateurs 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 chapitre, nous allons débiter par des notions sur le magnétisme, son origine et ces différentes formes. Ensuite, nous parlerons des différentes formes du magnétisme puis nous introduisons la définition des demi-métaux et nous finirons ce chapitre par des notions sur la spintronique et ses applications.

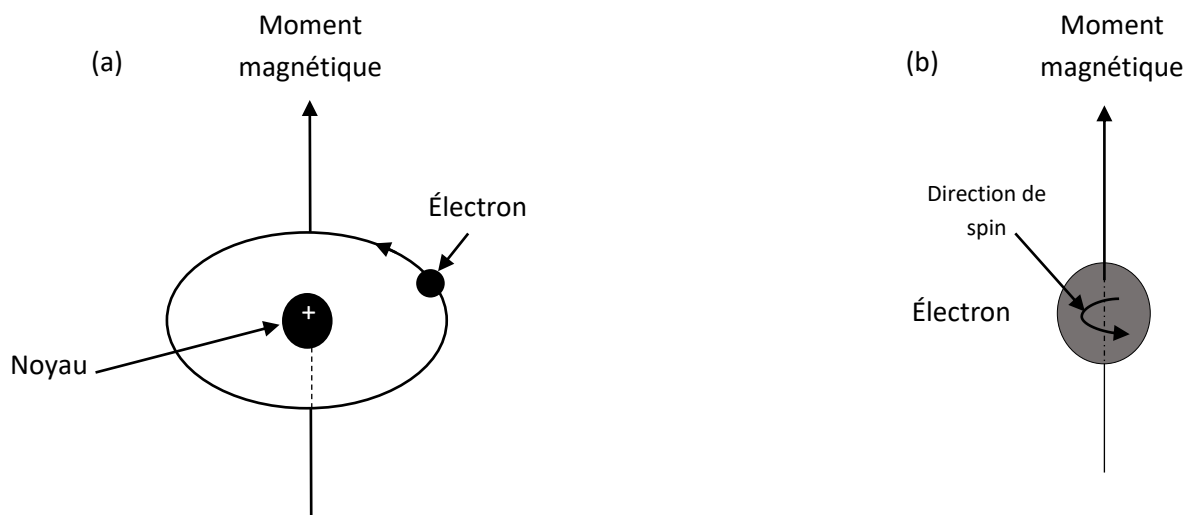
### **I.2. Magnétisme :**

Le terme "magnétisme" désigne tous les phénomènes qui se produisent dans le cœur et autour des matériaux magnétiques, qu'il s'agisse d'un magnétisme naturel ou bien d'une zone à induction (électrique ou magnétique). De nombreuses applications du magnétisme, de l'informatique à la médecine, en passant par la physique des particules, remontent à l'Antiquité, mais ce phénomène n'a été étudié avec intérêt qu'à partir du XVIII<sup>e</sup> siècle. Charles Augustine de Coulomb prouve que les forces qui s'exercent entre deux charges magnétiques sont inversement proportionnelles au carré de la distance qui

les sépare. Il est aujourd'hui reconnu que le magnétisme est un phénomène quantique dont les effets sont observés à l'échelle de l'œil. Au niveau de l'atome, chaque électron a un petit moment magnétique. Bien sûr, les électrons de moments magnétiques en conflit tendent à s'assembler par paires. À l'échelle microscopique, l'aimant est nul. Cependant, si les électrons eux-mêmes se retrouvent sans partenaires, leurs moments magnétiques augmentent. Ils produisent alors une aimantation universelle de la matière. Les métaux de transition (fer, nickel, etc.) et les terres rares sont les seuls éléments porteurs de ce moment magnétique, et on peut dire que la rotation de l'électron sur son orbite génère un moment magnétique perpendiculaire à l'orbite, L'intensité de ce moment magnétique est mesurée par le nombre quantique magnétique  $m_l$  [11]. De même, la rotation (spin) de l'électron sur lui-même engendre également un moment magnétique qui est quantifié par le nombre magnétique de spin  $m_s$  et qui peut prendre deux valeurs ( $+\frac{1}{2}$  et  $-\frac{1}{2}$ ), (Figure I.1).

Tel que :

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



**Figure I.1 :** Le moment magnétique associé : a) avec un électron en orbite

b) un électron en rotation

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  $\vec{H}$

$$\vec{B} = \mu \cdot \vec{H} \quad (\text{I.1})$$

Où  $\mu$  est une constante de proportionnalité appelée la perméabilité magnétique du matériau considéré.

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

$$\vec{B}_0 = \mu_0 \cdot \vec{H} \quad (\text{I.2})$$

Où :  $\mu_0$  est la perméabilité magnétique du vide.

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

$$\vec{M} = \chi_r \cdot \vec{H} \quad (\text{I.3})$$

Où :  $\chi_r$  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 :

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot \vec{H} (1 + \chi_r) \quad (\text{I.4})$$

D'où la relation :

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi_r) \quad (\text{I.5})$$

On définit la perméabilité magnétique relative :

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (\text{I.6})$$

Donc :

$$\mu_r = 1 + \chi_r \quad (\text{I.7})$$



Ainsi, on peut distinguer les phases suivantes :

$\mu_r \leq 1$  (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.

### I.3. Les différentes formes du magnétisme :

Comme on vient de le voir rapidement dans le paragraphe précédent, il existe plusieurs formes de magnétisme. En fonction de la valeur de  $\chi_r$ , on peut dire qu'il existe cinq formes magnétiques différentes [12,13]:

#### I.3. A. Le Diamagnétisme

Dans ce cas, on peut dire que les matériaux magnétiques sont des substances qui n'ont pas de moments magnétiques en l'absence d'un champ magnétique appliqué. Lorsqu'on applique un champ magnétique extérieur, ces matériaux acquièrent une polarisation magnétique dans la direction opposée à celle du champ appliqué.

Une autre explication suppose que l'origine de ce phénomène provient de la distorsion des orbites atomiques et elle peut être décrite par l'application de la loi de Lenz. Par conséquent, un tel matériau est caractérisé par une susceptibilité magnétique négative [14].

#### I.3. B. Le Paramagnétisme

Dans les solides paramagnétiques et en absence d'un champ magnétique externe, les atomes possèdent des moments magnétiques permanents, orientés aléatoirement et donnant une aimantation nulle, qui est le moment magnétique par unité de volume. Lorsqu'on applique un champ magnétique externe, les moments s'orienteront suivant ce champ et il en résulte une aimantation non nulle, et donc une susceptibilité positive. Ce phénomène se rencontre dans les atomes, les molécules et les défauts cristallins possédant un nombre impair d'électrons, les atomes et les ions avec une couche interne incomplète : l'aluminium, le manganèse et le tungstène sont des exemples de matériaux paramagnétiques [15,16].

Le paramagnétisme est une propriété qui n'est pas intrinsèque à un matériau, mais c'est une réponse à l'application d'un champ magnétique. C'est un comportement qui

dépend de la température, par exemple la matière perd son aimantation permanente au-dessus d'une certaine température critique appelée la température de Curie. La susceptibilité magnétique  $\chi_r$  de ces matériaux est comprise entre  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$  et diminue avec la température  $T$  selon la loi de Curie :

$$\chi_r = \frac{C}{T} \quad (\text{I.8})$$

$C$  : est une constante parfois appelée constante de Curie.

### I.3. C. Le Ferromagnétisme :

Dans ce type de matériau, tous les moments magnétiques sont orientés parallèlement. Il existe alors une aimantation spontanée même en l'absence d'un champ magnétique appliqué. La plupart des solides ferromagnétiques sont des métaux tels que les métaux de transition (Co, Fe, Ni) et leurs alliages. Les éléments de transition sont les éléments de la classification périodique qui possèdent des orbitales d partiellement occupées par des électrons (figure I.2). Le premier corps ferromagnétique connu est la magnétite (roche qui a la propriété d'attirer les métaux) [17,18].

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18																	
s Elements										p Elements							
H										He							
Li	Be	d Elements : transition										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	f Elements														
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
44,956	47,867	50,942	51,996	54,938	55,845	58,933	58,693	63,546	65,39								
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn								
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30								
88,906	91,224	92,906	95,94	98,906	101,07	102,91	106,42	107,87	112,41								
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd								
39	40	41	42	43	44	45	46	47	48								
138,91	178,49	180,95	183,84	186,21	190,23	192,22	195,08	196,97	200,59								
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg								
57	72	73	74	75	76	77	78	79	80								

**Figure I.2 :** Classification périodique des éléments, les orbitales d des éléments de transition sont à l'origine des propriétés magnétiques, électriques et optiques de ces éléments et de leurs composés.

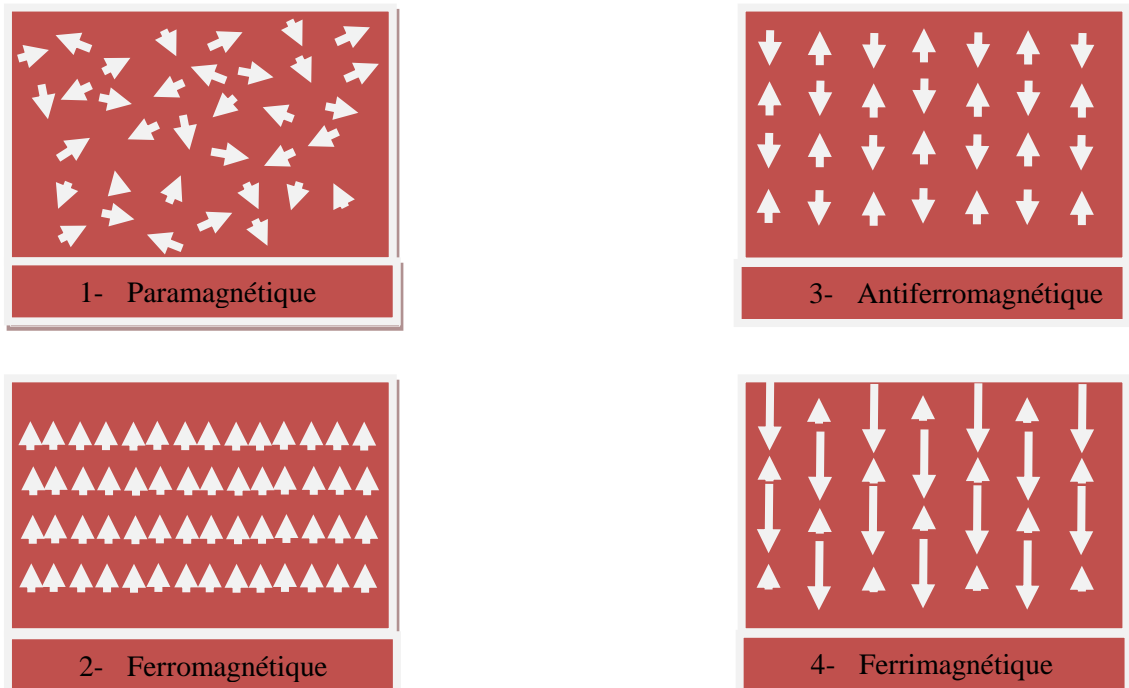
### I.3. D. L'antiferromagnétisme :

Grâce à ce que nous avons déjà étudié, il est possible de dire que dans les matériaux antiferromagnétiques, l'interaction d'échange est telle que ces matériaux se décomposent en deux sous-réseaux ferromagnétiques de sens opposé. La susceptibilité magnétique de ces matériaux est positive mais généralement plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques. De manière similaire aux ces derniers, pour des températures supérieures à une température critique, appelée température de Néel  $\theta_N$ , ces matériaux se comportent comme des paramagnétiques. Si le couplage des spins d'électrons aboutit à un alignement antiparallèle, les spins s'annuleront et aucun moment magnétique se produira. C'est ce qu'on appelle l'antiferromagnétisme [19].

### I.3. E. Le ferrimagnétisme :

Nous remarquons que les moments magnétiques des atomes ne sont égaux et ils sont alignés de manière antiparallèle, donc le moment magnétique total dans un sens est supérieur à celui de l'autre sens, alors le moment magnétique total du matériau n'est pas nul. La susceptibilité magnétique reste élevée jusqu'à la température de Néel  $\theta_N$  [20].

Pour chaque cas que nous avons vus précédemment, il y a une représentation des directions des dipôles, ce que nous allons donner dans la figure ci-dessous :



**Figure I. 3 :** Représentation des dipôles magnétiques dans un cristal paramagnétique, ferromagnétique, antiferromagnétique et ferrimagnétique.

### I.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, à cause, 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, appelé les 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 démagnétiser l'aimant.

Dans le tableau ci-dessous, on donne la température de Curie de quelques éléments et quelques alliages ferromagnétiques :

Matériau	Température de Curie
Fe	770°C
Co	1115°C
Ni	354°C
Gd	19°C
AlNiCo	850°C
Ferriet	450°C
Sm Kobalt	750-825°C
Nd-Fe-B	310-340°C

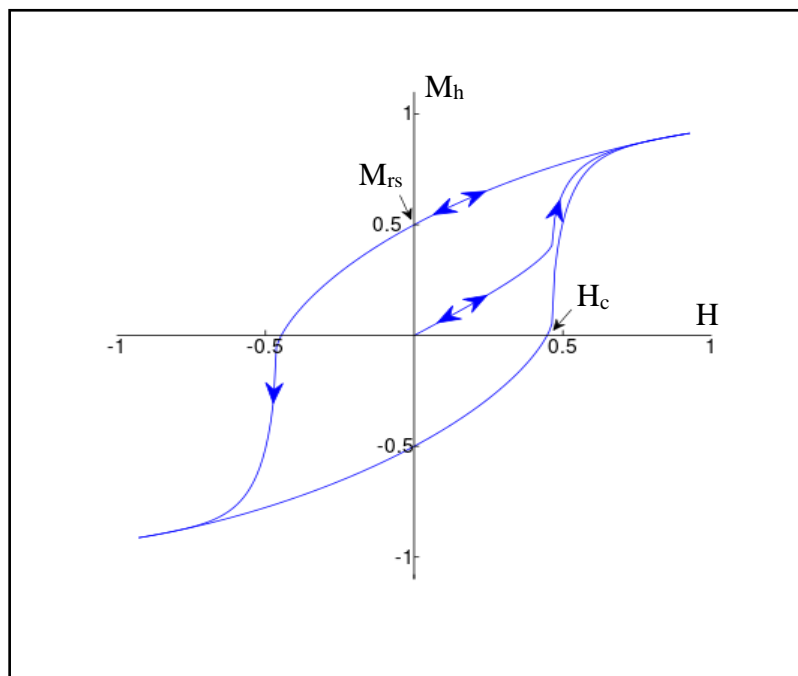
**Tableau I. 1 :** Représentation des éléments et alliages ferromagnétiques avec leurs températures de Curie.

### I.5. Le cycle d'hystérésis :

L'aimantation du matériau ferromagnétique en fonction du champ magnétique extérieur appliqué présente un cycle d'hystérésis (figure I.5). L'hystérésis est le cœur du comportement ferromagnétique. Toutes les applications de moteurs électriques, de transformateurs, de l'enregistrement magnétique reposent massivement sur l'aspect particulier de l'hystérésis. En plus de ça, selon la forme du cycle d'hystérésis, il existe deux types de matériaux ferromagnétiques, matériaux doux (soft matériels) caractérisés par un cycle d'hystérésis étroit donc un faible champ coercitif, et matériaux durs (hard matériels) dont le cycle d'hystérésis est étendu et le champ coercitif grand.

### I.6. La coercivité :

Le champ coercitif  $H_c$  est défini comme le champ magnétique nécessaire pour annuler l'aimantation (figure I.4), ou en d'autres termes, c'est le champ qui réduit l'aimantation de la rémanence vers zéro. La coercivité est une propriété extrinsèque. Elle est fortement influencée par les propriétés microstructurales de la couche telles que la taille et la forme des grains, la composition et la texture. Ces propriétés sont directement liées aux conditions de préparation.



**Figure I. 4 :** Courbe d'hystérésis typique de l'aimantation  $M$  en fonction du champ magnétique  $H$  avec la définition des principales grandeurs la caractérisant : saturation rémanente ( $M_{rs}$ ) et le champ coercitif ( $H_c$ ).

### **I.7. 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. 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. En plus de la coercivité faible, la perméabilité et la saturation sont faibles pour les matériaux ferromagnétiques doux. Les ferromagnétiques doux sont utilisés dans les transformateurs, électro-aimant, moteurs et les circuits de commutation ... etc.

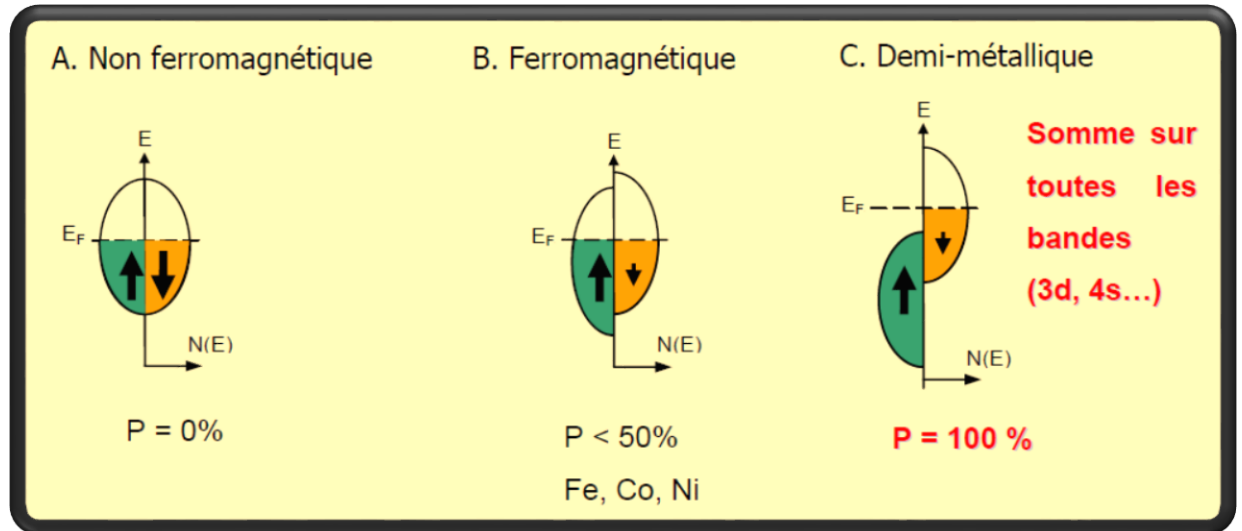
### **I.8. Matériaux magnétiques durs :**

Ce type des matériaux ferromagnétiques possèdent une aimantation naturelle présente en absence de champ magnétique extérieur, ainsi qu'un champ coercitif et une rémanence élevée. Comme pour les autres matériaux ferromagnétiques, les ferromagnétiques durs ont la particularité de s'aimanter fortement en présence d'un champ magnétique extérieur. En termes de comportement d'hystérésis, un matériau magnétique dur a une densité de flux de saturation élevé, ainsi qu'une faible perméabilité initiale et des pertes d'énergie d'hystérésis élevées. Les ferromagnétiques durs sont utilisés dans les supports d'enregistrement, moteurs de petite taille, mini-pompes, etc.

### **I.9. Les demi-métaux :**

#### **I.9.1 Définition d'un demi-métal :**

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 [21]. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % au niveau de Fermi puisque ne contribuent à la conduction que soit des électrons de spin « up » soit des électrons de spin « down » (Figure I.5).



**Figure I. 5** : 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 demi métallique (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 [22,23].

## I.9.2 Quelques exemples de demi-métaux :

Structure	Matériau	P à 5 K	$M_S$ ( $\mu_B$ /u.f.)	$T_C$ (K)	Références pour la polarisation
Rutile $AO_2$	$CrO_2$	96%	2	390	(Ji, Strijkers et al. 2001)
Spinelle $AB_2O_4$	$Fe_3O_4$	*	4	840	(Hu et Suzuki 2002)
Heuslers $A_2MnB$	$Co_2MnSi$	89%	5	985	(Sakuraba, Nakata et al. 2005)
Demi-Heuslers $AMnB$	$NiMnSb$	*	4	730	(Soulén, Byers et al. 1998)
Manganites $ABMnO_3$	$La_{1-x}Sr_xMnO_3$	95%		340	(Bowen, Bibes et al. 2003)
SC magnétiques dilués	$(Ga,Mn)As$	85%		110	(Braden, Parker et al. 2003)
Double pérovskite	$Sr_2FeMoO_6$	85%	4	415	(Bibes, Bouzehouane et al. 2003)

**Tableau I.2** : quelques exemples de demi-métaux avec leur structure, leur polarisation en spin mesurée, leur aimantation à saturation et leur température de Curie.

### **I.10. L'électronique de spin ou spintronique :**

#### **I.10.1. Définition :**

L'électronique de spin est née en 1988, année de découverte de la magnétorésistance géante par les équipes d'Albert Fert [24,25] en France et Peter Grunberg [26] en Allemagne, et pour laquelle le prix Nobel de physique 2007 leur a été attribué. Il est important de revenir sur cette découverte qui a été la première utilisation de la polarisation en spin des électrons dans le cadre de l'électronique, c'est-à-dire du transport de charge. 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 des années.

#### **I.10.2. Les applications de la spintronique :**

##### **I.10.2.a. La magnétorésistance géante (Giant Magneto-Resistance ou GMR) :**

La magnétorésistance géante (GMR) est un phénomène apparait dans les systèmes des couches ultra minces de fer séparées par un métal non ferromagnétique. Ce phénomène est un changement significatif de la résistance électrique basé sur la dépendance de la dispersion électronique dans la direction de spin [27].

Cette découverte a entraîné un bouleversement technologique majeur dans le secteur de la microinformatique. Le développement de nouvelles architectures de têtes de lecture de disque dur basées sur ce principe ont permis d'accroître la densité des disques durs des ordinateurs dont les capacités ont augmenté de manière immense passant de quelques Gigaoctets au début des années 1990 aux capacités actuelles pouvant atteindre le Téraoctet. D'autres applications ont également vu le jour.

##### **I.10.2.b. Magnétorésistance Tunnel (TMR) :**

La TMR peut être observé dans les systèmes Ferro/Isolant/Ferro. Elle se manifeste comme une variation de résistance électrique, d'un courant traversant l'isolant par effet tunnel, en fonction de la configuration de matériaux ferromagnétiques. La conduction purement quantique entre les deux matériaux ferromagnétiques implique que la TMR est liée à la différence d'états disponibles pour les spins up et pour les spins down, de part et d'autre de la barrière [28].



### **I.10.2.c. MRAM (Magnetic Random Acces Memory):**

Le MRAM (mémoire aléatoire des appels) c'est une application de la magnétorésistance géante et la magnétorésistance tunnel. Elle est devenue de plus en plus intéressante. En fait, le MRAM est pour remplacer la mémoire vive dynamique (DRAM) dans la mémoire RAM des ordinateurs actuels avec des temps d'accès beaucoup plus courts. Contrairement aux DRAM, les informations ne sont plus stockées dans les MRAM sous la forme de charges électriques mais sous la forme de moments magnétiques grâce à la technologie de cintrage des tunnels magnétiques [29]. Ce type de mémoire n'exige pas que les données soient continuellement mises à jour, donc consommer beaucoup moins d'énergie que dans les mémoires DRAM actuelles.

### **I.11. Conclusion :**

Dans cette étude, nous avons rappelé quelques notions de base sur le magnétisme tel que son origine et ses différentes formes originales. Nous avons également montré l'influence de la température sur le magnétisme notamment la température caractéristique de Curie. D'un point de vue pratique, nous avons vu que le magnétisme se trouve à l'origine de différents comportements, en particulier les matériaux demi-métalliques. Nous avons mis en évidence le lien entre ce comportement et la technologie de la spintronique.

## Chapitre II :

# Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

### II.1. Introduction :

En physique du solide, les propriétés optoélectroniques (électroniques, vibrationnelles, thermiques, optiques, etc.) d'un matériau peuvent être déterminées en résolvant l'équation de Schrödinger d'un système de  $N$  particules (corps) en interaction modélisant le matériau étudié. Cependant la résolution de l'équation de Schrödinger pour un tel système n'est possible qu'après avoir recours à quelques approximations fondamentales de mécanique quantique. Parmi ces approximations on trouve en premier l'approximation de Born-Oppenheimer qui permet de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux et ceci à cause du rapport de masse très grand entre l'électron et le noyau. La deuxième approximation est celle de Hartree puis celle de Hartree-Fock et qui considère que les électrons sont indépendants. Malheureusement, ces approximations peuvent être appliquées à des systèmes ne comportant qu'un nombre d'électron vraiment petit comme des atomes hydrogénoïdes mais pas pour des systèmes comportant un grand nombre de particules. C'est pour cette raison que de nouvelles théories se sont introduites par la suite pour prendre au sérieux ce problème de  $N$  corps. Parmi ces théories, on trouve la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. (DFT). Elle est basée sur deux aspects importants : le premier c'est l'utilisation de la densité électronique au lieu de la fonction d'onde, d'où une diminution drastique dans le nombre de variables du système à  $N$  particules. Le deuxième aspect 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). Ces potentiels d'échange-corrélation peuvent être décrits par différentes approches. Parmi eux, on peut trouver l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation, LDA) et celle du Gradient Généralisé (Generalized Gradient Approximation, GGA) et qui sont les plus utilisées en physique du solide. Dans ce qui suit, nous allons débiter ce chapitre par un rappel sur l'équation de Schrödinger qui permet de décrire le mouvement d'un système de  $N$  particules dans un potentiel  $V$ , puis nous décrivons les approximations Born-Oppenheimer puis celle de Hartree et Hartree-Fock. Ensuite, nous entamons la théorie de la DFT suivi par une description de la méthode FP-LAPW qui permet de mettre en pratique la DFT et nous terminons ce chapitre par une brève description du code Wien2k associé à cette méthode.

### II.2. Équation de Schrödinger :

Les solides sont constitués d'un arrangement périodique de molécules ou d'atomes : Ces derniers comportent les noyaux lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le calcul des propriétés électromagnétiques de ce solide repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger pour cet arrangement de particules (atomes):

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

Où : H est l'opérateur Hamiltonien du système (le solide),  $\psi$  sa fonction d'onde et E l'énergie propre du système. Pour un système constitué de N noyaux et de n électrons, l'Hamiltonien H est donné par :

$$\widehat{H}_t = \widehat{T}_e + \widehat{T}_N + \widehat{V}_{e-e} + \widehat{V}_{N-N} + \widehat{V}_{e-N} \quad (\text{II. 2})$$

Tel que :

$$\widehat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_i^2 : \text{est l'opérateur de l'énergie cinétique des électrons.} \quad (\text{II. 3})$$

$$\widehat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \vec{\nabla}_I^2 : \text{est l'opérateur de l'énergie cinétique des noyaux.} \quad (\text{II. 4})$$

$$\widehat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{est l'opérateur de l'énergie potentielle de répulsion entre deux électrons (é-é).} \quad (\text{II. 5})$$

$$\widehat{V}_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} : \text{est l'opérateur de l'énergie potentielle de répulsion entre deux noyaux (N-N).} \quad (\text{II. 6})$$

$$\widehat{V}_{e-N} = - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} : \text{est l'opérateur de l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons (N-é).} \quad (\text{II. 7})$$

$r_i, r_j$  : définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

$R_I, R_J$  : définissent les positions des noyaux (I) et (J), respectivement.

$Z_I, Z_J$  : sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (l), respectivement.

Nous remarquons que pour un tel système l'équation de Schrödinger est une équation différentielle du second d'ordre avec un potentiel complexe et qui est connu sous le nom de problème à N corps. Ceci rend impossible sa résolution sauf pour l'atome d'Hydrogène ou des atomes hydrogénoïdes. Par conséquent, des approximations sont nécessaires pour simplifier la forme du potentiel et permettre ainsi sa résolution. Dans le paragraphe suivant nous allons commencer par la première approximation, à savoir l'approximation de Born-Oppenheimer.

### II.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

Cette approximation suppose que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons. Le noyau est constitué des protons et des neutrons, en plus la masse du proton est 1836 supérieures à celle de l'électron. Born et Oppenheimer [30] néglige le mouvement des noyaux à celui des électrons, et on ne prend en compte que ceux des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. Dans le cadre de cette approximation, l'énergie cinétique  $T_N$  des noyaux devient nulle et l'énergie potentielle noyaux-noyaux  $V_{N-N}$  n'est qu'une constante. Ainsi, l'Hamiltonien total est réduit à ce qu'on appelle l'Hamiltonien électronique donné par :

$$\widehat{H}_e = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{e-e} + \widehat{V}_{N-e} \quad (\text{II. 8})$$

La complexité du problème à N corps est réduite sous l'effet de cette approximation, mais elle demeure toujours insuffisante, d'où la nécessité d'autres simplification. C'est ce que nous allons voir avec l'approximation de Hartree.

### II.4. Approximation de Hartree :

Cette approximation [31] est basée sur la notion des électrons indépendants [Hartree (1928)]. C'est à-dire, le système à n électrons devient un ensemble d'électrons indépendants, sans corrélations et sans spin, chacun se déplaçant dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système. L'Hamiltonien peut alors être écrit comme une somme d'Hamiltoniens mono-électronique décrivant un seul électron, ainsi :

$$H = \sum H_i \quad (\text{II. 9})$$

$$\widehat{H}_{\text{eff}}^{(i)} = -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \widehat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}_i, \vec{R}) + \widehat{V}_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (\text{II. 10})$$

Où  $\hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}_1, \vec{R})$  représente l'interaction attractive entre l'électron de coordonnée  $\vec{r}_1$  et les noyaux de coordonnées  $\vec{R}$ .

Et  $\hat{V}_H(\vec{r}_1, \vec{r}_j) = \sum_j^n \int d\vec{r}_j \frac{|\Psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_j|}$  est le champ effectif de Hartree.

La fonction d'onde du système électronique entier, quant à elle, à la forme d'un produit de fonctions d'ondes mono-électroniques, soit

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_i \psi(r_i) \quad (\text{II. 11})$$

L'énergie totale  $E$  se compose de deux parties :

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

$$E^{(1)} = \sum_{i=1}^n E_{ii} \quad (\text{II. 12})$$

$$E_{ii} = \int \Psi_i^*(\vec{r}_1) \left( -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}_1, \vec{R}) \right) \Psi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (\text{II. 13})$$

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

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n J_{ij} \quad (\text{II.14})$$

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

$$J_{ij} = \iint \frac{|\Psi_i(\vec{r}_1)|^2 |\Psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_j|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_j \quad (\text{II. 15})$$

On note que dans cette approximation les électrons ne sont pas traités comme des fermions, c.à.d. ils sont considérés sans spin, par conséquent les solutions ne sont pas antisymétriques et ne vérifient pas le principe de Pauli, d'où l'approximation de Hartree-Fock qui va prendre en considération ce problème.

### II.5. Approximation de Hartree –Fock :

Le principe de cette approximation consiste à écrire la fonction d'onde multiélectronique  $\Psi$  sous la forme d'un déterminant de Slater composé de «  $n$  » fonctions d'onde mono électroniques  $\Psi_i$  [32]. Ainsi, La fonction d'onde totale s'écrit :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_n) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_n(\vec{r}_1) & \Psi_n(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_n) \end{bmatrix} \quad (\text{II. 16})$$

En introduisant cette fonction d'onde dans l'équation de Schrödinger, on obtient une nouvelle valeur de l'énergie qui est donnée par :

$$E_{\text{HF}} = \langle \Psi_{\text{HF}} | \hat{H} | \Psi_{\text{HF}} \rangle = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{II. 17})$$

$$\varepsilon_i = \int \Psi_i^*(\vec{r}) \left( -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) \right) \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.18})$$

Avec  $\varepsilon_i$  est l'énergie mono-électronique.

$K_{ij}$  S'appellent les intégrales d'échange :

$$K_{ij} = \int \int \frac{\Psi_i^*(\vec{r}_i) \Psi_j^*(\vec{r}_j) \Psi_j(\vec{r}_i) \Psi_i(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (\text{II. 19})$$

Nous avons les propriétés :

- ❖  $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$
- ❖  $J_{ij} = K_{ij}$

Fock [32] a employé le déterminant de Slater dans sa méthode, méthode de Hartree-Fock (HF), et qui stipule que pour chercher les fonctions d'ondes spin-orbitales mono-électroniques  $\Psi_i(\vec{r}_i)$ , (orthonormées) minimisant l'énergie, on résout l'équation de Schrödinger en insérant  $\Psi_{\text{HF}}(\vec{r})$  sous la forme du déterminant de Slater avec un Hamiltonien  $\hat{H}$  comportant quatre termes d'énergie ; ainsi nous aurons :

Pour déterminer les fonctions  $\Psi_i(\vec{r})$ , on utilise la minimisation de l'énergie avec des conditions de normalisation :

$$\int \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij} \quad (\text{II. 20})$$

On résout l'équation de Schrödinger en insérant  $\Psi_{\text{HF}}(\vec{r})$  sous la forme d'un déterminant de Slater avec un Hamiltonien  $\hat{H}$  tel que :

$$\left( -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_X(\vec{r}) \right) \Psi_{\text{HF}}(\vec{r}) = E \Psi_{\text{HF}}(\vec{r}) \quad (\text{II. 21})$$

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

$$\hat{V}_X(\vec{r}) = \sum_j^n \int \frac{\psi_i^*(\vec{r}_i)\psi_j^*(\vec{r}_j)\psi_j(\vec{r}_i)\psi_i(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j \quad (\text{II. 22})$$

Nous remarquons que l'approche d'HF prend en considération l'échange électronique, mais ignore ce qu'on appelle la corrélation existante entre le mouvement d'un électron et ceux des autres, et qui devient considérable lorsque le nombre de particules devient trop important (cas d'un solide). C'est pour cette raison que de nouvelles théories se sont développées pour répondre de façon concrète au problème à N corps. Parmi ces théories, on cite la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT : Density Functional theory). C'est ce que nous allons développer dans le paragraphe suivant.

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

Historiquement, les premières idées de la DFT furent introduites dans les travaux de Thomas [33] et Fermi [34] en 1927. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée sur la base d'une densité électronique homogène. D'où l'idée d'utiliser la densité électronique au lieu de la fonction d'onde. Autrement dit, nous allons en fait passer d'un système de (3N variables) vers un système N système à trois variables.

Dans la DFT, les états des  $n$  électrons du système sont déterminés en appliquant le principe variationnel à une fonctionnelle, c.-à-d. Une fonction d'une autre fonction, la première étant l'énergie totale et la deuxième la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . Cette théorie a été établie, formellement, en 1964 par deux théorèmes qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans la référence [35] et également dans des livres plus récents dédiés à la DFT comme celui d'Eschrig [36] et de Parr et Yang [37].

#### II.6 1. Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964) :

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn (1964) [38] s'appliquent pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. C'est ce que nous allons développer dans les paragraphes suivants.



### II.6. 1. a. Premier théorème :

Ce théorème montre que le potentiel externe  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ , à une constante additive près, est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . En d'autres termes, il existe une correspondance univoque entre la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(r)$  et le potentiel externe  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$  et donc entre  $\rho(r)$  et la fonction d'onde de l'état fondamental  $\Psi$ .

Nous savons que la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés de cet état, mais comment peut-on savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ? Ceci fera l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

### II.6. 1. b. Deuxième théorème :

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

En réalité, ce théorème montre que l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout potentiel extérieur, la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental.

Ainsi, la fonctionnelle de l'énergie totale  $E$  s'écrit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II. 23})$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 24})$$

Où :  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  est La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

$T[\rho(\vec{r})]$  : est l'énergie cinétique

$V[\rho(\vec{r})]$  : est L'interaction électron-électron.

Nous remarquons que les deux théorèmes montrent seulement l'existence de la fonctionnelle  $E$  mais ils ne proposent pas une forme explicite de cette fonctionnelle  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  qui est bien nécessaire pour la résolution de l'équation de Schrödinger à N corps. La question qui se pose est comment déterminer la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  de manière plus simple.

### II.6.2 Approche de Kohn-Sham :

En 1965 Kohn et Sham (KS) [39] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces auteurs ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$  et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif  $\hat{V}_{eff}(\vec{r})$  tout en ayant la même densité électronique.

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 :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_c[\rho(\vec{r})] + E_x[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 25})$$

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

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 26})$$

Où :  $E_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})]$  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.

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

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

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

$$E[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(r) \hat{V}_{ext}(r) dr^3 \quad (\text{II. 27})$$

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 également appelé l'Hamiltonien de Kohn-Sham  $\hat{H}_{KS}$  :

$$\hat{H}_{KS}\Psi_i(\vec{r}) = E_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 28})$$

$$\left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{XC}(\vec{r})\right)\Psi_i(\vec{r}) = E_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 29})$$

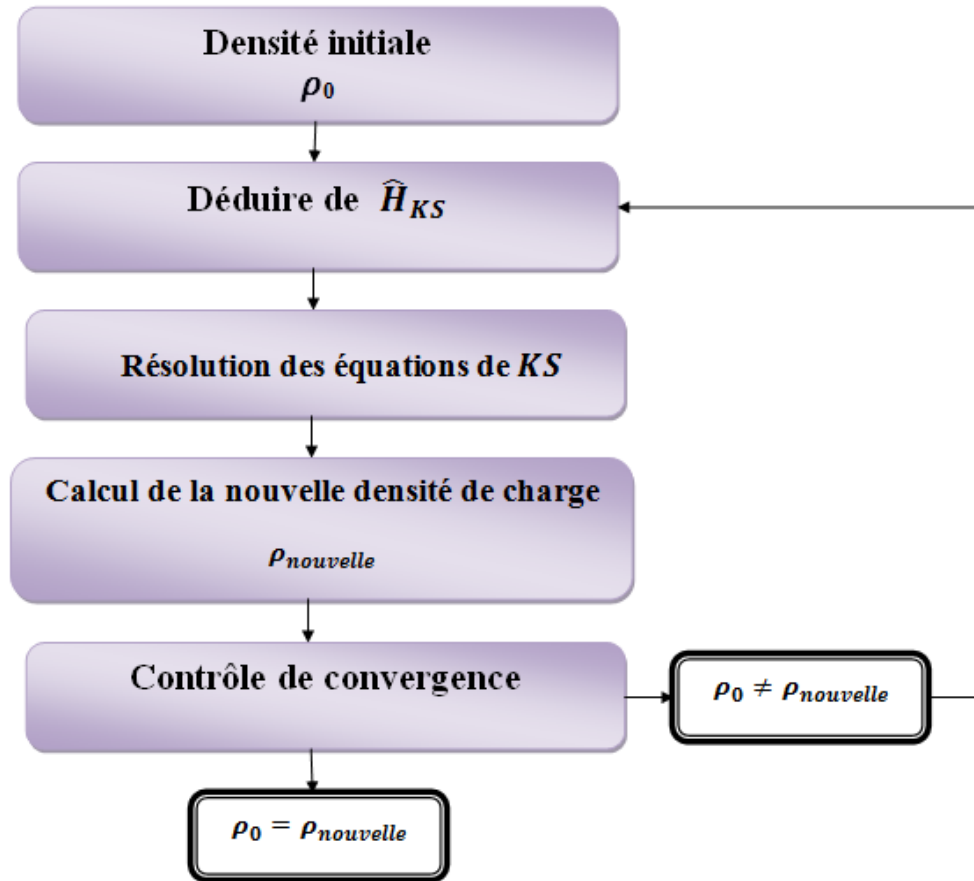
$$\hat{V}_{eff}(r) \text{ est le potentiel effectif tel que : } \hat{V}_{eff}(r) = \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{XC}(\vec{r}) \quad (\text{II. 30})$$

$\hat{V}_{XC}[\rho(r)]$  est le potentiel d'échange et de corrélation tel que :

$$\hat{V}_{XC}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II. 31})$$

### II.6.3 Résolution des équations de Kohn-Sham :

Dans l'approche de Kohn-Sham le problème de n corps est réduit en simples équations d'électrons indépendants. Les équations de Kohn-Sham doivent être résolues de façon auto-cohérente. Celle-ci est obtenue à l'aide d'un processus itérative où on introduit au départ une certaine densité  $\rho_0$  pour construire un Hamiltonien de départ  $\hat{H}_{KS1}$ . On résout l'équation aux valeurs propres et on obtient une densité  $\rho_1$ . Pour la plupart des cas,  $\rho_1$  diffère de  $\rho_0$ . Maintenant le  $\rho_1$  est employé de nouveau pour construire un nouveau Hamiltonien  $\hat{H}_{KS2}$  et qui aboutira à son tour à une nouvelle densité  $\rho_2$  comme le montre la (figure II.1). 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. Sur la (figure II.1), nous schématisons le principe général de la résolution auto-cohérente.



**Figure II.1 :** Schéma itératif de la procédure auto cohérente destinée à résoudre les équations de Kohn-Sham.

Nous remarquons que dans le calcul auto-cohérent, le terme  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  n'est connu et par conséquent la résolution n'est pas possible à ce niveau. Pour cette raison, plusieurs approximations ont été proposées. Parmi ces propositions, on peut citer l'Approximation de la Densité Locale (LDA) et celle du Gradient Généralisé (GGA). Dans le présent travail et au regard de notre problème (les demi-métaux), nous avons utilisé l'approximation de la GGA, c'est ce que nous développer dans ce qui suit.

### II.6.4. Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Dans cette approximation, on prend en considération l'inhomogénéité de la densité électronique (ce qui n'était pas le cas dans les approximations antérieures) par l'intermédiaire de la densité électronique et de son gradient. Ainsi, l'expression la plus utilisée de la fonctionnelle d'échange-corrélation dans le cadre de la GGA s'exprime sous la forme [40, 41, 42, 43,44] :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), s(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{hom}(\rho(\vec{r})) F_{XC}^{GGA}[r_s, \xi(\vec{r}), s(\vec{r})] d\vec{r} \quad (II. 32)$$

Tel que :

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

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

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

Plus explicitement, Perdew-Burke-Ernzerhof [41] ont proposé un facteur d'amélioration correspondant à l'énergie d'échange donné par :

$$F_X(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa} \quad (II. 33)$$

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

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

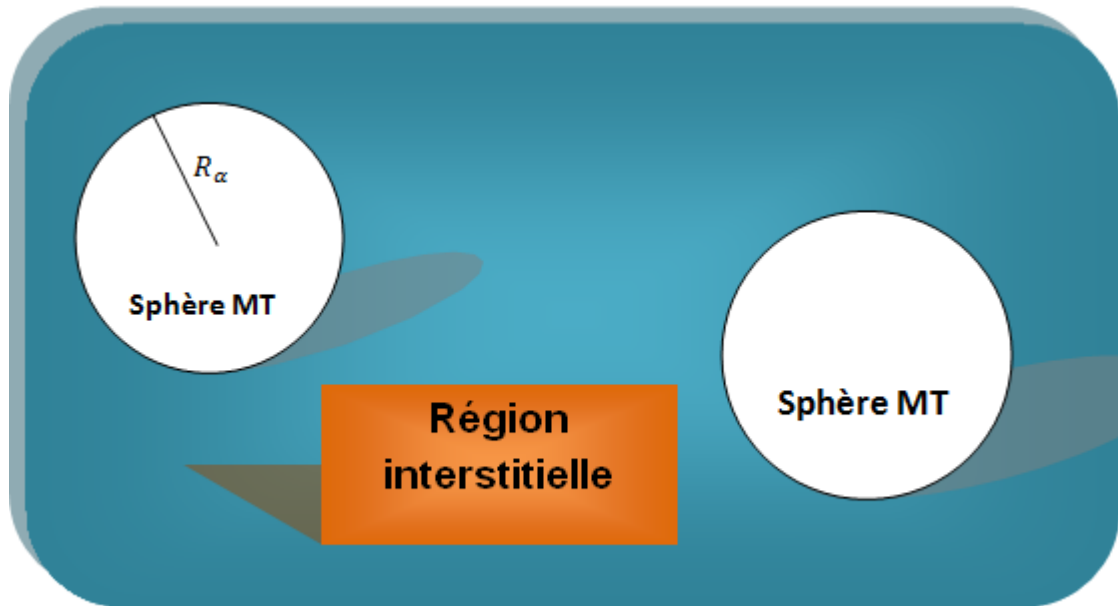
La GGA a été appliquée avec succès dans l'étude du magnétisme ainsi que dans l'étude des propriétés électroniques des métaux et de semi-conducteurs. Cependant, la GGA a échoué à déterminer les largeurs de bandes interdites. Dans certains cas, la sous-estimation du gap peut atteindre jusqu'à 50% par rapport aux valeurs expérimentales [45, 46, 47]. Dans ce sens, d'autres améliorations ont été apportées telle que le l'approximation mBJ (Becke-Johnson modifié (mBJ)), proposée par Tran et Blaha en 2009.

### II.7. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), basée sur la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Waves) développée par Andersen [48], elle est fondamentalement une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW), élaborée par Slater [49, 50]. Elle reste la méthode la plus Précisé actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

### II.7.1. La méthode APW (Méthode des Ondes Planes Augmentées) :

La méthode des ondes planes augmentées (APW) a été élaborée par Slater [53]. Dans cette méthode Slater a considéré qu'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  $R_\alpha$ . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (figure II.2).



**Figure II.2 :** Représentation du potentiel 'Muffin-Tin'

Alors la fonction d'onde  $\phi(r)$  est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} , & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) , & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 34})$$

Où :

$R_\alpha$  : est le rayon de la sphère MT

$\Omega$  : est le volume de la cellule

## Chapitre II : la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

$C_G$  et  $A_{lm}$  : Les coefficient du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II. 35})$$

Où :

$V(r)$  : représente le potentiel Muffin-Tin

$E_l$  : représente l'énergie de linéarisation

Les fonctions radiales définies par (II. 35) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [51] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II. 36})$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quand aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est une valeur propre. Pour assurer la continuité de la fonction  $\phi(r)$  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.

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|k + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II. 37})$$

$j_l$ : est la fonction de Bessel à l'ordre  $l$ .

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_\alpha)$ . En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$  la valeur de  $U_\alpha(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la

méthode APW ont été apportées notamment celles proposées par Koelling [52] et par Andersen [49], donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

### II.7.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Linearized Augmented Plane Waves ou LAPW) :

En 1975, Andersen a proposé la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW), dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continuées par adaptation à la fonction radiale et sa dérivée, avec la fixation du paramètre  $E_l$ . Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW.

L'idée de base est d'ajouter un supplément de liberté variationnel à la base à l'intérieur des sphères muffin-tins. Cela se fait en utilisant la dérivée par rapport à l'énergie. Ainsi,  $U_l$  peut être développé dans une série de Taylor autour  $E_l$

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II. 38})$$

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

Les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales.  $U_l(r)Y_{lm}(r)$ , et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode (II. 31) et la fonction  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II. 39})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & , \quad r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & , \quad r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 40})$$

Où les coefficients  $B_{lm}$ , correspondent à la fonction  $\dot{U}_l$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ .

### II.7.3. La méthode APW+lo :

La méthode APW+lo, (Augmented Plane Wave + Local Orbitals, APW+lo), est une base indépendante de l'énergie et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant  $U_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux



valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « *APW+lo* » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivantes :

❖ Des ondes planes *APW* avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & , & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & , & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 41})$$

❖ Des orbitales locales :

$$(r) = \begin{cases} 0 & , & r > R_\alpha \\ [A_{lm}^{lo} U_l(r, E_l) + B_{lm}^{lo} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & , & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 42})$$

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

### II.7.4. Principe de la méthode FP-LAPW :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées "Full Potentiel Linearized Augmented Plane Waves" (FP LAPW, (1993)), telle qu'elle est implémentée dans le code wien2k. La base LAPW et la base APW+lo sont utilisées en fonction de la nature des états électroniques du système étudié. En revanche, aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils 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 :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \Rightarrow \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \Rightarrow \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II. 43})$$

Le potentiel a alors une dépendance angulaire à l'intérieur par l'intervention d'harmoniques sphériques. L'introduction d'un potentiel de ce type donne à la méthode FP-LAPW la caractéristique « full potentiel » car elle prend en compte la dépendance angulaire dans tout l'espace.

### II.8. Le code WIEN2k :

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) basé sur la méthode FPLAPW.

Il a été développé par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz [54] (Vienna University of Technology, Austria).

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [55], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k.

Le code WIEN2k est formé de plusieurs programmes indépendants (figure II. 3) qui sont liés par C. Shell Script :

**NN** : Un sous-programme permettant de calculer les distances entre les plus proches voisins et les positions équivalentes (non chevauchement des sphères) ainsi que la détermination du rayon atomique des sphères atomiques.

**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, Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

**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 le nombre de points spéciaux (points K) dans la zone de Brillouin.

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

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

**LAPW0** : Génère le potentiel à partir de la densité.

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

**LAPW2** : Calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

**LCORE** : Calcule les états du cœur et les densités.

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

La plus importante étape dans le calcul est l'initialisation. Un bon calcul qui donne un bon résultat nécessite un choix judicieux des paramètres de calcul ( $R_{mt} \times k_{max}$ ,  $G_{max}$  et  $N_{kpt}$ ). Ces paramètres jouent un rôle important dans le calcul notamment dans la précision et le temps de calcul.

## Chapitre II : la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

---

$R_{mt} \times k_{max}$  : le cut-off des fonctions d'ondes qui limite le nombre des vecteurs du réseau réciproque qui entre dans le développement des fonctions d'ondes de Kohn-Sham sur les fonctions de la base LAPW, donc il limite la taille de la matrice de l'Hamiltonien. Le nombre de la base LAPW est proportionnel à  $(k_{max})^3$  et le temps nécessaire pour résoudre l'équation séculaire est proportionnel à  $(k_{max})^9$ .

$G_{max}$  : le cut-off dans l'espace réciproque qui limite le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement de la densité de charge et le potentiel dans la région interstitielle.

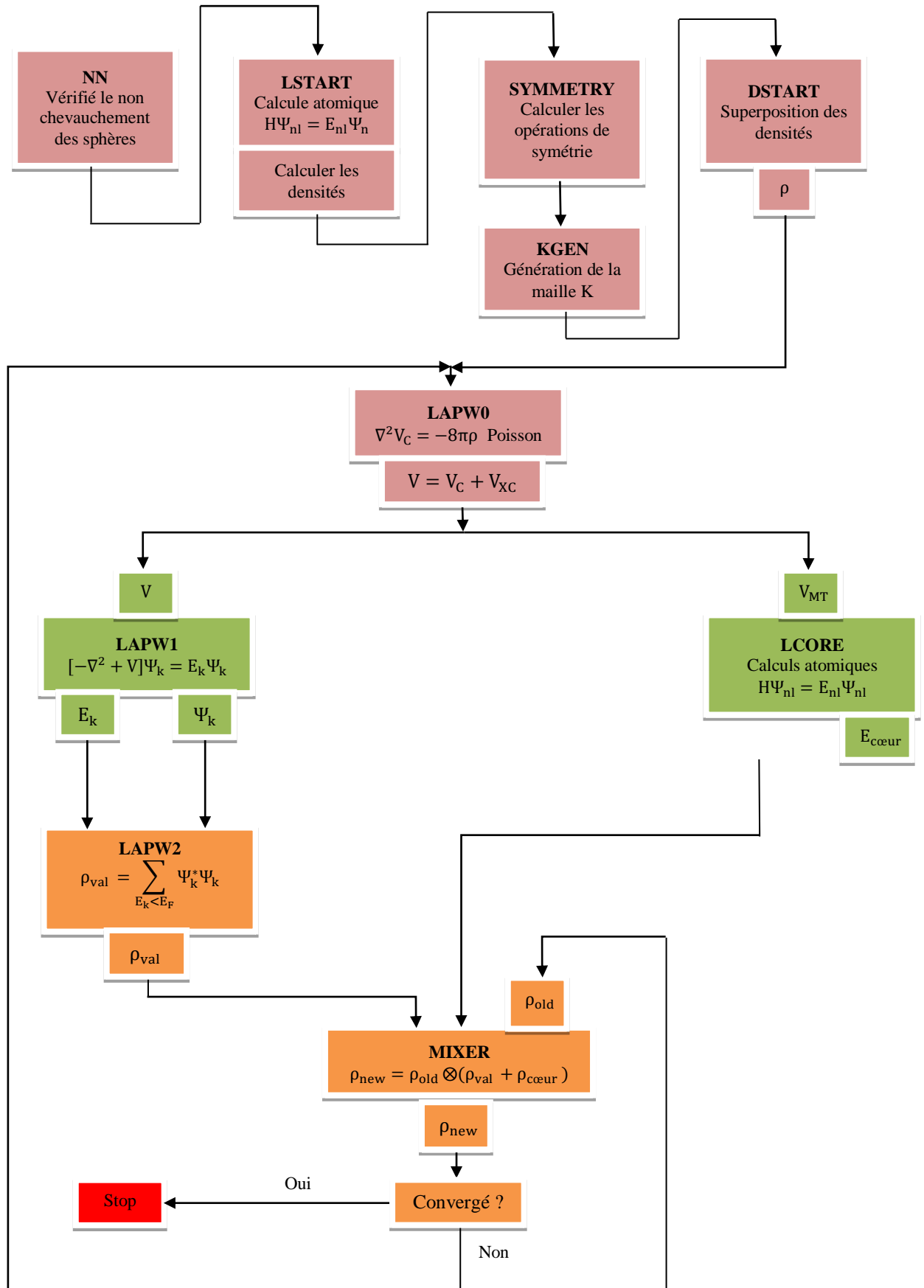
$l_{max}$  : limite le nombre des harmoniques du réseau utilisé pour le développement de la densité de charge et le potentiel dans les sphères muffin-tin.

$R_{mt}$  : le rayon de la sphère muffin-tin.

$N_{kpt}$  : le nombre de points spéciaux (de haute symétrie) dans la zone irréductible de Brillouin utilisés pour l'intégration par la méthode des tétraèdres.

$El$  : l'énergie de linéarisation.

Une fois l'auto-cohérence atteinte, il est possible de calculer les différentes propriétés du solide telles que la densité d'états totale (DOS), les densités d'états partielles ou projetées (par type d'atome et d'orbitale), la structure de bandes électroniques, les constantes élastiques et les propriétés optiques.



**Figure II.3 :** Schéma du code WIEN2k.

### II.9. Conclusion

Dans cette partie, Nous avons rappelé l'équation de Schrödinger et nous avons vu que lorsque cette dernière est sous sa forme générale, c'est à-dire sous son état initial et sans aucune simplification, demeure difficile à résoudre lorsqu'il s'agit d'un cristal (problème à N corps en interaction). L'existence des approximations telle que celle de Born-Oppenheimer et celle de Hartree-Fock ne suffisent pas pour résoudre ce problème. L'introduction des théories telle que la DFT a permis de franchir cette difficulté. Dans notre cas, la mise en pratique de cette théorie est effectuée par la méthode FP-LAPW. Des approximations comme la GGA peuvent être employé pour décrire le potentiel d'échange et corrélation. En fin nous avons vu qu'il existe bien un code informatique appelé Wien2k qui reprend point pour point tout ce formalisme mathématique et il est prêt à être appliqué à l'étude des matériaux.

**Chapitre III :**

**Résultats**

**&**

**Interprétations**

### III.1. Introduction :

D'après le chapitre précédent, nous avons vu que la méthode FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la DFT et les approximations sur le terme d'échange et corrélation (GGA-PBE) est un outil bien approprié pour la détermination des propriétés optoélectroniques des matériaux. Dans notre cas, nous avons appliqué cette technique à l'étude du composé binaire RbN.

Dans les conditions ambiantes, ce composé se cristallise dans la structure CsCl avec le groupe de symétrie spatial ( $Pm\bar{3}m$ ). Nous allons donc débiter ce chapitre par une partie d'optimisation des paramètres numériques relatifs à l'outil numérique utilisé (FP-LAPW). Ces paramètres numériques sont l'énergie de coupure qui est contrôlée par le paramètre  $R_{MT} \times K_{MAX}$  et le maillage dans la zone de Brillouin contrôlé par le paramètre k-point. En fonction des paramètres optimisés obtenus, nous étudions la stabilité énergétique de notre matériau et ceci dans les phases magnétique (FM) et non magnétique (noté NM ou PM). Nous poursuivons cette étude par l'examen des propriétés électroniques et magnétiques, mais commençons d'abord par rappeler la structure cristalline du composé RbN et quelques données nécessaires pour le calcul.

### III.2. La structure CsCl :

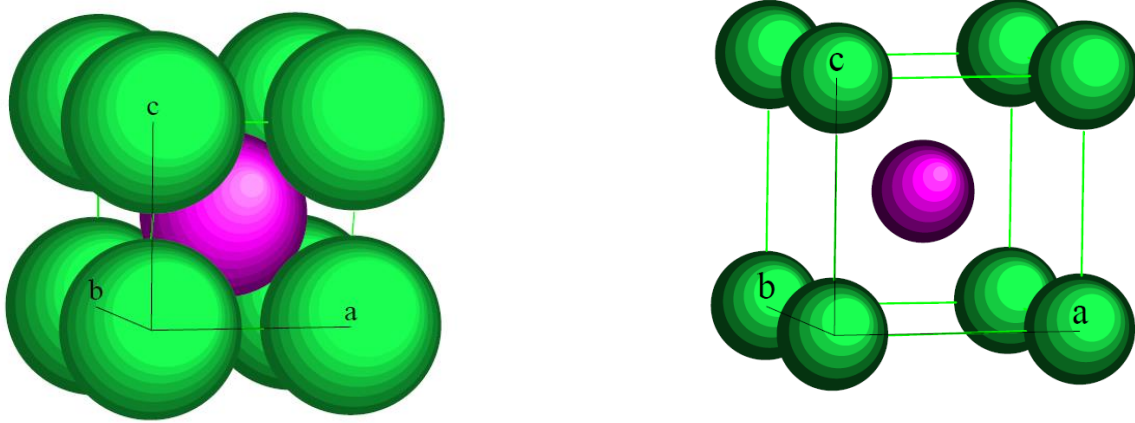
Très peu de composés ioniques cristallisent dans cette structure, en particulier aucun oxyde binaire métallique. Seuls les halogénures de césium - excepté le fluorure - cristallisent dans la structure CsCl, dans les conditions ordinaires de température et de pression. Cette structure est néanmoins courante pour les composés « intermétalliques » ou les alliages. L'exemple qui donne son nom à la structure géométrique est le chlorure de césium.

### III.3. Description de la structure CsCl :

#### III.3.a. L'assemblage anionique :

L'assemblage hôte est un système cubique simple de paramètre «  $a$  ». Les anions sont situés aux sommets du cube et les cations aux centres des cubes anioniques, dans une cavité à symétrie cubique.

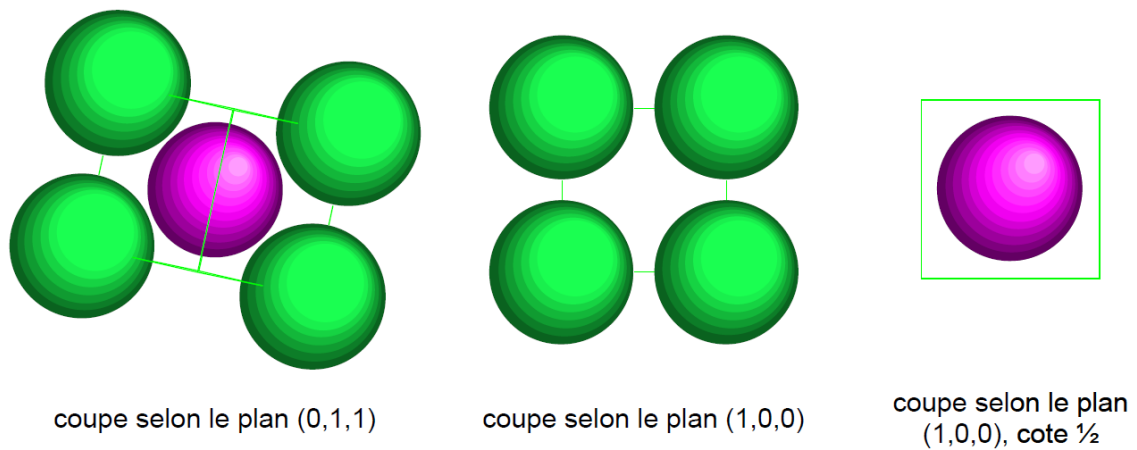
La maille cubique (réseau des anions, figure III.1) contient en propre un anion et un cation, soit un groupe CsCl [56]. La neutralité électrique et la stœchiométrie sont bien respectées.



**Figure III.1 :** La structure cristalline de chlorure de césium (CsCl).

Chaque cation est alors entouré par huit anions à la distance  $a\sqrt{3}/2$  et, comme les réseaux anioniques et cationiques sont équivalents, chaque anion est entouré par huit cations à la distance  $a\sqrt{3}/2$ . La coordinence de chaque ion prend la valeur 8.

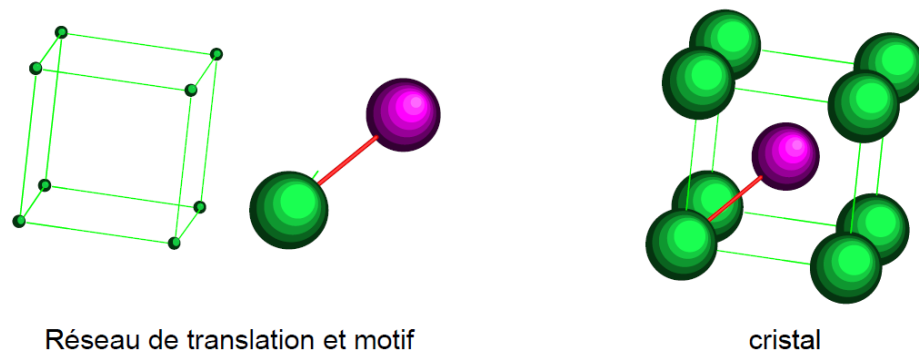
La figure III.2 représente des sections selon plusieurs plans, notamment selon le plan réticulaire (0, 1, 1). Le cation y est tangent aux anions le long de la grande diagonale du cube et nous en déduisons la relation de contact :  $2(r_+ + r_-) = a\sqrt{3}$



**Figure III.2 :** Cristal de chlorure de césium : coupes selon plusieurs plans



Considérons un réseau de translation de type *cs*, cubique simple. La maille conventionnelle est un cube d'arête «  $a$  », le motif est double, constitué d'un ion chlorure de coordonnées  $(0, 0, 0)$  dans la base usuelle  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$  et d'un ion césium de Coordonnées  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  [figure III.3]. Nous retrouvons la présence d'un unique motif composé dans la maille cubique qui est ici une maille primitive [57].



**Figure III.3 :** Cristal de chlorure de césium (CsCl)

### III.3.b. Condition limite de stabilité de la structure CsCl :

Dans la situation critique, les anions sont tangents le long de l'arête du cube. La condition limite supplémentaire s'écrit :

$$2r_- = a \quad (\text{III. 1})$$

Nous en déduisons la valeur critique du rapport  $x$  des rayons ioniques :

$$x_{\text{lim}} = \sqrt{3} - 1 \approx 0.73 \quad (\text{III. 2})$$

La condition de stabilité du système, sans interpénétration des anions, avec tangence anion/cation est donc :

$$x \geq \sqrt{3} - 1 \quad (\text{III. 3})$$

Si le rapport devient plus petit que la valeur critique, il est nécessaire, pour que le contact anion/cation persiste, que les gros ions se rapprochent et s'interpénètrent. L'énergie du système augmente considérablement et la structure change.

Pour CsCl le rapport  $x$  vaut 0,92 et les résultats expérimentaux sont compatibles avec le modèle. Il en est de même pour CsBr ( $x = 0,86$ ) et pour CsI ( $x = 0,77$ ).

### III.4. Simulation Numérique :

Dans ce travail, tous les calculs sont réalisés en utilisant le code WIEN2k qui reprend point pour point la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total (FP-L/APW+lo) dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Dans notre cas, le terme d'échange et corrélation est traité par l'Approximation du Gradient Généralisé paramétrisée par l'approximation Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE).

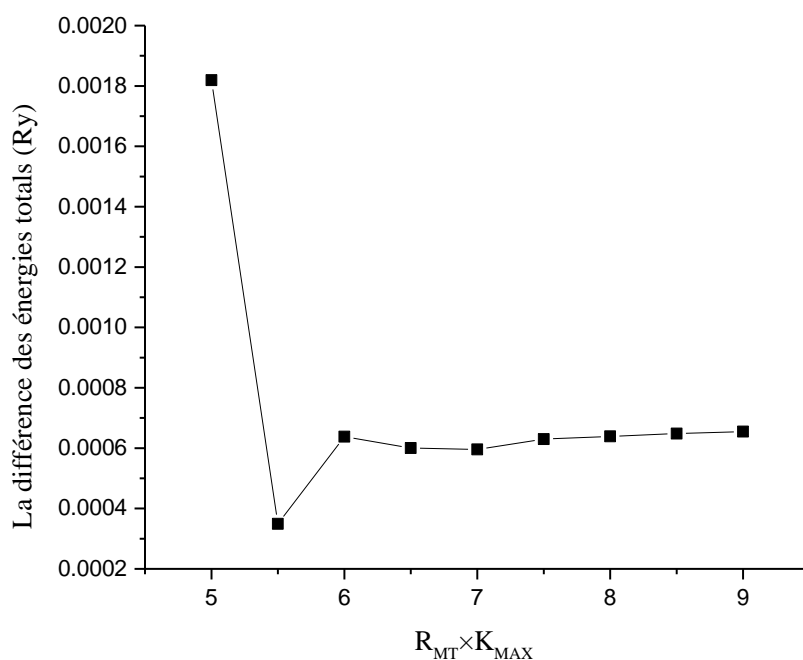
Les calculs sont débutés par une première étape appelée « étape d'initialisation ». Elle est constituée d'une série de programmes qui génèrent les fichiers d'entrées pour calculer la densité électronique de départ. Cette densité est utile pour déterminer le potentiel, et donc elle permet la résolution de l'équation de Schrödinger. Les vecteurs propres et les valeurs propres ainsi obtenus sont réutilisés pour former une nouvelle densité et un nouveau potentiel et ainsi résoudre de nouveau l'équation de Schrödinger, c'est ce qu'on appelle un cycle. Ce dernier est répété jusqu'à ce que les résultats se stabilisent (c'est la convergence). C'est ce que nous allons avoir par la suite.

### III.5. Tests de convergence :

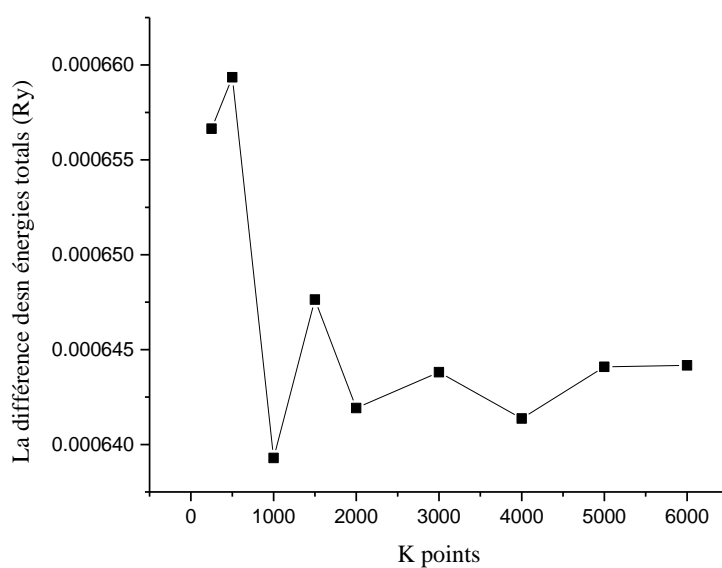
Avant de commencer nos simulations, nous allons d'abord optimiser les paramètres numériques pour obtenir un bon compromis précision/temps de calcul. Pour cela, nous avons débuté cette étude par l'optimisation des paramètres relatifs au code WIEN2k, à savoir le paramètre  $R_{MT} \times K_{max}$  ( $R_{MT}$  est le rayon minimum des sphères muffin-tin et  $K_{max}$  le vecteur d'onde de coupure dans l'espace réciproque) et le nombre de points K (maillage dans la zone de Brillouin). Cette optimisation est effectuée par l'étude de la variation  $\Delta E$  pour deux volumes différents [58, 59]. En effet, nous avons calculé dans un premier temps la différence d'énergie totale pour deux volumes différents (0% et 5%), en faisant varier  $R_{MT} \times K_{max}$  de 5 à 9 avec un pas de 0.5 et ceci pour une valeur fixe de K points égale à 1000. Par la suite, nous avons fixé le  $R_{MT} \times K_{max}$  à la valeur optimale obtenue, (qui vaut 8 dans ce cas) et nous avons fait varier le nombre de points K dans l'intervalle [250, 6000]. Les résultats de cette étude sont reportés sur les figures (III.4 et III .5)

Au regard de ces deux figures, nous remarquons que les valeurs optimales obtenues pour le  $R_{MT} \times K_{max}$  et le nombre de points K sont égaux aux valeurs 8 et 5000 respectivement. C'est avec ces deux valeurs que nous allons mener nos calculs

ultérieurement, c'est-à-dire l'étude structurale, électronique et magnétique. Dans ce qui suit, nous rappelons (pour plus de précision) les paramètres numériques de notre structure et qui sont nécessaire pour réaliser notre étude.



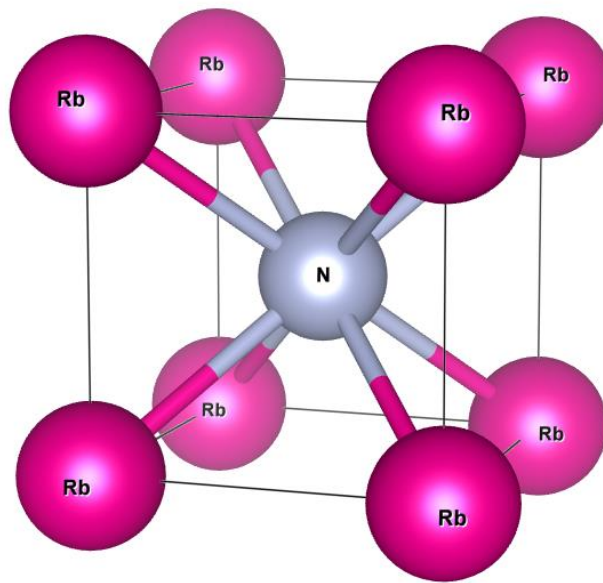
**Figure III.4 :** convergence de  $\Delta E$  en fonction des  $R_{MT} \times K_{max}$ .



**Figure III.5 :** Convergence de  $\Delta E$  en fonction des nombres de point K.

## III.6. Paramètres de calcul :

Notre matériau RbN se cristallise dans différentes structures telles que NaCl (rocksalt), WC (Tungesten Carbide), Zincblende (ZB), NiAs et finalement la structure CsCl et dans laquelle le composé RbN est plus stable énergétiquement [60]. Dans cette dernière structure, les positions atomiques sont : un atome Rb situé dans la position (0, 0,0) et le second atome N est situé à la position (0.5, 0.5, 0.5). Le groupe de symétrie spatiale est 221 Pm3m.



**Figure III.6 : structure cristalline du RbN**

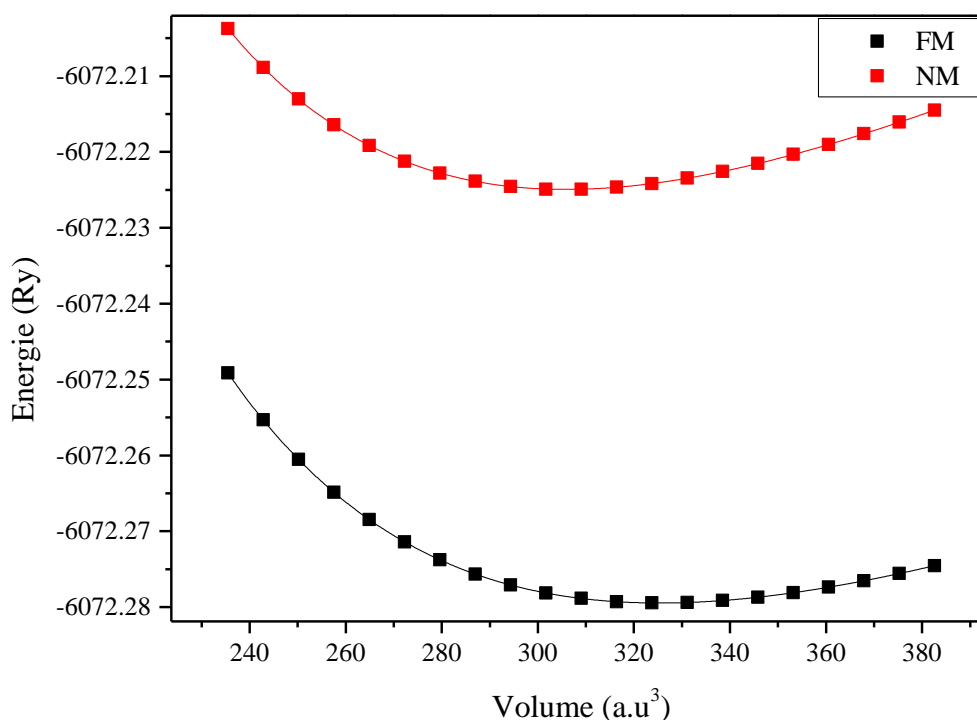
Les rayons Muffin-Tin ( $R_{MT}$ ) suggérés par le code WIEN2k pour cette configuration sont 1.9 u. a et 1.6 u. a pour les atomes Rb et N respectivement. Concernant le paramètre de réseau « a », nous l'avons pris égale à 3.52 Å selon la référence [60]. Finalement, nous rappelons les configurations électroniques de nos éléments en question :

Rb:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$

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

## III.7. Propriétés structurales :

Pour l'étude structurale, nous introduisons les paramètres numériques énumérés précédemment dans un fichier spéciale nommé case.struct où case est généralement le nom du composé étudié et nous entamons ensuite la première étape dans le code WIEN2k, à savoir l'étape d'initialisation. Lors de cette étape, le code vérifie si les paramètres que nous avons introduits ne causent pas un chevauchement entre les sphères Muffin-Tin, respectent la symétrie et vérifient l'énergie de séparation entre les états du cœur et les états de valence [61]. Une fois cette étape est achevée avec succès, c'est-à-dire qu'aucune erreur n'est signalée, on passe à l'étape d'optimisation de l'énergie en fonction du volume. Autrement-dit, nous allons calculer l'énergie totale du système pour différents volumes et nous retenons à la fin de cette étude la valeur du volume (le paramètre de réseau « a ») correspondant au minimum d'énergie, valeur pour laquelle notre structure serait stable. Cette étude est réalisée dans deux cas de figures, à savoir le cas non magnétique puis le cas ferromagnétique. Sur les figures III.7 nous présentons les résultats de cette étude.



**Figure III.7 :** L'énergie totale en fonction du volume du RbN pour la phase non magnétique et la phase ferromagnétique.

Les valeurs des énergies totales et leurs volumes correspondants peuvent être ajustés selon plusieurs équations d'états et ceci dans le but d'obtenir une courbe  $E(V)$ . Dans notre cas, nous avons choisi l'ajustement par l'équation d'état de Birch-Murnaghan [62,63] :

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

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

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

$$B_0 = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{P=0} \quad (\text{III. 5})$$

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

$$B'_0 = \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0} \quad (\text{III. 6})$$

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

$$a = \sqrt[3]{V} \quad (\text{III. 7})$$

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

RbN	Ferromagnétique	Non magnétique
$a_0$ (Å)	3.6396	3.5653
$E_0$ (Ry)	-6072.2795	-6072.2249
$B_0$ (GPa)	19.5183	23.9588
$B'_0$	4.6530	4.4437

**Tableau III.1 :** Paramètre du réseau  $a_0$ , l'énergie totale minimale  $E_0$  et module de compressibilité  $B_0$  sa dérivée  $B'_0$ .

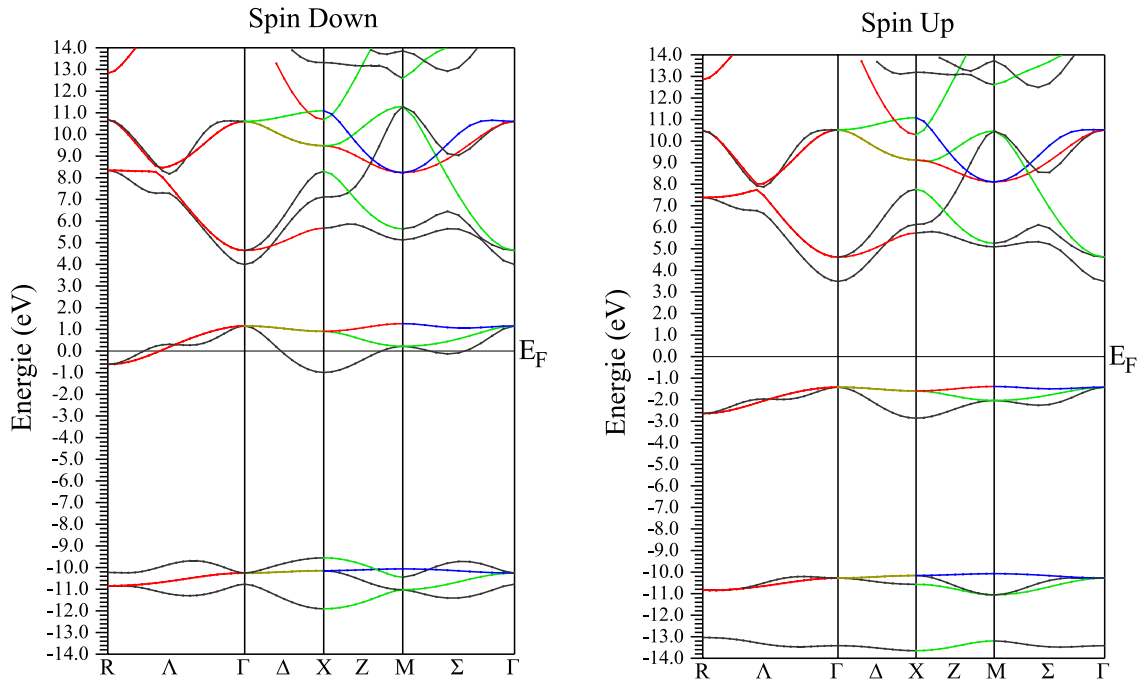
La figure III.7 Montrent l'étude structurale de notre matériau RbN dans la phase ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) c'est-à-dire sans tenir compte de l'effet de spin de l'électron. En examinant attentivement ces courbes, nous remarquons que notre matériau est plus stable dans la phase FM. C'est pour cette raison que notre étude va être poursuivie seulement dans la phase ferromagnétique avec le nouveau paramètre de réseau obtenu.

## III.8. Propriétés électroniques :

L'étude structurale nous a fourni les paramètres structuraux de notre matériau RbN, mais à l'état d'équilibre. Nous allons alors utiliser ces nouveaux paramètres pour déterminer les propriétés électroniques telles que les structures de bandes et les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS). La connaissance de ces propriétés nous permet d'analyser et de comprendre la nature des liaisons que ce soit physique ou chimique entre les différents éléments constituant le matériau ainsi que les propriétés de transport électronique et le transfert de charge. Dans ce qui suit, nous présentons l'étude de la structure de bande suivie de celle de la densité d'états électronique totale et partielle.

### III.8.a. Structures de bandes :

Généralement, on peut dire que la structure de bandes représente la solution graphique de l'équation de Schrödinger. Autrement dit, ces graphiques représentent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde (seulement dans la première zone de Brillouin). En fonction de la nature du matériau, on peut, généralement, diviser la structure de bandes en trois régions : la bande de valence, la bande de conduction et le gap qui sépare les deux premières zones. De plus, puisque notre composé est plus stable dans la phase ferromagnétique, nous allons donc, illustrer l'étude de la structure de bandes pour les deux types de spin : les spin-up et les spin-down. Les résultats de cette étude sont illustrés sur la figure III.8



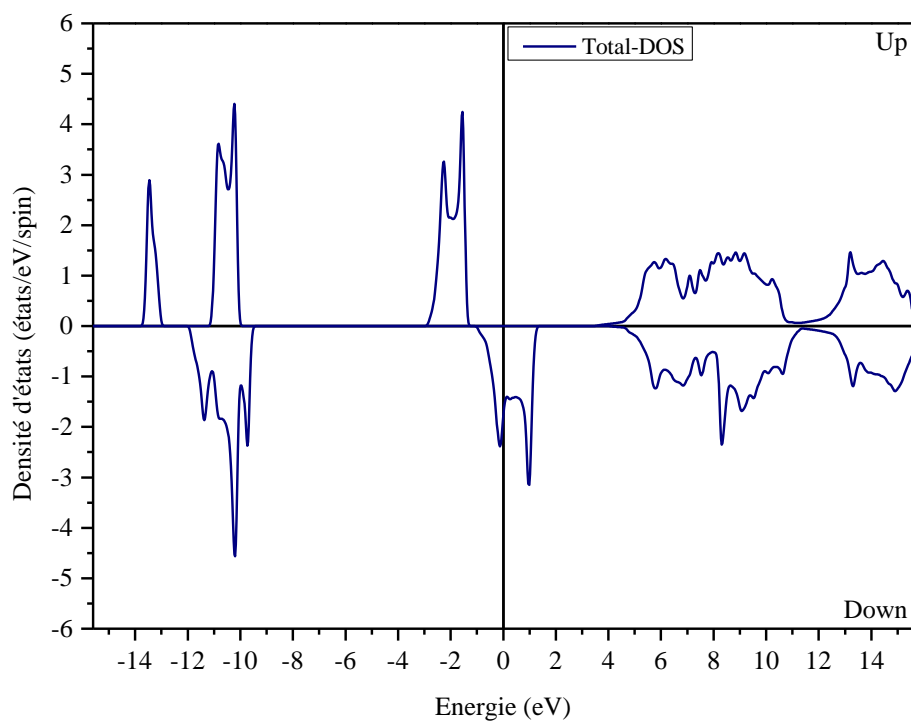
**Figure III.8 :** Structure de bandes des spins up et des spins down du RbN.

En examinant la figure III.8, les électrons de spin-up présentent un comportement semi-conducteur à gap direct ( $\Gamma - \Gamma$ ) estimé à 4.88 eV, et les électrons de l'autre sens de spin présentent un comportement métallique. Donc on peut dire que notre est un demi-métal avec un gap demi-métallique estimé à 1.38 eV.

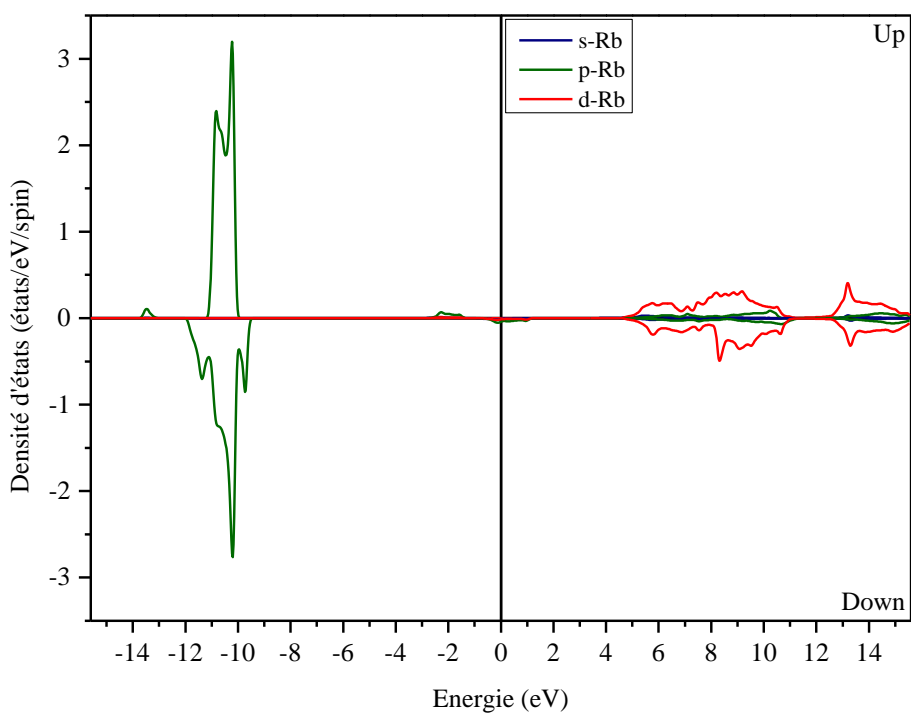
## III.8.b. La densité d'états (DOS) :

Dans ce paragraphe, nous allons étudier la densité d'état totale (TDOS) du matériau RbN et les densités d'états partielles (PDOS) pour les différents éléments qui le composent. Les densités d'états projetées dans l'intervalle [-14, 14] eV sont représentées sur les figures (III.9, III.10, III.11), le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

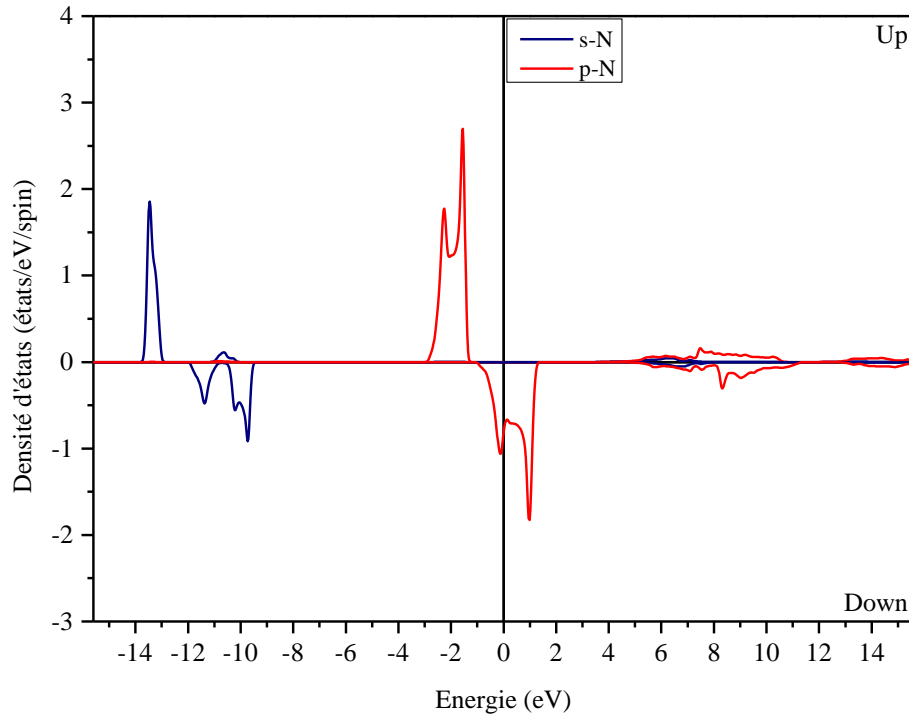




**Figure III.9 :** La densité d'état totale (TDOS) du RbN.



**Figure III.10 :** La densité d'états partiels (PDOS) du Rb.



**Figure III.11 :** La densité d'états partiels (PDOS) de N.

Sur la figure donnant la densité d'états totale (figure III.9) on remarque que les spins-up présentent un caractère semi-conducteur et que les spins-down présentent un caractère métallique.

$$P = \frac{\eta_{\uparrow}(E_F) - \eta_{\downarrow}(E_F)}{\eta_{\uparrow}(E_F) + \eta_{\downarrow}(E_F)} \quad (\text{III. 8})$$

Le calcul de la polarisation  $P$  des spins en utilisant la relation (III. 8) donne une polarisation de 100% au niveau de Fermi, ce qui confirme bien le comportement demi-métallique du matériau en question.

### III.9. Propriétés magnétiques :

Le moment magnétique est l'une des propriétés les plus importantes pour l'étude des matériaux magnétique en générale et les matériaux demi-métalliques ferromagnétiques en particulier. Ainsi, nous avons effectué les calculs des moments magnétiques total du composé RbN et des moments magnétiques partiels des atomes Rb et N dans les sphères de muffin-tin et dans le site interstitiel. Les résultats de ces calculs sont représentés dans le tableau III .2.

Composé	Le moment magnétique ( $\mu_B$ )			
	Rb	N	Interstitiel	Total
RbN	0.02179	1.345224	0.63336	2

**Tableau III.2 :** Le moment magnétique total et partiels de composé RbN.

L'examen de ces résultats montre que notre composé possède un moment magnétique total égal à  $2 \mu_B$ , tel que  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr.

On remarque également que le moment magnétique total résulte d'une forte contribution de l'atome N. Ce résultat corrobore bien avec les résultats obtenus précédemment où la contribution vient principalement des états p de l'atome d'azote.

### III.10. Conclusion :

Les résultats que nous obtenus dans ce chapitre sont réalisés grâce à la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et en utilisant la méthode FP-LAPW et de l'approximation GGA-PBE. Nous avons vu que notre matériau RbN est plus stable dans la phase ferromagnétique où il était possible de calculer ces paramètres structuraux :  $a_0$ ,  $E_0$ ,  $B_0$  et  $B'_0$  en ajustant avec l'équation d'état de Birch-Murnaghan.

L'examen des courbes de la densité d'état montre que notre matériau est un demi-métal où les porteurs de spin-down présentent un comportement métallique alors que les porteurs de spin-up ont un comportement semi-conducteur à grand gap direct estimé à 4.88 eV et un gap demi-métallique de 1.38 eV.

Le caractère demi-métallique de notre composé est confirmé par les calculs de la densité d'état et de la polarisation.

Le calcul des moments magnétiques totaux et partiels confirme ces prédictions. On obtient une valeur de  $2 \mu_B$  pour le moment magnétique total du RbN. Les moments partiels confirment que l'azote ait la plus forte contribution avec ses orbitales « p ».

# Conclusion

## Générale

### **Conclusion général :**

Dans nos études nous avons vu que le magnétisme comme un phénomène nécessaire dans le développement de la spintronique. Nous avons également compris que ce dernier est intimement liée à la compréhension du magnétisme et que les matériaux HMF constituant un bon support de cette technologie.

Il n'y a pas longtemps nous connaissons que les HMF contenait seulement des métaux de transitions et que ces derniers étaient les responsables du magnétisme dans ces matériaux.

Dans la deuxième partie de notre travail, la présentation des méthodes de calcul permet le calcul des propriétés des matériaux. Où nous avons fait étudier l'équation de Schrödinger et les approximations utilisées pour la résoudre, la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses approximations LDA et GGA. Comme nous avons étudié la méthode FP-LAPW, et nous avons donné des informations concernant le code Wien2k.

Par la suite, nos calculs ont montré que notre matériau RbN dans la structure CsCl est plus stable énergétiquement dans la phase ferromagnétique. Le calcul des propriétés électroniques a montré que le RbN 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 N relativement à celui de Rb. Ainsi nous pouvons dire que le composé binaire RbN est un bon candidat pour des futures applications dans le domaine de la spintronique.

### Références:

- [01] S. Picozzi, A. Continenza, Yu-Jun Zhao, W. T. Geng, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 65, 094415 (2002).
- [02] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024–2027 (1983).
- [03] S. P. Lewis, P. B. Allen, and T. Sasaka, *Phys. Rev. B* 55, 10253–10260 (1997).
- [04] K. L. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, *Nature* 395, 677–680 (1998).
- [05] Y. Q. Xu, B. G. Liu, and D. G. Pettifor, *Phys. Rev. B* 66, 184435 (2002).
- [06] G. Liu, *Phys. Rev. B* 67, 172411 (2003).
- [07] Galanakis and P. Mavropoulos, *Phys. Rev. B* 67, 104417–104418 (2003).
- [08] Gang Lei, Xiao-Xiong Liu, Huan-Huan Xie, Lei Li, Qiang Gao, Jian-Bo Deng, “First-principle study of half-metallic ferromagnetism in rocksalt XO (X=Li, K, Rb, Cs)”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 397, (2016), 176–180.
- [09] G. Jaiganesh, G. Kalpana, First-principles study of structural, electronic and magnetic properties of AeX (Ae=Be, Mg, Sr, Ba; X=Si, Ge and Sn) compounds, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 326 (2013) 66-74
- [10] <https://materialsproject.org/>
- [11] M. Dupeux, “Science des matériaux - Aide Memoire”, (2004), ISBN : 2-10-005458-9.
- [12] Kurz Wilfried, “Introduction à la science des matériaux”, (1999), ISBN : 2-88074-402-4.
- [13] Perez, Carles, Fleckinger, “Electromagnetisme : fondements et applications”, Fourth Edition, (2002), ISBN : 2-10-005574-7.
- [14] Yuriko Aoki, Yuuichi Orimoto, Akira Imamura, “Quantum Chemical Approach for Organic Ferromagnetic Material Design”, First Edition, (2017), ISBN : 978-3-319-49827-0.
- [15] François Leprince-Ringuet, “Matériaux ferromagnétiques usuels”, *Article techniques de l'ingénieur*, (1994).
- [16] Sen Zhang, “Electric-Field Control of Magnetization and Electronic Transport in Ferromagnetic/Ferroelectric Heterostructures”, First Edition, (2014), ISBN: 978-3-642-54838-3.
- [17] McCurrie R.A., “Ferromagnetic Materials, Structure and Properties”, (1994), ISBN: 0-12-482495-1.

- [18] K. Hoselitz, “Ferromagnetic Properties of Metals and Alloys”, First Edition, (1952).
- [19] David Jiles, “Introduction to Magnetism and Magnetic Materials”, (1991), ISBN : 978-0-412-38640-4.
- [20] Perez, Carles, Fleckinger, “Electromagnetisme : fondements et applications”, Fourth Edition, (2002), ISBN: 2-10-005574-7.
- [21] Marta Galbiati, “Molecular Spintronics from Organic Semiconductors to Self-Assembled Monolayers”, First Edition, (2016), ISBN: 978-3-319-22610-1.
- [22] C.Y. Fong, J E Pask, L H Yang, “Half-Metallic Materials and Their Properties”, First Edition, (2013), ISBN: 978-1-908977-12-0.
- [23] Tanja Graf, Claudia Felser, Claudia Felser, Gerhard H Fecher, “Spintronics: From Materials to Devices”, First Edition, (2013), ISBN: 978-90-481-3831-9.
- [24]. A. FERT, « Image de la physique » ,74 (2000).
- [25]. A. FERT, J.M. George.H. Jaffrès, R. Mattana et P. Seneor, Europhysics News,34 (2003)
- [26]. BINASCH, G., G RÜNBERG, P., S AURENBACH, F., AND ZINN, W. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys. Rev.B* 39, 7 (Mar 1989), 4828–4830.
- [27] Anjan Barman and Jaivardhan Sinha, “Spin Dynamics and Damping in Ferromagnetic Thin Films and Nanostructures”, (2018), ISBN: 978-3-319-66295-4.
- [28] Weisheng Zhao, Guillaume Prena, “Spintronics-based Computing”, First Edition, 2015, ISBN: 978-3-319-15179-3.
- [29] E. Hirota, H. Sakakima and K. Inomata, “Giant Magneto-Resistance Devices”, First Edition, (2002), ISBN : 978-3-642-07526-1.
- [30] Hartree D R, *Proc. Camb. Phil. Soc* 24 (1928) 89-110.
- [31] K. Schwarz and P. Blaha, *Lecture notes chemistry*, **67**, 139 (1996).
- [32] Fock V, *Z. Phys.* 61 (1930) 126-148.
- [33] Thomas L H, *Proc. Cambridge, Philos. Soc.* **23** (1927) 542.
- [34] Fermi E, *Z. Phys.* **48** (1928) 73.
- [35] Hohenberg P and Kohn W, *Phys. Rev.* **136** (1964) 864-871.
- [36] Eschrig H, *The fundamentals of density functional theory*, (B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart-Leipzig, 1996).

- [37] Parr R G and Yang W, *Density-functional theory of atoms and molecules*, (Oxford University Press, New York, 1989).
- [38] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864, (1964).
- [39] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [40] Becke A D, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.
- [41] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865-3868.
- [42] Perdew J P, Burke K et Wang Y, Phys. Rev. B 54 (1996) 16533-16539.
- [43] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 1396.
- [44] Politzer. P, Jorge M. Seminario, “Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry”, (1995), ISBN: 0-444-82171-6.
- [45] Yin M T and Cohen M L, Phys. Rev. B 26 (1982) 5668.
- [46] Hamann D R, Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 662.
- [47] Heyd J, Peralta J E, Scuseria G E and Martin R L, J. Chem. Phys. 123 (2005) 174101
- [48] B. T. Jonker, Y. D. Park, B. R. Bennett, H. D. Cheong, G. Kioseoglou, and A. Petrou. Robust electrical spin injection into a semiconductor heterostructure. Phys. Rev. B, 62(12) .8180-8183 (2000).
- [49] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975)
- [50] J. C. Slater, *Advances in quantum chemistry* 1, 35 (1964).
- [51] G.P. Das, B.K. Rao, P. Jena, Phys. Rev. B 68 (2003) 035207.
- [52] T.L. Loucks, (( The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [53] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [54] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001.
- [55] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [56] F.D ÉTUDE STÉRÉOCHIMIQUE DES ÉDIFICES CRISTALLINS « chapitre 13 »
- [57] F. DG:\Olympiades\Olympiades Internationales\OIC 2009\semaineTP41\cours epreuve2\I13-cristallo209-v2.doc22/04/2009
- [58] 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.
- [59] Mémoire de Akil zohir « chapitre 03 ».



- [60] Abdelaziz Lakdja, Habib Rozale, Abbes Chahed Half-metallic ferromagnetism in the hypothetical RbN and CsN compounds: First-principles calculations Computational Materials Science 67 (2013) 287–291
- [61] 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.
- [62] F. Birch, “Finite Elastic Strain of Cubic Crystals”, Phys. Rev. 71 (1947) 809.
- [63] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci.USA 30 (1944) 244.