REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES



Mémoire
Présenté pour obtenir le diplôme de **Master**

En physique

Spécialité : Physique des matériaux

Par :

Saad BELOUASSAA

Thème :

Origine du ferromagnétisme et de demi-métallicité des composés binaires AN (A = Ca, Sr) dans la phase rock-salt: calculs ab-initio

Soutenue publiquement le : 24/09 /2020 Devant le jury composé de :

A. BOUKAOUD	MCB	UYF-Médéa	Président
B. KHEROUBI	MCB	UYF-Médéa	Examinateur
D. SEBBAR	MCB	UYF-Médéa	Examinateur
M. DEHBAOUI	MCA	UYF-Médéa	Co-encadreur
N. GUECHI	MCA	UFA-Sétif-1	Encadreur

Année universitaire : 2019/2020

ملخَّص

تم إجراء الحسابات الأولية لدراسة الخصائص البنيوية والالكترونية والمغناطيسية للمركبات (*A*=Ca, Sr) *A*N في طورsalt-rock. فقد قمنا باستخدام طريقة الموجة المستوية والشبه كمونية (PP-WP) والتي تركز على نظرية الدالة للكثافة الإلكترونية وتم تنفيذها في برنامج Castep. أما تأثير الارتباط والتبادل فتمت معالجته في إطار الدالة التقريبية PBE-GGA مع مراعاة تأثير اللف المستقطب. وبالنسبة لتأثير الضغط تم أخذه في حدود 10- إلى 50 جيغا باسكال. فحسب قيم ثابت الضغط فان مركب CaN أكثر مقاومة لتغير الضغط من مركب SrN. حيث تظهر هذه المركبات سلوك شبه معدني مغناطيسي مع فجوة ناتجة عن التهجين p-d^0. فالعزم المغناطيسي ينشئ بشكل أساسي من المدار p لذرة الازوت N مع عزم مغناطيسي كلي للمركب يساوي $1\mu_\beta$.

الكلمات المفتاحية : CaN, SrN , DFT, PP-WP, اللف المستقطب، شبه المعادن.

Résumé

Des calculs ab-initio ont été réalisé pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés *A*N (*A*= Ca, Sr) dans la phase rock-Salt. Nous avons utilisé la méthode d'ondes planes et pseudo-potentielles (PP-PW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémentée dans le code CASTEP. L'effet d'échange-corrélation a été traité dans le cadre de l'approximation GGA-PBE en tenant compte l'effet du spin polarisé. L'optimisation géométrique a été réalisée pour une gamme de pression variant entre -10 et 50 GPa. D'après les valeurs de la compressibilité, le composé CaN est plus résistive au changement de pression que le composé SrN. Ces composés présentent un comportement demi métallique ferromagnétique avec un gap provient de l'hybridation p- d^0. Le moment magnétique est principalement originaire de l'orbitale incomplet p de l'atome d'azote N avec un moment magnétique total égal à $1\mu_B$.

Mots-clés : DFT ; PP-PW ; CaN ; SrN ; polarisation en spin ; demi-métallicité.

Abstract

Ab-initio calculations have been realized to study the structural, electronic and magnetic properties of *A*N (*A*= Ca, Sr) compounds in the rock-salt phase. We have used the pseudo-potential plane wave method (PP-PW) based on the density functional theory (DFT) as implemented in the CASTEP code. The exchange-correlation effect was treated using the GGA-PBE approximation taking into account the two spin states. The geometric optimization is realized for a pressure range from -10 to 50 GPa. According to the compressibility values, the CaN compound is more resistant to pressure effect than the SrN compound. These compounds exhibit a half-metallic ferromagnetic behavior with a gap resulting from the p - d^0 hybridization. The magnetic moment is mainly originates from the incomplete p orbital of the N atom with a total magnetic moment equal to 1 μ_B.

Keywords: DFT; PP-PW; CaN; SrN; spin polarization; half-metals.

Dédicaces

Ce travail est dédié particulièrement à mes parents qui m'ont soutenu tout au long de ma vie scolaire et universitaire ;

A mes très chers frères et mes très chères sœurs ;

A Tous mes amis ;

A tous ceux qui mon aider de près ou loin pour l'accomplissement de ce modeste travail.

A tous mes collègues de la promotion master en physique des matériaux.

Et à tous les scientifiques sans exception.

S. Belouassaa

Remerciements

En tout premier lieu, je remercie Allah, tout puissant, de m'avoir accordé la puissance et la volonté pour achever ce travail.

Le travail présenté dans ce mémoire en physique des matériaux a été effectué dans le laboratoire d'Etudes des Surfaces et Interfaces des Matériaux Solides(LESIMS) de l'université Ferhat ABBAS Sétif-1.

Je tiens tout d'abord à exprimer toutes mes reconnaissances à mon encadreur monsieur ***Dr GUECHI Nacir****, Maître de conférences classe A à l'université Ferhat ABBAS Sétif-1, d'avoir accepté de diriger et suivre ce travail. Et pour le temps qu'il m'a consacré et l'aide qui m'a apporté malgré ses occupations scientifiques et pédagogiques.*

J'adresse aussi mes chaleureux remerciements à mon Co-encadreur ***Dr DEHBAOUI Mourad*** *et à l'ensemble des enseignants du département des sciences de la matière de la faculté des sciences de l'université de Médéa qui ont contribué à ma formation.*

Je remercie vivement le président et les deux examinateurs du jury. Je vous remercie d'avance pour vos remarques et suggestions.

Un très grand merci pour les deux doctorantes ***KOLLI Ahlem*** *et* ***BENAISTI Ilham****, pour leur précieuse assistance et leur aide, avant et durant la réalisation de ce travail.*

Enfin, mes sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Table des matières

A. Introduction générale ... 1

Bibliographie ... 3

I. Théorie de la fonctionnelle de la densité ... 5

I.1 Introduction ... 5

I.2 Approche ab-initio ... 5

I.3 Equation de Schrödinger ... 5

I.4 Approximation de Born-Oppenheimer ... 6

I.5 Approximation de Hartree ... 7

I.6 Approximation de Hartree Fock ... 8

I.7 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ... 9

I.7.1 Modèle de Thomas-Fermi ... 9

I.7.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn ... 10

I.7.3 Equations de Kohn-Sham ... 12

I.7.4 Fonctionnelles d'échange-corrélation ... 15

I.7.5 Résolution des équations de Kohn-Sham ... 18

Bibliographie ... 20

II. Méthode des pseudo-potentiels et ondes planes ... 23

II.1 Introduction ... 23

II.2 L'approche des ondes planes ... 23

II.2.1 Description d'un cristal ... 23

II.2.2 Théorème de Bloch ... 24

II.2.3 Échantillonnage de la zone de Brillouin ... 25

II.2.4 L'énergie de coupure ... 26

II.3 L'approche des pseudo-potentiels ... 27

II.3.1 L'approximation du cœur gelé ... 27

II.3.2 Concept des pseudo-potentiels ... 27

II.3.3 Construction des pseudo-potentiels ... 28

Bibliographie ... 30

III. Résultats et discussions ... 32

III.1 Introduction ... 32

III.2 Méthode et détails des calculs ... 32

III.3 Propriétés structurales des composés *A*N (*A*= Ca, Sr) ... 33

III.3.1 Description de la structure cristalline ... 33

III.3.2 Paramètres d'équilibre et effet de pression ... 34

III.4 Propriétés électroniques des composés *A*N (A= Ca, Sr) ... 37

III.4.1 Zone de Brillouin 37
III.4.2 Structures des bandes 38
III.4.3 Densité des états électroniques 43
III.5 Propriétés magnétiques des composés *A*N (A= Ca, Sr) 45
III.5.1 Notions de base sur le magnétisme 45
III.5.2 Moment magnétique 46
III.5.3 Polarisation en spin 48
Bibliographie 50
B. Conclusion générale 52

Liste des figures et des tableaux

Fig. I. 1: (a) système réel d'électrons en interaction ; (b) système effectif d'électrons indépendants de même énergie et densité électronique que le système réel. 13

Fig. I. 2: Les trois équations interdépendantes de Kohn et Sham..... 15

Fig. I. 3: Représentation du cycle auto-cohérant. 19

Fig. II. 1: Convergence de l'énergie de coupure (Ecut − off). 26

Fig. II. 2: Construction de la pseudo-fonction d'onde et le pseudo-potentiel. 28

Fig. III. 1: Structure cristalline des composés $AN(A = \mathrm{Ca}, \mathrm{Sr})$..... 33

Fig. III. 2: Variation de l'énergie totale de la maille primitive en fonction du volume. 35

Fig. III. 3: Effet de pression sur *a* et V de la cellule conventionnelle. 37

Fig. III. 4: Zone de Brillouin des composés $\mathrm{AN}(\mathrm{A} = \mathrm{Ca}, \mathrm{Sr})$. 38

Fig. III. 5: Structures des bandes du composé CaN à -10GPa, 0 GPa et 40GPa. 39

Fig. III. 6: Structures des bandes du composé SrN a -10GPa, 0 GPa et 40 GPa 40

Fig. III. 7: Effet de la pression sur le gap énergétique. 42

Fig. III. 8: Densités d'états totale et partielles du composé CaN à 0GPa. 44

Fig. III. 9: Densités d'états totale et partielles du composé SrN à 0GPa. 44

Fig. III. 10: Schéma montrant les différents arrangements magnétiques : a) diamagnétique, b) paramagnétique et c) ferromagnétique..... 46

Fig. III. 11: Effet de pression sur les moments magnétiques des composés CaN et SrN. . 48

Fig. III. 12: Effet de la pression sur la polarisation en spin. 49

Tab. III. 1: Valeurs à l'état d'équilibre des paramètres structurales de la maille conventionnelle. 36

Tab. III. 2: Effet de pression sur le gap Eg et la polarisation en spin P(%) dans CaN..... 41

Tab. III. 3: Effet de pression sur le gap Eg, la polarisation P(%) dans SrN..... 41

Tab. III. 4: Valeurs des moments magnétiques total et partiels de CaN. 47

Tab. III. 5: Valeurs des moments magnétiques total et partiels de SrN..... 47

Introduction générale

A. Introduction générale

La micro-électronique s'est révélée comme un bouleversement technologique majeur depuis l'apparition du premier transistor en 1954.L'amélioration des performances des puces des ordinateurs a pu se réaliser grâce à une réduction accrue des tailles de composants qui sont actuellement de l'ordre nanométrique. A cette échelle, il est nécessaire de prendre en compte la nature quantique des électrons, ce qui a imposé de développer de nouveaux domaines de la physique. Parmi les alternatives intéressantes se trouve l'électronique de spin où la spintronique dont en plus de la charge des électrons, leur spin est aussi pris en considération pour agir sur la mobilité des électrons et ouvrir un champ d'application sur la miniaturisation des systèmes de stockage et la détection magnétique de l'information [1].

La manipulation simultanée du spin et de la charge des électrons requiert des matériaux innovants en vue de réaliser de nouveaux composants pouvant répondre aux contraintes de performance et de miniaturisation [1]. Parmi ces matériaux les demi-métaux ferromagnétiques qui ont été découvert par DeGroot et ses collaborateurs en 1983 [2]. Ces matériaux demi-métalliques ont attiré beaucoup d'attention surtout pour leurs applications potentielles en spintronique. Cela à cause de la présence d'un gap énergétique dans une seule direction de spin au niveau de Fermi (donc un caractère semi-conducteur) et un caractère métallique pour l'autre direction de spin. Ceci conduit à une polarisation en spin de 100% des électrons. Ils présentent de ce fait de bons candidats pour être utilisés comme des injecteurs de spin pour les mémoires magnétiques à accès aléatoire (MRAM : Magnetic Random Access Memories) et d'autres dispositifs spintroniques.

Les matériaux demi-métalliques ferromagnétiques comme ceux cités dans la référence [3], les carbures [4, 5] et les nitrures d'alcalino-terreux [4-6] qui ne contiennent ni métaux de transition ni des ions des terres rares, présentent un mécanisme différent pour leur magnétisme. Le magnétisme dans ces composés est lié aux orbitales atomiques *p* et non aux orbitales atomiques *d* ou *f* comme les métaux de transition et les terres rares.

Aujourd'hui, les nitrures de métaux alcalinoterreux, attirent l'attention de beaucoup de chercheurs à cause de ses diverses propriétés. Parmi ces matériaux, CaN et SrN [7-12] qui sont des candidats prometteurs en spintronique. En utilisant la théorie de la densité fonctionnelle, plusieurs études ont été réalisées sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des nitrures de métaux alcalino-terreux par Palanichamy et al. [8], Geshi et al. [9]. Ils ont montré que ces matériaux sont des demi-métaux ferromagnétiques et présentant

des propriétés physiques remarquables telles que : une polarisation en spin importante, et une température de Curie élevée.

Dans ce travail, nous avons concentré sur les nitrures d'alcalinoterreux comme des matériaux demi-métalliques ferromagnétiques en utilisant des calculs ab-initio. Nous avons présenté une étude théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de deux composés *A*N (*A* = Ca, Sr) dans la phase rock Salt.

Le manuscrit est scindé en trois parties distinctes. Nous avons commencé par une introduction générale. Dans le premier chapitre, nous avons décrit le cadre théorique des calculs ab-initio sur les quels sera effectué ce travail, nous avons parlé sur les approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger multi-corps, en particulier la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui repose sur la considération que, l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la densité électronique. Dans le deuxième chapitre, nous avons discuté la méthode des pseudo-potentiels et ondes planes (PP-PW : Pseudo Potential Plane Wave) qui est implémentée dans le code CASTEP. Un troisième chapitre résume les différents résultats obtenus des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de ces deux composés binaires *A*N (*A* = Ca, Sr) et leurs interprétations, en comparant avec d'autres travaux disponibles dans la littérature. Nous avons terminé par une conclusion générale sur les différents points abordés précédemment.

Bibliographie

[1] C. Thomas, "Propriétés magnétiques et structure électronique des semi-conducteurs magnétiques dilués de type 2-VI". Diss. Thèse de doctorat. 2008.

[2] R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen, and K. Buschow, "New class of materials: half metallic ferromagnets," Physical Review Letters, vol. 50, p. 2024, 1983.

[3] K. Kusakabe, M. Geshi, H. Tsukamoto, and N. Suzuki, "New half-metallic materials with an alkaline earth element," Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 16, p. S5639, 2004.

[4] L. Beldi, H. Bendaoud, K. O. Obodo, B. Bouhafs, S. Méçabih, and B. Abbar, "First principles study of the electronic structure, magnetism, and phonon dispersions for CaX (X = C, N) compounds," Computational Condensed Matter, vol. 17, p. e00336, 2018.

[5] L. Beldi, H. Bendaoud, K. Obodo, B. Abbar, and B. Bouhafs, "Prediction of a Dynamically Stable New Half-Metallic Phase for the BaN and BaC Compounds," Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, pp. 1-14, 2018.

[6] O. Volnianska, P. Jakubas, and P. Bogusławski, "Magnetism of CaAs, CaP, and CaN half-metals," Journal of Alloys and Compounds, vol. 423, pp. 191-193, 2006.

[7] G. Y. Gao, K. L. Yao, and N. Li, "Preserving the half-metallicity at the surfaces of rock salt CaN and SrN and the interfaces of CaN/InN and SrN/GaP: a density functional study," Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 23, p. 075501, 2011.

[8] R. R. Palanichamy, G. S. Priyanga, A. J. Cinthia, A. Murugan, A. A. Meenaatci, and K. Iyakutti, "Half metallic ferromagnetism in alkaline-earth metal nitrides XN (X=Ca, Sr and Ba): A first principles study," Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 346, pp.26-37, 2013.

[9] M. Geshi, K. Kusakabe, H. Nagara, and N. Suzuki, "Synthetic ferromagnetic nitrides: First-principles calculations of CaN and SrN," Physical Review B, vol. 76, p. 054433, 2007.

[10] M. H. A. Mazouz, A. Aiche, D. Bendouma, and A. Tadjer, "First-Principles study of lattice dynamics and thermal properties of Alkaline-Earth metal nitrides CaN, SrN, and BaN," Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, vol. 30, pp. 2091-2097, 2017.

[11] K. Özdogan and I. Galanakis, "First-principles computed electronic and magnetic properties of zinc blende alkaline-earth pnictides," Journal of Advanced Physics, vol. 1, pp. 69-77, 2012.

[12] H. S. Sharifzadeh, S. S. Sharifzadeh, F. Kanjouri, and A. Esmailian, "Mechanical properties of CaN, SrN, and BaN compounds by density functional theory," Journal of Theoretical and Applied Physics, vol. 7, p. 16, 2013.

CHAPITRE I

Théorie de la fonctionnelle de la densité

I. Théorie de la fonctionnelle de la densité

I.1 Introduction

La théorie quantique des solides a pour objet d'étudier les propriétés physiques des solides à partir de leurs constituants microscopiques. Il s'agit de décrire et/ou de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure microscopique, et des interactions entre particules élémentaires, les ions et les électrons qui le composent [1].

Dans les années (1925), Erwin Schrödinger a proposé une formalisation mathématique pour la description quantique d'un système atomique, moléculaire ou cristallin. Ce formalisme est l'équation de Schrödinger qui décrit le mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes sous la forme d'une équation d'onde. Cette équation est la clé de voûte de la physique quantique. Malheureusement, elle possède une solution exacte seulement pour des systèmes atomiques ou moléculaires qui comporte un seul électron. Pour ce fait, dans la majorité des cas l'équation est trop compliquée pour admettre une solution analytique de sorte que sa résolution est approchée et/ou numérique, c.-à-d. pour des systèmes possédant un nombre d'électrons plus important, on doit penser se contenter d'une solution approchée.

I.2 Approche ab-initio

Le terme ab-initio est latin, il veut dire « Premier Principe ». Ce nom est donné à des calculs qui sont dérivés directement à partir des principes théoriques (l'équation de Schrödinger) sans inclusion de données expérimentales. Contrairement aux méthodes semi-empiriques, qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées. Donc, pour la méthode ab-initio il suffit de connaitre la composition du matériau étudié pour résoudre l'équation de Schrödinger.

I.3 Equation de Schrödinger

En mécanique quantique, l'état et toutes les propriétés d'un système quantique ; atome, molécule ou solide peuvent être obtenues en résolvant l'équation de Schrödinger [2, 3]:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_K) = E\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_K) \quad \text{(I.1)}$$

Où $\vec{r}_i$ et $\vec{R}_K$ sont respectivement les vecteurs de la position des électrons et noyaux. E et Ψ sont respectivement l'énergie totale et la fonction d'onde totale du système.

L'opérateur $\widehat{H}$ est l'hamiltonien totale définissant la somme de toutes les contributions cinétique set les interactions colombiennes qui résultent de la présence des forces électrostatiques, il est donné par l'équation suivante :

$$\widehat{H} = T_n + T_e + V_{n_e} + V_{n_n} + V_{e_e} \quad \text{(I.2)}$$

Avec :

$T_n = -\frac{\hbar^2}{2M_k}\sum_k \vec{\nabla}_k^2$: terme d'énergie cinétique des noyaux.

$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \vec{\nabla}_i^2$: terme d'énergie cinétique des électrons.

$V_{n_e} = -ke^2 \sum_{i,k} \frac{Z_k}{|\vec{R}_K - \vec{r_i}|}$: terme d'interaction électrons-noyaux.

$V_{n_n} = \frac{ke^2}{2}\sum_{K,L\neq K} \frac{Z_K Z_L}{|\vec{R}_K - \vec{R}_L|}$: terme d'interaction noyaux- noyaux.

$V_{e_e} = \frac{ke^2}{2}\sum_{i,j\neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r_j}|}$: terme d'interaction électrons-électrons.

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$\left(T_n + T_e + V_{n_e} + V_{n_n} + V_{e_e}\right)\Psi\left(\vec{r}_i, \vec{R}_K\right) = E\Psi\left(\vec{r}_i, \vec{R}_K\right) \quad \text{(I.3)}$$

Cette équation contient 3N variables, N étant le nombre d'atome du cristal. Puisque le nombre de variables est de l'ordre de10^{23} atomes/cm^3 pour un solide cristallin. Donc la résolution exacte est impossible à cause du nombre des interactions, ce problème est connu dans la physique théorique sous le nom « problème à plusieurs corps ». La solution donc ne peut être qu'approchée, et le recours à certaines approximations est indispensable.

I.4 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born et Oppenheimer constitue la première approche dans la simplification de l'équation de Schrödinger [4]. Elle constitue le point de départ de toutes les approches de la chimie quantique. Cette approximation est basée sur l'approximation adiabatique, normée « approximation adiabatique de B.O » [5-8]. Elle considère que le mouvement des électrons et des noyaux sont découplés à cause de la grande différence de masse entre les noyaux et les électrons (environ 2000 fois), donc le mouvement des noyaux est négligeable par rapport à celui des électrons. Par conséquent, la résolution de l'équation de Schrödinger revient à calculer les énergies électroniques pour des positions nucléaires fixées. Donc le mouvement des noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique T_n est nulle et l'énergie potentielle d'interaction noyaux-noyaux devient une constante.

Donc l'équation de Schrödinger s'écrit avec un nouvel hamiltonien d'électrons H définit comme :

$$H = T_e + V_{n_e} + V_{e_e} \tag{I.4}$$

Donc l'équation de Schrödinger peut être écrite sous la forme suivante :

$$\left(T_e + V_{n_e} + V_{e_e}\right)\Psi_e\left(\vec{r}_i, \vec{R}_K\right) = E_e\Psi_e\left(\vec{r}_i, \vec{R}_K\right) \tag{I.5}$$

Les positions des noyaux $\vec{R}_K$ sont des paramètres fixés pendant les calculs, E_e représente l'énergie d'électrons qui se déplacent dans le champ électrique crée par les noyaux fixes.

Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du des électrons, On a donc réduit la complexité du problème, mais il reste encore très difficile car l'équation de Schrödinger n'admet pas de solution analytique sauf dans des cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène, donc pour donner une solution à cette équation on passe à d'autres approximations pour résoudre ce problème.

I.5 Approximation de Hartree

L'approximation de Born-Oppenheimer a considéré seulement la partie électronique, mais l'équation de Schrödinger n'est toujours pas résolue, à cause du nombre presque infini des variables. Donc Il devient nécessaire de solutionner ce problème sur la base du problème d'un électron unique. En 1928, Hartree [9] a proposé une méthode qui est basée sur la notion des électrons indépendants. C'est à dire, le système à N électrons devient un ensemble d'électrons indépendants, sans corrélations et sans états de spin, chacun se déplaçant dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système. Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérant au problème du système électronique. Elle a quatre conséquences importantes :

- La répulsion colombienne totale Ve_e du système électronique est surestimée.
- Simple a résolu mais ne donne pas de très bon résultat.
- Chaque électron ressent sa propre charge.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pris en compte.

L'hamiltonien total peut alors être écrit comme une somme d'Hamiltonien mono-électroniques :

$$H_e = \sum_{i=1}^{Ne} h_i \tag{I.6}$$

Où h_i est l'hamiltonien mono-électronique. La fonction d'onde électronique qui permet de résoudre cet hamiltonien est constituée d'un produit mono-électronique. Elle est appelée produit de Hartree (Hartree Product (HP)) :

$$\Psi(x_1, x_2, \ldots; x_n) = \left|\phi_i(x_1)\phi_j(x_2) \ldots\ldots\ldots \phi_k(x_n)\right| \quad \text{(I.7)}$$

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons. Le principe d'exclusion de Pauli étant plus grave, l'approximation de « Hartree-Fock » prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

I.6 Approximation de Hartree Fock

En 1930, Fock a montré que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli et la nature fermionique des électrons, la fonction d'onde à N électrons donc doit être antisymétrique [10, 11] :

$$\Psi(x_1; x_2) = -\Psi(x_2; x_1) \quad \text{(I.8)}$$

La généralisation de la méthode de Hartree qui prend en caractérisation ces derniers critères est proposée en 1930 par Fock-Slater, est connue par la méthode de Hartree Fock [12-14]. Cette généralisation est assurée en remplaçant les fonctions d'ondes de Hartree par un déterminant de Slater d'ordre N qui respect l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi(x_1, x_2, \ldots\ldots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{bmatrix}\phi_1(x_1) & \cdots & \phi_N(x_1)\\ \vdots & \ddots & \vdots\\ \phi_1(x_N) & \cdots & \phi_N(x_N)\end{bmatrix} \quad \text{(I.9)}$$

Où $1/\sqrt{N!}$ est un constant de normalisation.

La solution de l'équation de Schrödinger reste toujours approximative. Il est noté que les méthodes précédentes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Dans le cas des métaux l'approche d'HF conduit à des contradictions avec l'expérience puisqu'elle trouve une densité d'état nulle au niveau de Fermi. Ceci met une évidence, les effets de corrélation entre électrons sont absents dans cette approximation.

Ces limitations ont été contournées en partie par l'approximation de la fonctionnelle de la densité (DFT), où c'est à partir de la densité électronique et non des fonctions d'ondes, l'équation de Schrödinger est résolue. La DFT traite les effets d'échange et de corrélation de façon approximative au moyen de la définition d'une fonctionnelle d'échange-corrélation et permet aussi d'intégrer à son formalisme le traitement de l'énergie de corrélation électronique.

I.7 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La naissance de la théorie moderne de la fonctionnelle de la densité (DFT : $Desity\ functional\ theory$) vint avec la publication des deux articles de Hohenberg et Kohn en 1964 [15], et de Kohn et Sham en 1965 [16], qui fondèrent les bases de cette théorie. La DFT s'est donnée pour le but de déterminer à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique ($\rho(\vec{r})$), les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons, en interaction avec les noyaux ponctuels. La théorie de la DFT constitue une théorie exacte des effets de corrélations électroniques.

I.7.1 Modèle de Thomas-Fermi

La théorie de la fonctionnelle de la densité tire ses origines du modèle de Thomas-Fermi, développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi [17, 18] en 1927. La méthode de Thomas-Fermi repose sur un modèle statistique quantique des électrons (la statistique de Fermi-Dirac et le gaz homogène d'électrons : $\rho(\boldsymbol{r}) = Cste$) qui ne prend en compte que l'énergie cinétique, c'est-à-dire, ils ont essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité. Ils ont utilisé l'expression locale de l'énergie cinétique et l'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogène pour construire les mêmes quantités pour le système.

$$E_{\propto} = \int \varepsilon_{\propto}[\rho(r)]dr \tag{I.10}$$

Où $\varepsilon_{\propto}[\rho(r)]$ représente la densité d'énergie correspondante a la position $\propto$ pour le gaz homogène d'électrons, cette méthode repose sur un modèle statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée était le postulat que les électrons sont distribués de manière uniforme dans l'espace des phases, avec deux électrons dans chaque élément de volume h^3. Pour chaque élément de coordonnées de l'espace volumique dr^3, il est possible de remplir une sphère d'espace de mouvement jusqu'à l'impulsion de Fermi p_f.

$$\left(\frac{4}{3}\right)\pi {p_f}^3\,(r) \tag{I.11}$$

La mise en équation du nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne :

$$n(r) = 8\pi/3\hbar^3\, {p_f}^3\,(r) \tag{I.12}$$

La densité électronique possède notamment les propriétés suivantes :

$$\rho(r \to \infty) = 0\,; \rho(\vec{r})d^3r = N;\ \rho(\vec{r}) \geq 0 \tag{I.13}$$

La résolution de cette équation pour p_f et sa substitution dans la formule de l'énergie cinétique classique conduit directement à l'obtention d'une énergie cinétique, représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$T_{TF}[n] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int n^{\frac{5}{3}}(r)d^3r \qquad \text{(I.14)}$$

De cette manière, il leur a été possible de calculer l'énergie d'un atome, en utilisant cette fonctionnelle d'énergie cinétique combinée avec l'expression classique des interactions noyau-électron et électron–électron qui peuvent aussi être exprimées en fonction de la densité électronique :

$$E_{TF}[n] = T[n] + E_H[n] + E_{ext}[n] \qquad \text{(I.15)}$$

$$E_{TF}[n] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int n^{5/3}(r)d^3r + \int V_{ext}(r)n(r)dr + 1/2 \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}drdr' \qquad \text{(I.16)}$$

Bien que cela soit une importante première étape, la précision de l'équation de Thomas-Fermi reste cependant limitée, parce que la fonctionnelle de l'énergie cinétique résultante est approximée mais aussi parce que cette méthode ne tient pas compte de l'énergie d'échange, conséquence du principe de Pauli, ni de la corrélation électronique [19].

Cependant, la méthode de Thomas-Fermi-Dirac reste relativement imprécise pour la plupart des applications. La méthode de Thomas-Fermi a été notamment utilisée pour les équations d'états des éléments chimiques mais sa portée ne peut être guère plus étendue. Edward Teller a en effet montré en 1962 que la théorie de Thomas-Fermi était incapable de décrire la liaison moléculaire [20]. La plus grande source d'erreur provenant de l'écriture de l'énergie cinétique qui peut toutefois être améliorée en y ajoutant la correction proposée en 1935 par Carl von Weizsäcker qui prend en compte le gradient de la densité dans l'expression de la fonctionnelle de l'énergie cinétique [21] :

$$T_W[n] = \frac{1}{8}\frac{\hbar^2}{8m}\int \frac{|\nabla n(r)|^2}{n(r)}\,dr \qquad \text{(I.17)}$$

I.7.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'approche développé par Pierre Hohenberg et Walter Kohn est pour reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964 [15].

•Théorème 1 :

Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique ρ ($\vec{r}$) permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$E[\rho(\mathrm{r})] = T_e[\rho(\mathrm{r})] + U_{e_e}[\rho(\mathrm{r})] + U_{n_e}[\rho(\mathrm{r})] \quad \text{(I.18)}$$

Le terme $U_{n_e}[\rho(\mathrm{r})]$ représente l'interaction noyaux-électrons et les termes indépendants du système sont regroupés dans la fonctionnelle dite de Hohenberg et Kohn (F_{HK}) comme suite :

$$F_{HK}[\rho(\mathrm{r})] = T_e[\rho(\mathrm{r})] + U_{e_e}[\rho(\mathrm{r})] \quad \text{(I.19)}$$

Donc, la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(r)]$ se compose de deux termes, le premier purement cinétique, et l'autre c'est la fonctionnelle de l'énergie potentielle due aux interactions entre les électrons. De l'autre côté :

$$U_{n_e}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{(I.20)}$$

En conséquence :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{(I.21)}$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode Hartree-Fock dont laquelle l'énergie totale du système est fonctionnelle de la fonction d'onde.

•Théorème 2

Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale de l'état fondamental est minimale pour la densité d'état fondamentalρ_0 par rapport à toutes les densités conduisant au nombre correct d'électrons.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad \text{(I.22)}$$

Avec : ρ_0 représente la densité de l'état fondamental.

Ce second théorème équivaut à un principe de minimisation qui peut être utilisé pour déterminer la densité fondamentale. Si la forme de la fonctionnelle de l'énergie est connue, la densité peut être déterminée en utilisant le second théorème.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit [15] :

$$E_{Vext}[\rho] = \underbrace{< \Psi|\hat{T} + \hat{V}|\Psi >}_{F_{HK[\rho]}} + < \Psi|V_{ext}|\Psi > \quad \text{(I.23)}$$

$$E_{Vext}[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{(I.24)}$$

Où :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + U_{e_e}[\rho(r)] \quad \text{(I.25)}$$

Le fonctionnel $F_{HK}[\rho]$ est universel pour n'importe quel système d'électrons.

Le terme $F_{HK}[\rho(r)]$ regroupe l'énergie cinétique et l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons reste indéterminé, dans ce contexte, Kohn et Sham [16] ont proposé l'équation $F[\rho(r)]$ suivante :

$$F[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad \text{(I.26)}$$

Où : T_0 est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons de densité ρ sans interactions, E_H est l'interaction coulombienne d'Hartree et E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, ce dernier terme n'est pas pris en compte dans l'approximation de Hartree, il décrit toutes les contributions quantiques à N-corps et qui est aussi une fonctionnelle de la densité électronique [22]. Si (I.25) = (I.26), on obtient :

$$F[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] \quad \text{(I.27)}$$

$$T_0[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + U_{e_e}[\rho(r)] \quad \text{(I.28)}$$

On trouve :

$$E_{XC}[\rho(r)] = \{T_e[\rho(r)] - T_0[\rho(r)]\} + \{U_{e_e}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]\} \quad \text{(I.29)}$$

Grâce à cette simplification, le problème à deux inconnues a été remplacé par un problème à une seul inconnue E_{xc}.Ce dernier offert un cadre théorique qui permettre de percevoir la résolution de l'équation de Schrödinger en utilisant la densité électronique $\rho(\vec{r})$ comme variable principale.

I.7.3 Equations de Kohn-Sham

Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de la densité électronique [23]. Le point faible de cette démarche résidait cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitales, il ne leur permettait pas d'atteindre une précision satisfaisante. Après une quarantaine d'année d'efforts, c'est finalement l'approche de Kohn et

Sham qui s'est imposée, car le seul terme qu'elle laisse indéterminé est le plus petit de l'énergie totale : le terme d'échange corrélation.

L'idée de base du théorème de Kohn-Sham consiste à remplacer un système réel interactif en un système fictif non interactif (un système exact d'équations auto-cohérentes à un électron). Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions *non interactifs* placés dans un *potentiel effectif* et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif (Fig. I.1).

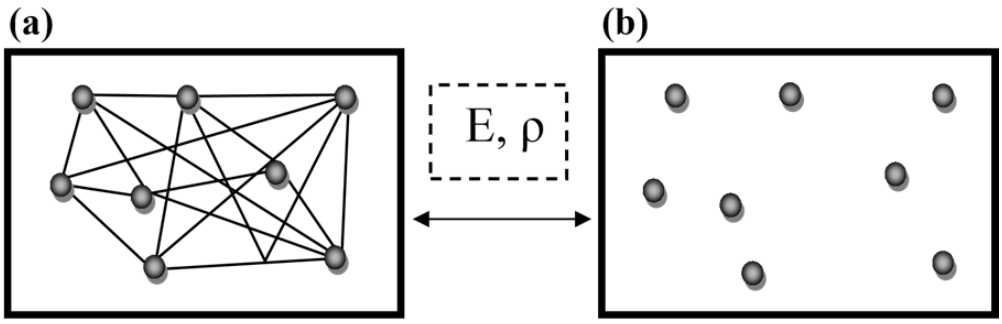


Fig. I. 1: (a) système réel d'électrons en interaction ; (b) système effectif d'électrons indépendants de même énergie et densité électronique que le système réel.

Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn $F\ [\rho(r\ )\ ]$ pour le système interactif peut être écrit comme suit :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \qquad \text{(I.30)}$$

Où :

$T_0[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant.

$E_H[\rho(\vec{r})]$: désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons.

$E_{XC}[\rho(\vec{r})]$: Est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter électronique appelée Énergie d'échange-corrélation.

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$: inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle

des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$:
L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\vec{\nabla}_e^2 + \hat{V}_{eff}\,(\vec{r}\ )\right]|\varphi_i(\vec{r})\rangle = \mathcal{E}_i|\varphi_i(\vec{r})\rangle, (i = 1, \dots, N) \tag{I.31}$$

Où le potentiel effectif est de forme :

$$\hat{V}_{eff} = V_{ext} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r'}|}\,d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} \tag{I.32}$$

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial\rho(\vec{r})} \tag{I.33}$$

Et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N}|\varphi_i(\vec{r})|^2 \tag{I.34}$$

Les trois équations de Kohn et Sham pour un électron peuvent être définit comme suit :

La première : donne la définition du potentiel effectif dans lequel immergent les électrons :

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{ext} + V_H[\rho(r)] + V_{XC}[\rho(r)] \tag{I.35}$$

Où :

$$V_H[\rho(\vec{r})] = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r'}|}\,d\vec{r}' \tag{I.36}$$

$V_H[\rho(r)]$: est le potentiel de Hartree des électrons.

La seconde : utilise le potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les fonctions d'ondes à une seule particule (φ_i)

$$[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\vec{\nabla}_e^2 + V_{eff}(r)]\varphi_i(r) = \mathcal{E}_i\varphi_i(r) \tag{I.37}$$

Avec $\mathcal{E}i\ et\ \varphi i(r)$sont respectivement, l'énergie d'une orbitale Kohn- Sham et la fonction d'onde propre à une particule.

La troisième : indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions mono électroniques φi :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N}|\varphi_i(r)|^2 \tag{I.38}$$

Résumons les équations de Kohn et Sham interdépendants dans la Fig. I. 2 :

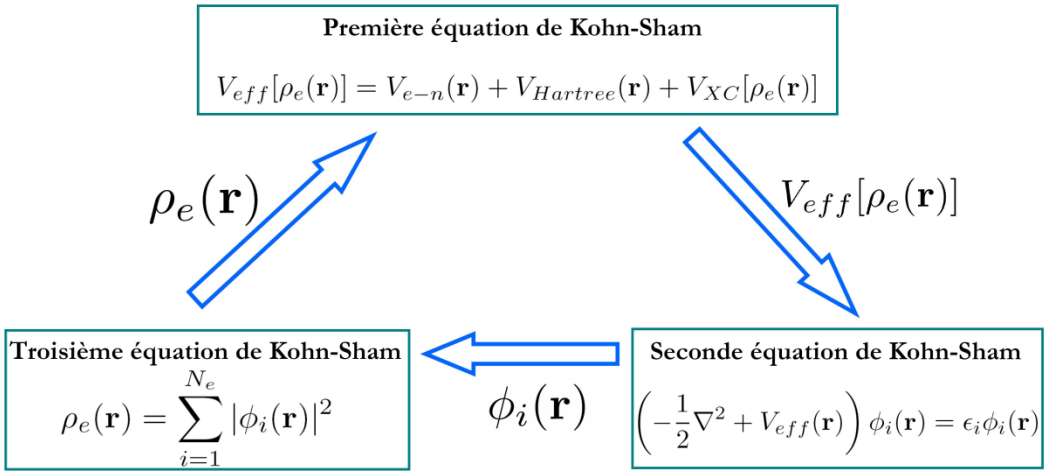


Fig. I. 2: Les trois équations interdépendantes de Kohn et Sham.

Les trois équations interdépendantes de Kohn et Sham doivent être résolues de manière auto-cohérente (self-consistante) afin de trouver la densité de l'état fondamental. Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces trois équations.

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte mais pour que les équations de Kohn et Sham deviennent utilisables dans la pratique, nous sommes besoin de proposer une formulation de E_{xc} $[\rho\ (r)]$ et pour cela, nous sommes obligés de passer par des approximations.

I.7.4 Fonctionnelles d'échange-corrélation

L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho]$. Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter-électronique coulombienne en $\frac{1}{|r-r\prime|}$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet

est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'ondes électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de *"self interaction"*, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

Différentes types d'approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{XC} ont été développées, parmi lesquelles on cite les suivantes :

a) Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale ou LDA transforme la DFT, théorie exacte à N corps en une théorie approchée facile à exploiter. Elle est basée sur le modèle du gaz uniforme d'électron de Tomas et Fermi (la densité électronique d'un gaz d'électrons est homogène). La fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho_e]$ s'écrit [24]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\mathcal{E}_{xc}(\rho)dr^3 \tag{I.39}$$

Où ε_{xc} désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ et le potentiel d'échange-corrélation devient :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \left(\frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta\rho(r)}\right) = E_{xc}|(\rho) + \frac{\rho(r)\left(\delta E_{xc}(\rho)\right)}{\delta\rho}| \tag{I.40}$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\vec{\nabla}_i^2 + V_{e_n}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{xc}^{LDA}(r)\right)\varphi_i(r) = \mathcal{E}_i\varphi_i(r) \tag{I.41}$$

La fonction $\mathcal{E}_{xc}(\rho_e)$ peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suit:

$$\mathcal{E}_{xc}(\rho) = \mathcal{E}_x(\rho) + + \mathcal{E}_c(\rho) \tag{I.42}$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [25] :

$$E_x(\rho) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\rho(r)\right)^{\frac{1}{3}} \tag{I.43}$$

Des valeurs précises de $E_c(\rho)$sont disponibles par des calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder [26]. Il existe aujourd'hui dans la littérature, différentes paramétrisations,

numériques ou analytiques de E_c (ρ)dont parmi les plus connues, celle de Hedinet Lundqvist [27]. Pour une molécule ou un solide on suppose implicitement que l'on peut obtenir l'énergie d'échange-corrélation pour un système inhomogène en considérant le gaz d'électrons comme homogène dans des portions infinitésimales de celui-ci. On peut alors appliquer localement à ces régions les résultats du gaz homogène et la sommation de ces contributions individuelles donne une valeur approchée de l'échange-corrélation du système inhomogène. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de Zunger et Freeman [28], ainsi que ceux de Moruzzi et al. [29].

b) Introduction du spin (LSDA)

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA. L'introduction du spin consiste à prendre en compte deux populations, ρ (↑) et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice de la densité. Le système et Exc sont alors décrits par ces deux fonctions. Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par [30, 31] :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho\uparrow,\rho\downarrow] = \int [\mathcal{E}_{xc}(\rho\uparrow(\vec{r}),\rho\downarrow(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r}^3] \quad \text{(I.44)}$$

Où : $\mathcal{E}_{xc}(\rho\uparrow(r),\rho\downarrow(r))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

c) L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé [32, 33] est appelée aussi méthode non locale, a été développée pour les systèmes réels inhomogènes (c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale) de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction du gradient de la densité. L'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\mathcal{E}_{XC}\big[[\rho(\vec{r}),|\nabla\rho(\vec{r})|]\big]\,d\vec{r}^3 \quad \text{(I.45)}$$

$\mathcal{E}_{XC}\big[[\rho(\vec{r}),|\nabla\rho(\vec{r})|]\big]$: représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA, en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Il existe plusieurs versions de la GGA et on cite par exemple :

GGA-PBE (ou GGA-96) : introduite par Perdew, Burke et Ernzerhof en 1996,
GGA-PBEsol : une version révisée en 2008 de GG-PBE ; bien adaptée à l'étude des systèmes solides,
GGA-WC : introduite par Wu-Cohen en 2006,

I.7.5 Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérant illustré par l'organigramme de la Figure I. 3. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \mathcal{E}_i s)C_i = 0 \qquad \text{(I.46)}$$

Où *H* représente la matrice hamiltonienne et *s* est la matrice de recouvrement.
Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.
Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités $\rho_{in}\ et\ \rho_{out}$ de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^{i} + \alpha\rho_{out}^{i} \qquad \text{(I.47)}$$

I : représente la $iéme$itération et $\boldsymbol{\alpha}$ un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée (voir Fig. I. 3).

Diverses méthodes ont été adoptées pour la résolution des équations de Kohn-Sham. On retient : la méthode du pseudo-potentiels et ondes planes (PP-PW), les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (Linear Combination of Atomic Orbitals ou LCAO), la méthode linéaire des orbitales Muffin-Tin(LMTO) et la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW). Dans le cadre de ce travail on s'y appuyé sur La méthode des pseudo-potentiels et ondes planes (PP-PW). Celle-ci sera présentée dans le chapitre suivant.

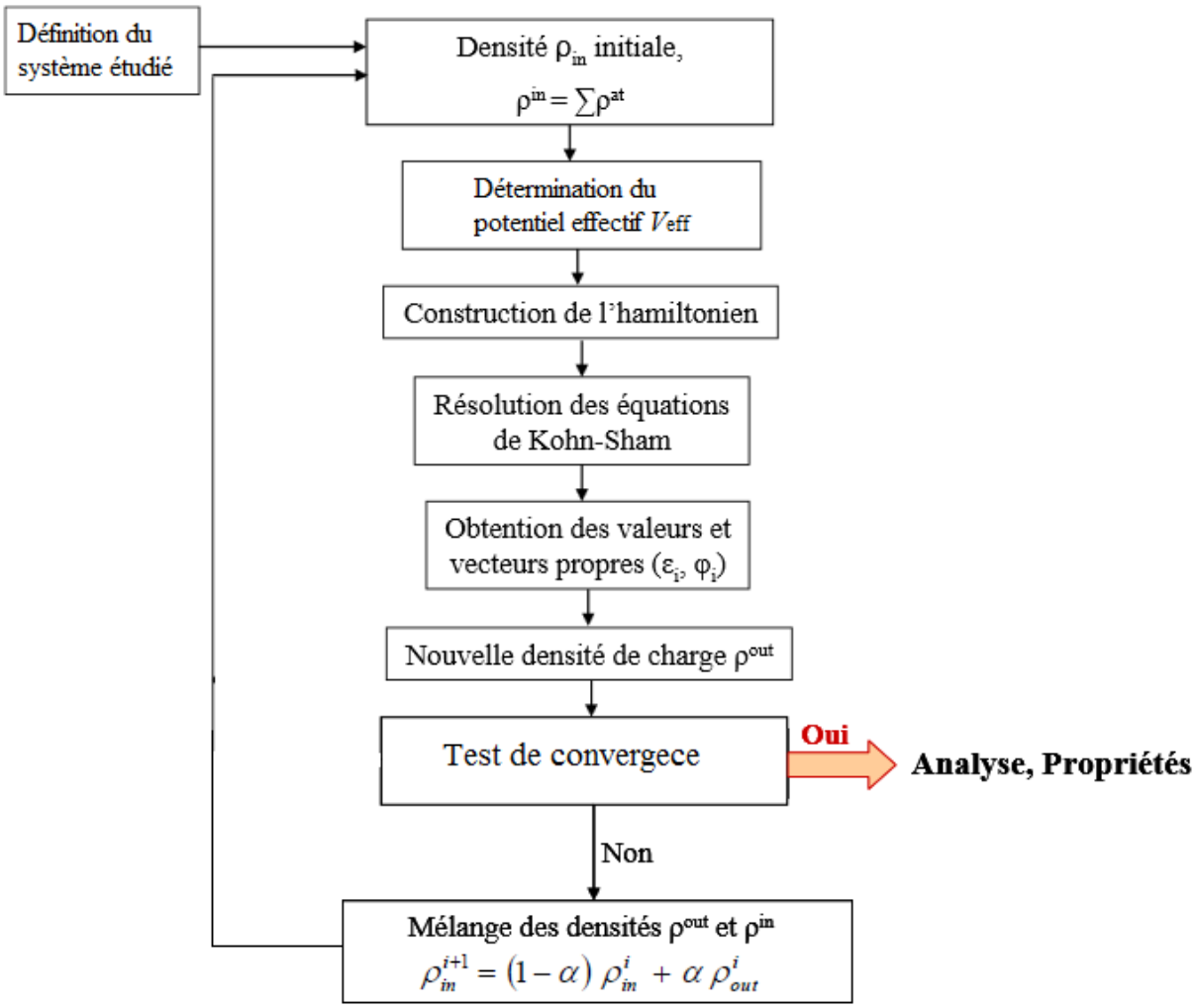


Fig. I. 3: Représentation du cycle auto-cohérant.

Bibliographie

[1] M. Mattesini, Thèse de Doctorat, "Proposition et modélisation ab-initio de nouveaux ultras durs dans le ternaire", BCN (2003).

[2] W. Heisenberg, Z. Physik 43, 172 (1927).

[3] E. Schrödinger, Ann.phy, 79, 489 (1926).

[4] M. Born, R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln", Annalen der physik, Wiley, n°20, 1927, p.457-484.

[5] R. G. Parr, W. Yang, "Density-functional Theory of Atoms and Molecules", Oxford University Press Oxford, (1989).

[6] M. Aida, A Attaf, M, Benkhedir, "The orbital proprieties of sputtered amorphous silicon nitride films: effect of RF power", Philosophical Magazine B, 73339-347 (1996).

[7] P. kiréev, "La physique des semi-conducteurs" livre 2ème éd., édition Mir moscou (1975).

[8] S. Matar, "Approches mono électroniques", Institut chimie de la matière condense, Bordeaux (2004).

[9] D. R. Hartree, Proc. Cambridge.philos.Soc.24:89(1928).

[10] V. Fock, Z. Phys.61, 126(1930); 62, 795(1930).

[11] V. A. Fock, Z. Phys, 15,126 (1930).

[12] J. C. Slater. Phys. Rev 34, 1293 (1929); 38, 38(1931).

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

[14] J. D. Patterson, B.C. Bailey, "Solid-state physics: introduction to the theory", spring Science and Bussiness Media, (2007).

[15] P. C. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).

[16] W. Kohen, L. J. sham, phys. Rev A.137 (6) (1965).

[17] L. H. Tomas, Pro. Cambridge. Phyilos. Sos. 23, 542 (1927).

[18] E. Fermi, Z .Phys.448, 73(1928).

[19] D. S. Sholl, J. Steckel, "Density functional theory", John Wiley, (2009).

[20] E. Teller, Rev. Mod. Phys, vol. 34, (1962), p. 627-630.

[21] C. F. von Weizsacker, Z. Phys., vol. 96, 1935, p. 431.

[22] W. Kohn, L.J. Sham. Phys. Rev. 140, 1133 (1965).

[23] A. Jayaraman, Rev. Mod. Phys. 55, 65 (1983).

[24] L. J. Sham, W. Kohn. Phys. Rev. 145, (1966) 561.

[25] P. A. M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. 23, (1927) 542.

[26] D. M. Ceperley, B.J.Alder, Phys.Rev.Lett. 45, (1980) 566.

[27] L .Heldin, B .I .Lundqvist. J .Phys. C: Solid state Phys. 4, (1971) 2064.

[28] A. Zunger, A. J.Freeman, Phys.Rev. B 15, (1977) 4716.

[29] V .L .Moruzzi, J .F .Janak, and A.R .Williams, "Calculated Electronic Properties of Metals", Pergamon, New York (1978).

[30] P. M. Marcus, Int. J. Quant. Chem. Symp.1, (1967) 567.

[31] N. Elyashar and D.D. koelling, Phys. Rev. B13, (1976) 5362.

[32] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett 55, (1985) 1665.

[33] J. P. Perdew, PhysicaB 172, (1991).

CHAPITRE II

Méthode des pseudo-potentiels et ondes planes

II. Méthode des pseudo-potentiels et ondes planes

II.1 Introduction

Nous avons vu dans le premier chapitre le passage d'un problème à plusieurs corps vers un problème à un seul corps, en utilisant la DFT. Maintenant, notre but consiste à développer un plan numérique pour le calcul des équations de Kohn Sham à une particule pour les solides. Dans ce chapitre on verra que les ondes planes conviennent très bien pour former une base. Cette approche des ondes planes devient pratique, en remplaçant le potentiel de Coulomb électron- noyaux par des pseudo-potentiels. L'idée fondamentale d'un pseudo-potentiel est le remplacement d'un potentiel fort de coulomb du noyau et des effets des électrons étroitement liés au noyau (les électrons du cœur) par un potentiel ionique efficace agissant sur les électrons de valence [1-3]. Cette méthode est de ne prendre en compte que les électrons de valence qui sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques et aussi les propriétés physico-chimiques des systèmes dépendent fortement des électrons de valence. Les électrons de cœur sont supposés « gelés » et seuls les électrons de valence qui se déplacent dans le potentiel des pseudo-noyaux.

II.2 L'approche des ondes planes

Les bases d'ondes planes sont intensivement employées dans les calculs de la structure électronique depuis qu'elles offrent la possibilité d'améliorer la convergence des calculs en augmentant leurs dimensions. Ainsi, la base d'ondes planes est complètement indépendante des positions atomiques, et elle est particulièrement bien adoptée pour les dimensions des systèmes étudiés. Dans la plupart des problèmes physiques, les systèmes étudiés possèdent une ou plusieurs dimensions qui peuvent être considérées comme infinies (chaîne atomique, surface, solide). Le nombre d'électrons du système est lui aussi infini, problème intraitable numériquement. On doit alors revenir aux systèmes périodiques et donc au théorème de Bloch, qu'est fondamental pour la physique du solide, pour surmonter ce problème.

II.2.1 Description d'un cristal

Pour étudier le système {noyau + électrons}, on a utilisé dans les parties précédentes les équations de Kohn et Sham de type équation de Schrödinger à une particule et qui se résolvent de façon auto-cohérente :

$$H_{eff}\varphi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar}{2m_e}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\right]\varphi_i(\vec{r}) = \mathcal{E}_i\varphi_i(\vec{r}) \quad \text{(II.1)}$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}\big(\rho(\vec{r})\big) + V_H\big(\rho(\vec{r})\big) + V_{xc}\big(\rho(\vec{r})\big) \quad \text{(II.2)}$$

Pour un cristal parfait, les équations de Kohn-Sham décrivent les électrons de valence dans le potentiel créé par le réseau périodique des pseudo-noyaux et par tous les autres électrons. Il nous reste donc une tâche énorme : la représentation d'une infinité d'électrons se déplaçant dans le potentiel d'une infinité de noyaux. On doit alors réussir à calculer une fonction d'onde pour chacun de ces électrons. Pour atteindre ce but, nous nous servirons de la symétrie du cristal. Les électrons de valence se meuvent dans un potentiel de réseau périodique :

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad \text{(II.3)}$$

Où:

$\vec{R} = l_1\overrightarrow{a_1} + l_2\overrightarrow{a_2} + l_3\overrightarrow{a_3}$: est le vecteur de translation du réseau directe, avec $\overrightarrow{a_1}, \overrightarrow{a_2}\ et\ \overrightarrow{a_3}$ sont les vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions de l'espace, et $l_i\ (i = 1, 2\ et\ 3)$ sont des entiers. La symétrie de translation du réseau nous permet d'écrire les expressions de la densité de charge et le potentiel effectif de Kohn-Sham comme suit :

$$\rho(r) = \rho(\vec{r} + \vec{R}) \quad \text{(II.4)}$$

$$V_{eff}(r) = V_{eff}(\vec{r} + \vec{R}) \quad \text{(II.5)}$$

II.2.2 Théorème de Bloch

D'après les paragraphes précédentes, on note que les équations de Kohn-Sham sont des fonctions invariantes en $\vec{r}$ et $\vec{r}+ \vec{R}$ dans l'espace direct. En 1928 Bloch [2, 3] a démontré que les fonctions d'ondes sont des solutions de l'équation de Schrödinger à un électron de potentiel périodique de la même période que celle du réseau, Bloch utilise la périodicité du cristal pour réduire le nombre infini de fonctions d'ondes électroniques. La fonction d'onde est alors décrite comme le produit d'une onde plane $exp(i\overrightarrow{k}.\vec{r})$ et d'une fonction périodique $u_{\vec{k}}^{j}(\vec{r})$:

$$\varphi_{\vec{k}}^{j}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}^{j}(\vec{r})\ exp\ i(\vec{k}.\vec{r}) \quad \text{(II.6)}$$

Avec :

$$u_{\vec{k}}^{j}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}^{j}\big(\vec{r} + \vec{R}\big) \quad \text{(II.7)}$$

Où $\vec{k}$ est le vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (noté ZB) du réseau réciproque du cristal, appelé aussi vecteur de Bloch,j est l'indice de la bande.

Les fonctions périodiques de Bloch $u_{\vec{k}}^{j}(\vec{r})$peuvent être développées sur une base discrète d'ondes planes à l'aide de la série de Fourier :

$$u_{\vec{k}}^{j}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k},\vec{G}}^{j}\, exp\, i(\vec{G}.\vec{r}) \tag{II.8}$$

Où $\vec{G}$ est un vecteur du réseau réciproque du cristal. En remplaçant $u_{\vec{k}}^{j}(\vec{r})$ par son expression, la fonction d'onde peut être mise sous la forme d'une somme d'ondes planes.

$$\varphi_{\vec{k}}^{j}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}+\vec{G}}^{j}\, exp\, i(\vec{k}+\vec{G}).\vec{r} \tag{II.9}$$

Les seules inconnues restant à déterminer sont les coefficients $C_{\vec{k}+\vec{G}}^{j}$. L'équation de Kohn-Sham peut être écrite sous cette forme :

$$H_{eff}\varphi_{\vec{k}}^{j}(\vec{r}) = \mathcal{E}_{\vec{k}}^{j}\varphi_{\vec{k}}^{j}(\vec{r}) \tag{II.10}$$

II.2.3 Échantillonnage de la zone de Brillouin

Le théorème de Bloch permet de simplifier le problème, c.-à-d., la résolution d'un nombre infini d'équations à une particule est transformé à celui de la résolution d'un nombre fini d'équations pour un nombre infini de points $\vec{k}$ dans un volume fini (la première zone de Brillouin). Pratiquement, il est nécessaire de choisir un ensemble discret de vecteurs $\vec{k}$ pertinents pour présenter correctement les états fictifs dans l'espace réciproque. Le nombre de points $\vec{k}$choisi doit être tient compte des symétries du cristal. En particulier, il est judicieux de regrouper dans la sommation les points $\vec{k}$ équivalents par symétrie, de telles méthodes réduisent significativement le nombre de points *k* à considérer, appelés points spéciaux, tout en offrant une très bonne précision [4].

Différentes méthodes d'échantillonnage ont été proposées pour calculer le potentiel électronique dans la première zone de Brillouin comme les méthodes de Shadi et Cohn, de Joannopoulos et Cohn, de Evarestov et Smirnov ou celle de Monkhorst et Pack [5-8].

Dans le cas d'un isolant ou d'un semi-conducteur, on obtient de bonnes valeurs de l'énergie totale avec un petit nombre de points $\vec{k}$ mais le cas d'un métalnécessite un grand nombre de points $\overrightarrow{k}$pour décrire avec précision la surface de Fermi. Il faudra donc trouver un compromis entre le temps de calcul et le nombre de points $\vec{k}$ qui donne une valeur convergée de l'énergie totale [9].

II.2.4 L'énergie de coupure

Théoriquement, pour bien représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients $C_{\vec{k}+\vec{G}}^{j}$ pour les ondes planes de petite énergie cinétiquesont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique. En pratique, le développement en série est tronqué à un certain terme qui est défini par l'énergie de coupure $E_{cut-off}$. Plus précisément, on se limite aux ondes planes ayant une énergie cinétique inférieure à $E_{cut-off}$.

$$\frac{\hbar^2}{2m}\left|\vec{k}+\vec{G}\right|^2 \leq E_{cut-off} \qquad \text{(II.11)}$$

En conséquence, la base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique "$E_{cut-off}$". La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique. En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix d'$E_{cut-off}$ détermine le degré d'exactitude du calcul. Cela revient à sélectionner une sphère de rayon G_{max} centrée à l'origine de l'espace réciproque en imposant la condition $\left|\vec{k}+\vec{G}\right| \leq G_{max}$ (voir Fig. II. 1).

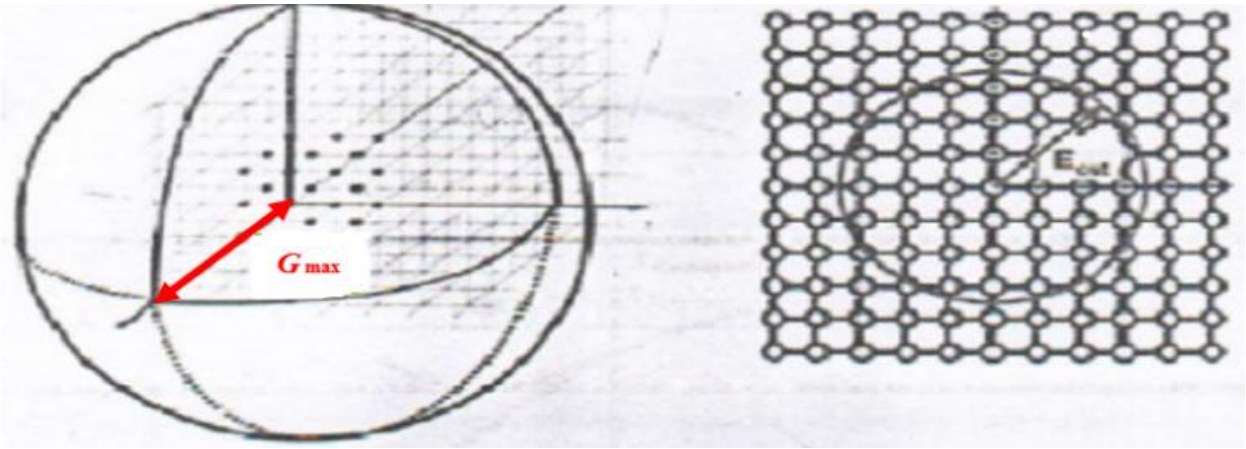


Fig. II. 1: Convergence de l'énergie de coupure ($E_{cut-off}$).

Alors le nombre d'ondes planes utilisé est :

$$N_{pw} \approx N_k \times \frac{1}{2\pi^2}\Omega E_{cut-off}^{\frac{3}{2}} \qquad \text{(II.12)}$$

Où N_k est le nombre de vecteurs $\vec{k}$ à l'aide du quel la première zone de Brillouin est échantillonnée, et $\boldsymbol{\Omega}$ est le volume de la cellule de simulation.

II.3 L'approche des pseudo-potentiels

II.3.1 L'approximation du cœur gelé

La théorie du pseudo potentiel a été mise au point par Herringen 1940 [10], qui a montré que le cœur n'a aucun effet sur les électrons de valence. Il déduit ensuite que l'énergie totale de l'électron dans le cœur était presque nulle d'une part et, d'autre part, la taille du cœur avait peu d'influence sur l'énergie des électrons de valence.

En physique du solide, il est bien connu que la plupart des propriétés physiques et chimiques des solides dépendent beaucoup plus des électrons de valence que de ceux du cœur. D'autre part, les électrons de cœur ne participent pas directement dans les liaisons chimiques et ils sont peu affectés par les modifications de l'environnement atomique. Alors il est raisonnable d'approximer la configuration de ces électrons de cœur dans le solide à celle d'un atome isolé. Cette considération permet alors de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation du cœur gelé [11]. Avec cette approximation, le problème de traiter les électrons de cœur est considéré comme résolue, et l'étude est limitée maintenant à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons de cœur.

II.3.2 Concept des pseudo-potentiels

Historiquement, l'approche des pseudo-potentiels a été initialement proposée par Fermi (1934) [12] puis Heilmann (1935) [13]. Cependant, malgré la simplification apportée aux calculs de la structure électronique par les pseudo-potentiels, ils sont restés oubliés jusqu'à la fin des années 50. Ce n'est qu'en 1959, avec Phillips et Kleinman [14], que les Pseudo-potentiels ont été relancés à nouveau [15, 16]. La méthode des pseudo-potentiels est basée sur l'approximation du cœur gelé, elle exploite ceci en retirant les électrons de cœur du calcul et replaçant eux et le fort potentiel électrons-noyau par un potentiel doux, un pseudo potentiel, agissant sur des pseudo-fonctions d'onde plutôt que les fonctions d'onde des électrons de valence [17]. Pratiquement, les pseudo-potentiels sont construits de telle sorte qu'au-delà d'un certain rayon de coupure r_c, définissant une sphère à l'intérieur de laquelle sont localises les électrons de cœur, le pseudo-potentiel et les pseudo-fonctions d'ondes de valence doivent être identiques au vrai potentiel et les vraies fonctions d'onde de valence.

Pour : $$|r| > r_c \Rightarrow \begin{cases} V_{pp}(r) = V_{ext}(r) \\ \varphi_v^{pp}(r) = \varphi_v^{AE}(r) \end{cases} \quad \text{(II.13)}$$

Pour:$|r| < r_c$:

*****le potentiel et les fonctions d'ondes de valence sont adoucis.

*****Le pseudo-potentiel est différent de Z/r et les pseudo-fonctions d'ondes n'oscillent pas comme le montre la Figure II.2.

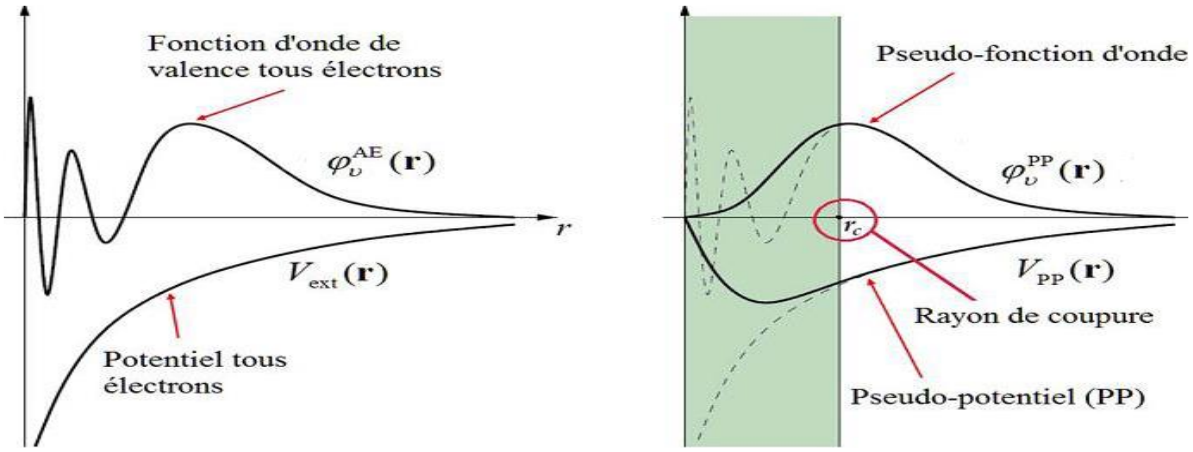


Fig. II. 2: Construction de la pseudo-fonction d'onde et le pseudo-potentiel.

L'approximation du pseudo-potentiel présente un grand intérêt dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière, car elle permet de ne traiter explicitement que les électrons de valence ; permettant ainsi un gain important dans les ressources informatiques nécessaires aux calculs [18].

II.3.3 Construction des pseudo-potentiels

Les méthodes de construction des pseudo-potentiels sont divisées en deux catégories selon la base utilisée pour développer les pseudo-fonctions : les méthodes de conservation de la norme, et les méthodes de non-conversation de la norme (ou ultra-soft) [18, 19].

a) Pseudo-potentiel à norme conservée

L'efficacité et la sophistication des pseudo-potentiels ont considérablement évoluées depuis la construction de Phillips-Kleinman. Chaque état propre de l'équation de Schrödinger atomique est défini par trois nombres quantiques (n, l, m). La fonction d'onde s'écrit :

$$\emptyset_{n,l,m}(\vec{r}, \theta, \varphi) = R_{n,l}(\vec{r})Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad \text{(II.14)}$$

Où $\mathbf{R_{nl}}$ est la partie radiale et$Y_{l,m}$sont les harmoniques sphériques. Or étant donné la symétrie sphérique de l'atome, on peut considérer une équation du type Schrödinger radiale où il n'intervient que la partie radiale de la fonction d'onde $\mathbf{R_{n,l}}$

La famille des pseudo-potentiels à norme conservée respecte les conditions suivantes :

Les valeurs propres des fonctions d'ondes pseudo (PP) et tous électrons (AE) doivent être égales pour une configuration électronique choisie de l'atome ;

$$\mathcal{E}_{l}^{pp} = \mathcal{E}_{n,l}^{AE} \tag{II.15}$$

Les pseudo-fonctions d'ondes ne devraient pas avoir des surfaces nodales (les Pseudo-fonctions d'ondes ne doivent pas avoir des nœuds).

Les pseudo fonctions d'ondes et tous électrons sont égales au-delà du rayon de coupure r_c :

$$R_{l}^{pp}(r) = R_{nl}^{AE}(r), \text{si } r \geq r_c \tag{II.16}$$

A l'intérieur de $(r < r_c)$, les normes des pseudo fonctions d'ondes et tous électrons sont égales ;

$$\int_0^{r_c} dr\left|rR_{i}^{pp}(r)\right|^2 = \int_0^{r_c} dr\left|rR_{nl}^{AE}(r)\right|^2, \text{si } r < r_c \tag{II.17}$$

les dérivées des fonctions d'ondes pseudo et tous électrons s'accordent pour $r \geq r_c$.

b) Pseudo-potentiel de Vanderbilt (Ultra soft)

Vanderbilten 1990 a construit une nouvelle classe des pseudo-potentiels dans lesquels les pseudo-fonctions d'ondes peuvent être arbitrairement lisses dans la région de cœur, c'est pourquoi ceux-ci été appelés des pseudo-potentiels ultra-soft. Le but est de réduire frottement l'énergie de coupure nécessaire pour décrire des orbitales localisées en autorisant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour le pseudo potentiel a norme conservée. Les pseudo-potentiels Ultra-Soft (US-PP) ont un autre avantage, ils sont beaucoup plus doux que les potentiels à norme conservée, ce qui a comme conséquence une transférabilité et une exactitude bien meilleures que pour d'autres pseudo-potentiels. Mais le pseudo-potentiel ultra soft demande mois d'énergie de coupure par rapport celui à norme conservée. Les potentiels d'Ultra-Soft (US-PP) traitent habituellement les états peu profonds de cœur comme valences. Ceci s'ajoute également à l'exactitude et à la transférabilité élevée des potentiels.

Bibliographie

[1] M. C. Warren, G. J. Ackland, B. B. Karki, S. J. Clark, "Phase Transitions in Silicate Perovskites from First Principles", Mineral. Mag; 62, 585-598 (1998).

[2] W. Neil, N. Ashcroft, D. Mermin, "Solid State Physics", Cornell University (1976).

[3] C. Kittel "Introduction to solid state physics" 7ed, Wiley (1996).

[4] S. Dennler, "Structure et magnétisme de systèmes mixtes 3d/4d et 3d/5d: une étude abinitio des alliages macroscopiques aux nanoparticules", Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, France, (2004).

[5] J. E. Jaffe, R. Pandey and M. J. Seel, Phys. Rev. B 47, 6299 (1993).

[6] J. E. Jaffe and A. C. Hess, Phys. Rev. B 48, 7903 (1993).

[7] A. Zaoui and W. Sekkal, Phys. Rev. B 66, 174106 (2002).

[8] M. D. Knudson and Y. M. Gupta, Phys. Rev. Lett. 81, 2938 (1998).

[9] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, Jackson, K. A. Pederson, M. R. Singh, D. J. C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation", Phys. Rev. B 46 6671-6687 (1992).

[10] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940)

[11] U. Von Barth and C. D. Gelatt. Phys. Rev. B. 21, 2222 (1980)

[12] E. Fermi, Il Nuovo Comment 11, (1934) 157.

[13] H. Hellmann, J. Chem. Phys. 3 (1935) 61.

[14] J. C. Phillips, L. Kleinman, Phys. Rev. 116 (1959) 287.

[15] E. Antončík, J. Phys. Chem. Solids 10 (1959) 314.

[16] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques, "A Primer in Density FunctionalTheory", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany (2003).

[17] M. D. Segall, R. Shah, C. J. Pickard, M. C. Payne, "Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials", Phys. Rev. B, 54, 16317-16320 (1996).

[18] N. Troullier, J. L. Martins, "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations", Phys. Rev. B, 43, 1993-2006 (1991).

[19] M. C. Warren, G. J. Ackland, B. B. Karki, S. J.Clark, "Phase Transitions in Silicate Perovskites from First Principles", Mineral. Mag., 62, 585-598 (1998).

CHAPITRE III

Résultats et discussions

III. Résultats et discussions

III.1 Introduction

Une nouvelle classe de matériaux a été proposée en 1983 par De Goot et ses collaborateurs [1] ; ce sont les demi-métaux ferromagnétiques (DMFs). 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 sont des isolants ou semi-conducteurs. Autrement dit, les demi-métaux possèdent une polarisation en spin de 100% au niveau de Fermi. Les demi-métaux ferromagnétiques suscitent de plus en plus d'intérêt pour la recherche en raison de leur application prometteuse dans les applications de la spintronique.

La plupart des demi-métaux ferromagnétiques sont basés sur des métaux de transition. La recherche actuelle est basée sur des nouvelles classes de matériaux présentant une demi-métallicité sans présence d'un élément des métaux de transition. Plusieurs recherches sont été développées pour des composés à base des alcalino-terreux [2-10]. Ces matériaux peuvent être utilisés pour les applications en spintronique. Kusakabe et al. [5] ont constaté que le composé CaAs avec la structure zinc blende (ZB) est un DMFs. Après, Geshi et al. [6] ont analysé systématiquement les propriétés magnétiques des composés CaN et SrN dans les phases Rock-Salt (RS),wurtzite (WZ), CsCl et zinc blende (ZB). Ces calculs du premier principe montrent que les composés CaN et SrN sont également des DMFs énergétiquement stables dans la phase Rock-Salt. Ces résultats nous ont motivé à poursuivre l'étude de deux composés binaires à base alcalino-terreux. Dans ce travail, on a étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés *A*N (*A* = Ca, Sr) dans la phase Rock Salt du fait de son intérêt technologique.

III.2 Méthode et détails des calculs

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs ab-initio à l'aide du formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT), afin d'étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés binaires *A*N (*A*=Ca, Sr). On a utilisé la méthode pseudo-potentiel et ondes planes (PP-PW) qui est implémentée dans le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) pour simuler les propriétés physiques des composés considérés.

Le pseudo-potentiel utilisé est de type Ultra Soft. Pour l'énergie d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE). Pour une meilleure

convergence, l'énergie de coupure ($cutoff\ énergie$) a été fixée à 350 eV. L'échantillonnage de la zone de Brillouin pour l'optimisation géométrique a été réalisé à $10 \times 10 \times 10$ points k. Pour les deux systèmes, les configurations électroniques des pseudo-atomes sont :

$$N_7: [He]_2\ 2s^2\ 2p^3\ ;\ Ca_{20}\ :\ [Ar]_{18}\ 4s^2 3d^0;\ Sr_{38}: [Kr]_{36}\ 5s^2 4d^0.$$

L'énergie totale a été minimisée par rapport à la configuration électronique de spin polarisé. Les densités d'états (TDOS et PDOS) sont calculées avec une densité de maillage de 25×25×25 points *k.* Les critères de convergence sont fixés à: une énergie de 5.10^{-6} eV/atome, une force maximale de 0.01 eV/Å, une contrainte maximale de 0.02 GPa et un maximum de déplacement de 5.10^{-4} Å.

III.3 Propriétés structurales des composés *A*N (*A*= Ca, Sr)

III.3.1 Description de la structure cristalline

Les composés binaires *A*N (*A*= Ca, Sr) se cristallisent dans la phase Rock-Salt, qui est représentée par deux structures cubiques à faces centrés (cfc) décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube. Les atomes de calcium (Ca)(pour le composé CaN) et de strontium (Sr) (pour le composé SrN) sont disposés sur l'un des réseaux cfc, ils occupent la position (0, 0, 0). Tandis que, l'atome de l'azote (N) occupe l'autre réseau cfc, il prend donc la position (1/2,1/2,1/2) (Fig. III. 1).

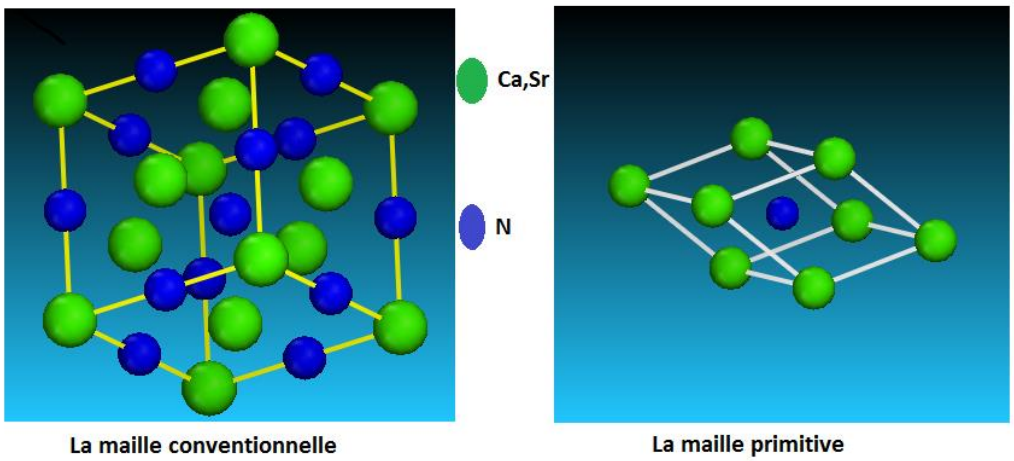


Fig. III. 1: Structure cristalline des composés $AN(A = \mathrm{Ca, Sr})$.

Le réseau de la maille conventionnelle est cubique à face centré cfc et composé de 4 motifs de *A*N. Le groupe d'espace est $Fm\bar{3}m$ (n°225).

Pour accéder aux propriétés physiques au moyen d'un calcul *ab-initio*, il faut passer par une optimisation géométrique qui consiste à l'évaluation des paramètres structuraux correspondants aux pression et température fixes.

III.3.2 Paramètres d'équilibre et effet de pression

Dans cette sous-section, nous allons déterminer les paramètres de l'état d'équilibre à P=0 $GPa\ et\ T = 0\ K$, telles que : l'énergie minimale E_0, le paramètre de maille a_0 et le module de compression *B*. Ensuite, nous allons présenter l'effet de la pression hydrostatique (de -10 jusqu'à $50\ GPa$) sur le paramètre du réseau cristallin et le volume des systèmes étudies. Les étapes importantes à suivre au cours d'une optimisation géométrique avec le code CASTEP sont les suivantes :

- Construire une géométrie de départ, en connaissant certaines données expérimentales : constante du réseau, groupe d'espace et positions atomiques ;
- Choisir le pseudo-potentiel et la fonctionnelle d'échange-corrélation ;
- Introduire la valeur de la pression désirée : dans cette étude les valeurs de la pression ont été variées entre $-10\ \ et\ 50\ GPa$ avec un pas de 10GPa ;
- Fixer les critères de convergence sur : l'énergie par atome, forces exercées sur les atomes constituant le système à étudier, déplacements atomiques maximales ;
- Réaliser l'échantillonnage de la zone de Brillouin et fixer l'énergie de coupure ;
- Configurer la machine de calcul (nombre de processeurs, distribution des taches) ;
- Lancement du calcul. Il s'arrête quand les critères de convergence soient vérifiés.

a) Paramètres à l'état d'équilibre

Les paramètres structuraux à l'équilibre comme la constante du réseau (a_0), le module de compression (B) et sa première dérivée par rapport à la pression (B') et le minimum de l'énergie totale (E_0) sont déterminés par l'extrapolation de l'énergie totale obtenue E_{tot} en fonction du volume, en utilisant l'équation de Birch-Murnaghan [11] qui est donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V}{16}\left\{\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right]^3 B_0' + \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right]^2 \left[6 - 4\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}}\right]\right\} \qquad \text{(III.1)}$$

Avec : V_0 : est le volume à l'état fondamental et V : représente le volume de la cellule primitive à pression fixe.

Le module de compression *B* est évalué au minimum de la courbe *E (V)* par la relation :

$$B = \frac{V\partial^2 E}{\partial V^2} \qquad \text{(III.2)}$$

La figure III. 2, représente la variation de l'énergie totale de la maille primitive (contient 2 atomes) du système en fonction du volume de la maille primitive pour les composés CaN et SrN. Les paramètres structuraux à l'état d'équilibre pour les deux composés sont donnés dans le tableau III. 1. On peut déduire à partir du Tab. III.1 que les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats théoriques [6-10]. On remarque aussi que $a_0(CaN) < a_0(SrN)$ car le paramètre de réseau croit avec l'accroissement du rayon atomique de l'atome *A*. D'après le module de compression (*B*) on constate que le composé CaN est plus résistive au changement de volume que le composé SrN. Il est à noter que le module de compression (*B*) décroît en ordre inverse avec le volume du réseau.

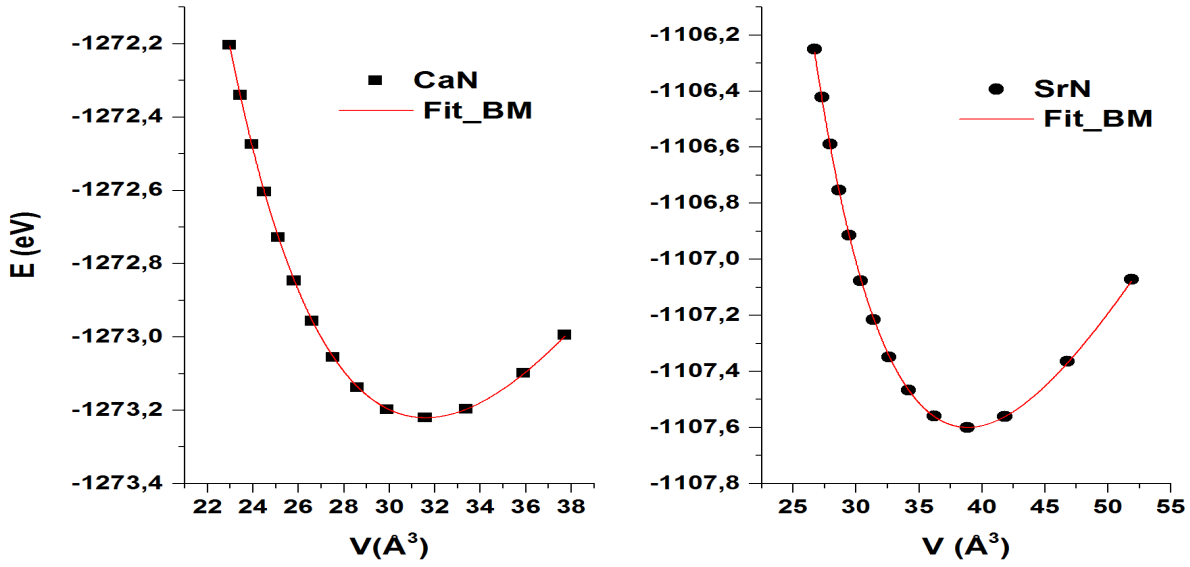


Fig. III. 2: Variation de l'énergie totale de la maille primitive en fonction du volume.

	a_0(A)	V_0(Å^3)	B(GPa)	B(GPa^{-1})
CaN	5.02	126.35	81.14	0.01
SrN	5.38	155.41	61.78	0.02
		Comparison		
CaN	5.01 [6]		81.14 [6]	
	5 [9]		83 [9]	
	5.02 [10]		85 [10]	
SrN	5.37 [7]		62 [7]	
	5.35 [8]		70 [8]	

Tab. III. 1: Valeurs à l'état d'équilibre des paramètres structurales de la maille conventionnelle.

b) Effet de la pression

La pression hydrostatique est parmi les variables d'état les plus importants, qui permettent d'accéder aux propriétés physiques et chimiques de la matière. Elle peut même affecter de façon significative ces propriétés. Parmi les effets les plus évidents du changement de la pression appliquée sur les matériaux est l'augmentation ou la diminution du volume. De ce fait, nous avons calculé les variations induites par la pression sur les paramètres structuraux des composés AN $(A = Ca, Sr)$dans la phase rock-Salt. La pression a été appliquée pour une plage de pression variante de-10 $à$ 50 GPa, et à chaque pression, une optimisation complète des paramètres structuraux est réalisée.

La Figure III. 3 illustre l'évolution de la constante du réseau(a) et le volume correspondant V en fonction de la pression. Les points sphériques représentent les valeurs obtenues aux différentes pressions alors que les lignes représentent l'ajustement par un polynôme d'ordre six $(Y = \alpha_0 + \alpha_1 P + \alpha_2 P^2 + \alpha_3 P^3 + \alpha_4 P^4 + \alpha_5 P^5 + \alpha_6 P^6)$, ou Y représente le paramètre du réseau ou le volume de la maille ; P est la pression, et $les\ \alpha_i$ sont les paramètres du polynôme. α_0 Indique la valeur à pression nulle. Quand la pression augmente de-10 à 50 GPa , la constante du réseau (a) et le volume unitaire (V) diminuent, donc on a un effet de compressibilité.

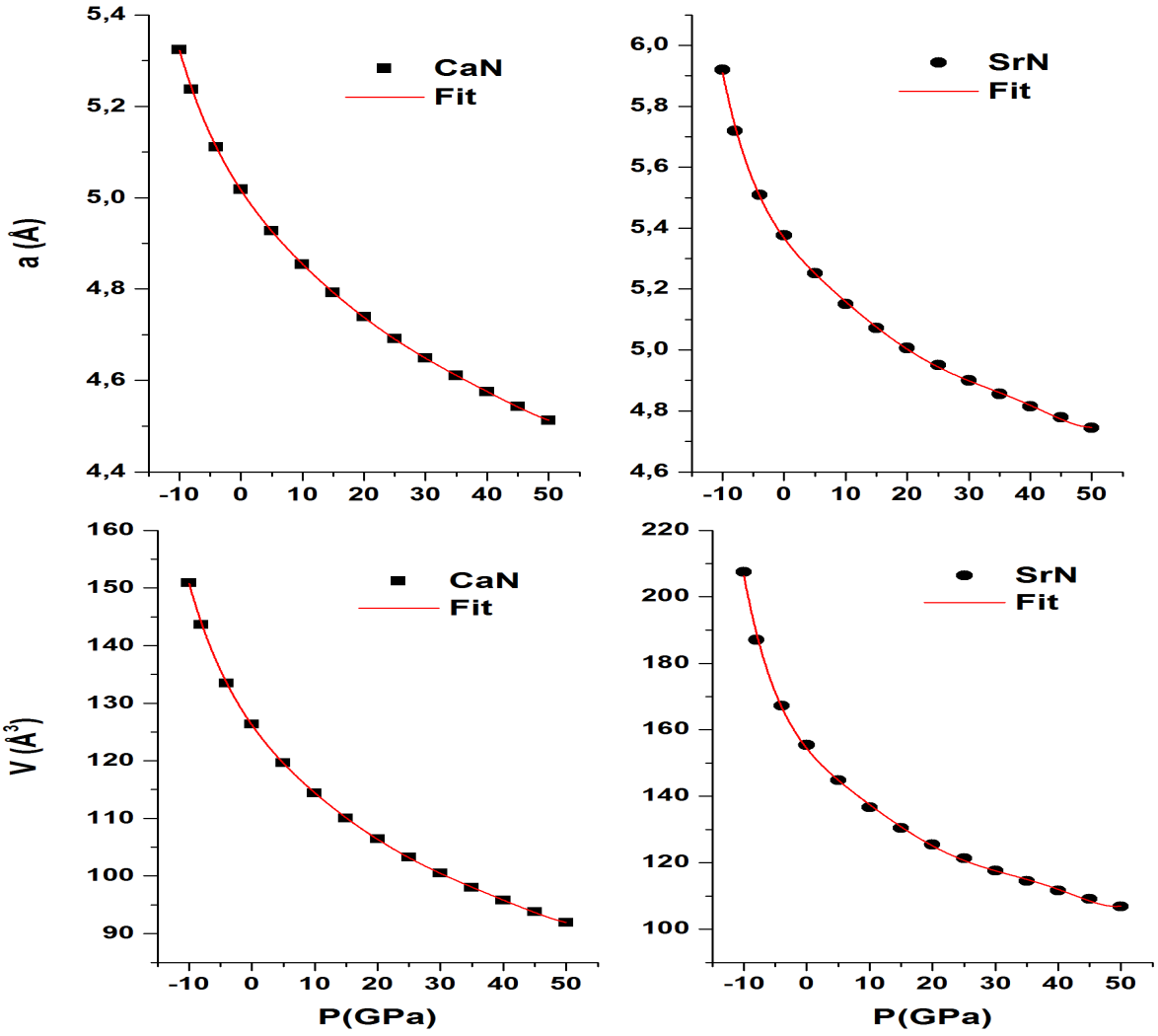


Fig. III. 3: Effet de pression sur *a* et V de la cellule conventionnelle.

III.4 Propriétés électroniques des composés *A*N (A= Ca, Sr)

Les propriétés électroniques du solide (structure de bandes et densité d'états) dépendent essentiellement de la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction, ainsi que de la valeur du gap. Ces derniers sont calculés pour les composés binaires AN $(A = Ca, Sr)$ à leur état d'équilibre avec le paramètre de maille optimisé de la structure la plus stable rock Salt.

III.4.1 Zone de Brillouin

En physique du solide, la première zone de Brillouin est définie comme la maille primitive dans l'espace réciproque. Elle est définie par la même méthode que la maille de

Wigner-Seitz dans le réseau direct de Bravais, et s'identifié à celle-ci dans l'espace réciproque. La structure de bande a été calculée selon des lignes spéciales reliant les points de haute symétrie suivants dans la zone de Brillouin (voir Fig. III. 4) : W, L, Γ, X, W et K (le point Γ est le centre de la ZB). Le chemin de couleur rouge représente le chemin que nous allons utiliser pour tracer les structures de bandes des deux composés à étudier, c'est-à–dire, *E = f(k).*

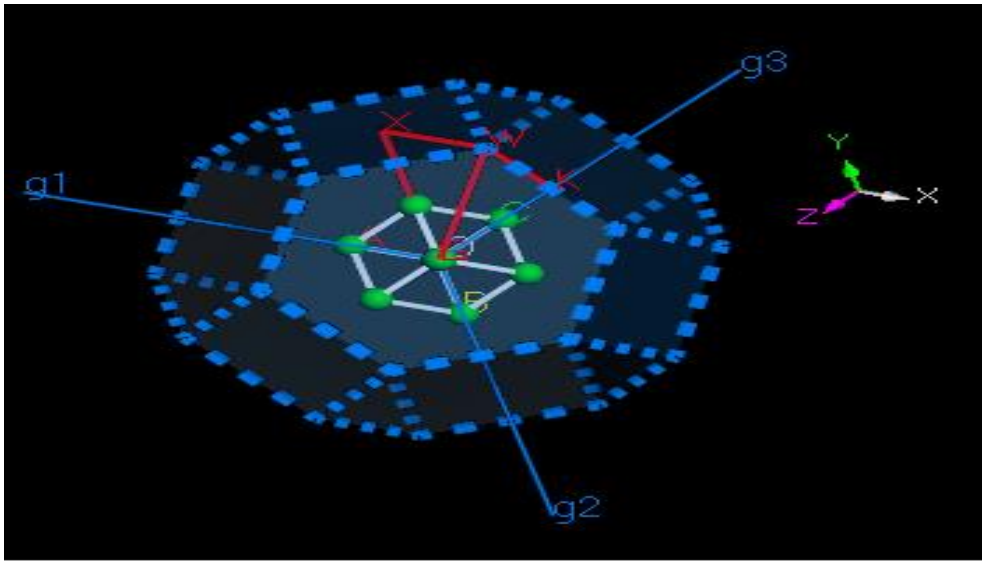


Fig. III. 4: Zone de Brillouin des composés $\mathrm{AN(A = Ca, Sr)}$.

III.4.2 Structures des bandes

Après la détermination des paramètres optimisés de l'état fondamental, nous allons étudier le comportement électronique des composés CaN et SrN. Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde *k*. Ces bandes sont donc représentées dans 1'espace réciproque et soumissent à la relation de dispersion en suivant seulement les directions de haute symétrie $W - L - \Gamma - X - W - K$ dans la première zone de Brillouin, ce qui nous aide à mieux comprendre le phénomène de la demi-métallicité dans ces composés. Dans cette partie nous avons étudié les structures de bandes électroniques en fonction du changement de la pression pour les deux composés CaN et SrN en tenant compte la polarisation du spin (up et down). Des exemples de structures de bandes calculés pour les composés CaN et SrN à -10, 0 et 40 GPa sont illustrées respectivement dans les Figures III. 5 et III. 6.

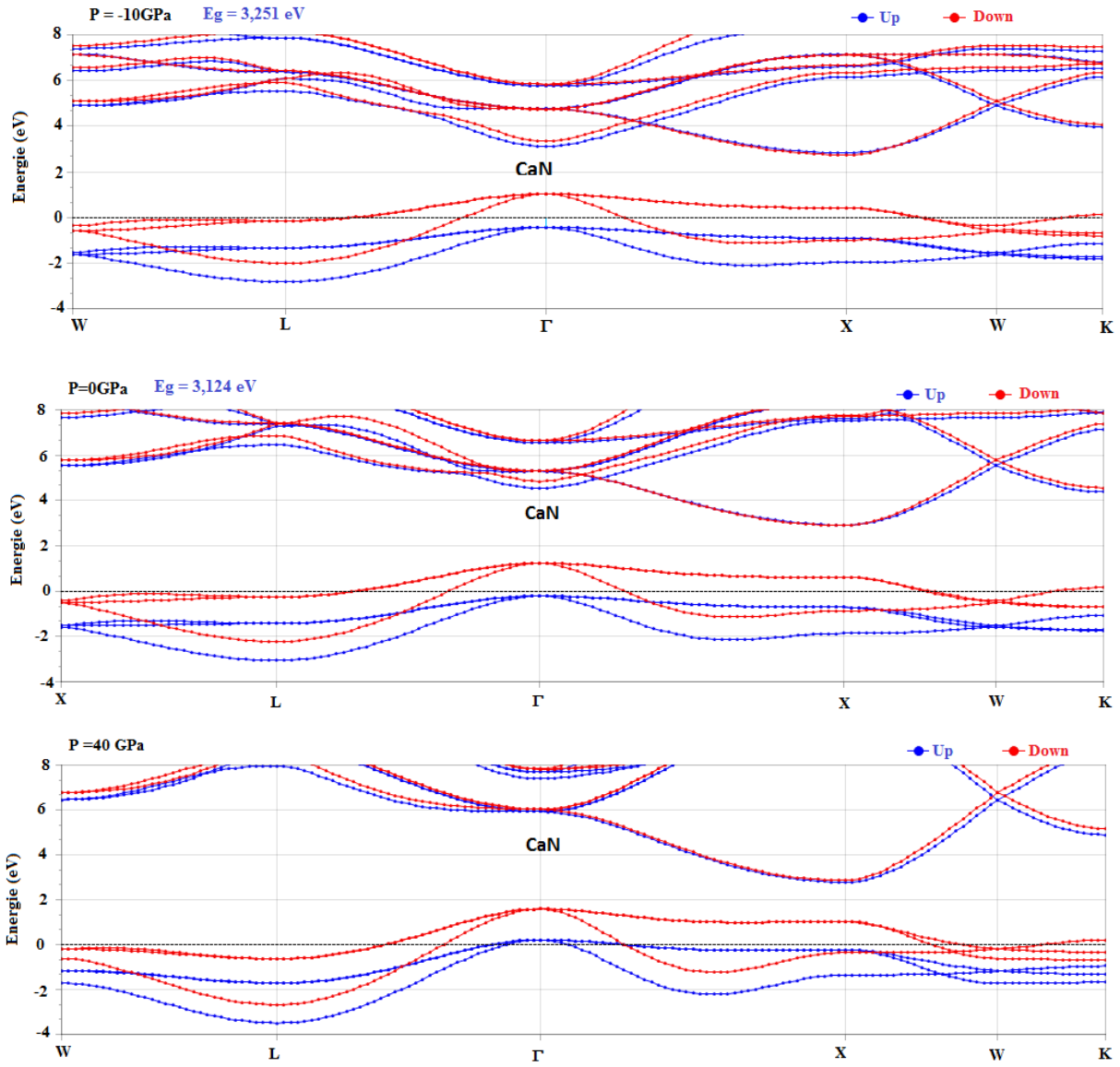


Fig. III. 5: Structures des bandes du composé CaN à -10GPa, 0 GPa et 40GPa.

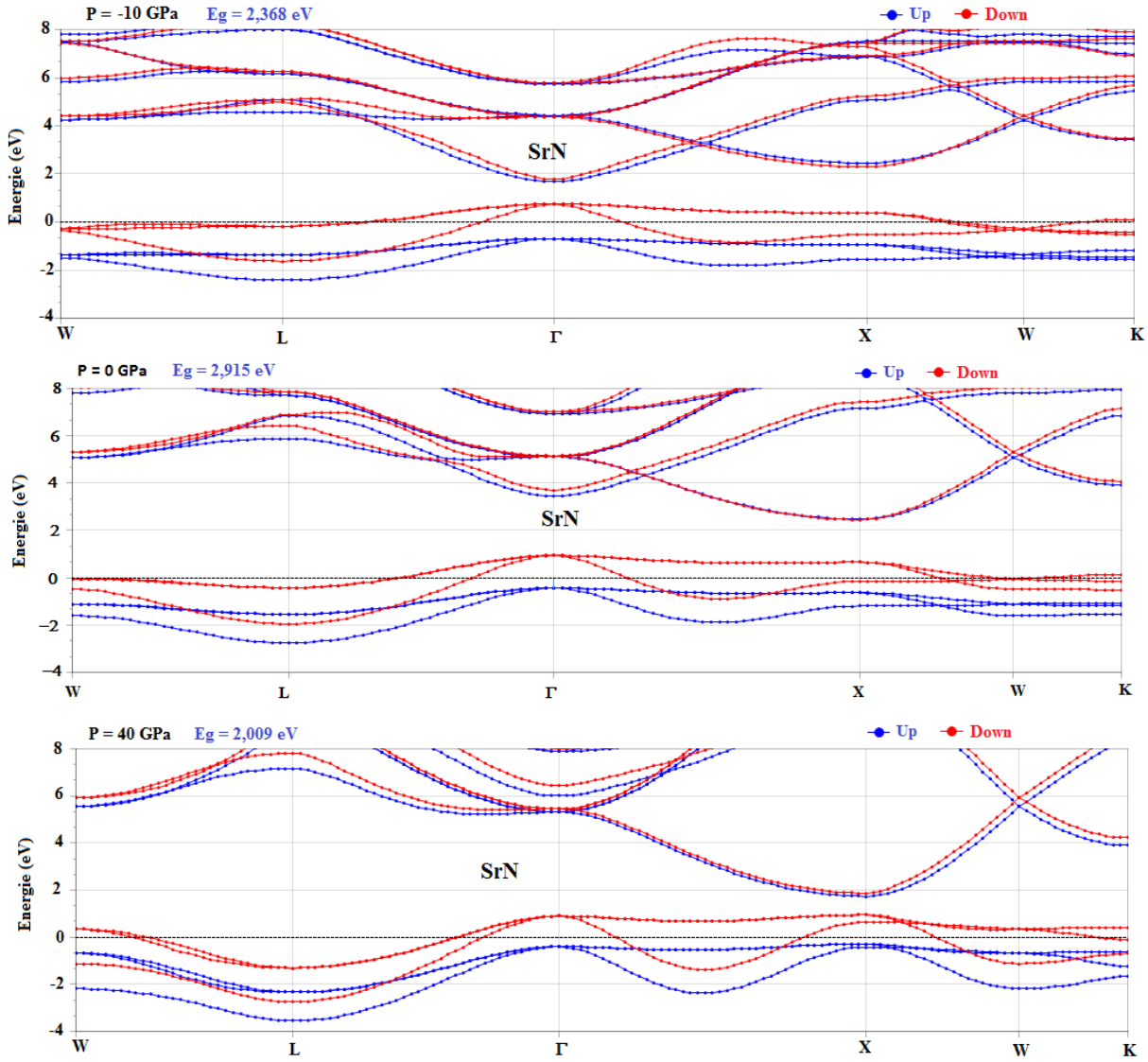


Fig. III. 6: Structures des bandes du composé SrN a -10GPa, 0 GPa et 40 GPa .

Il est évident que les bandes de conduction et de valence de spin minoritaire (spin-down : couleur rouge dans les Figures. III. 5 et III. 6 montrent des chevauchements autour du niveau de Fermi pour les deux composés CaN et SrN à toutes les pressions, cela indique un caractère purement métallique suivant le spin down, c'est-à-dire absence de gap. Tandis que, les spins majoritaires (spin-up) des deux composés CaN et SrN présentent un comportement semi-conducteur, d'où un gap énergétique entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction pour les pressions -10 et 0 GPa. Notons qu'à 40 GPa, les spins majoritaires (spin-up) du composé CaN présentent un comportement métallique (petit chevauchement) alors que ceux de SrN présentent un comportement semi-conducteur.

Dans les tableaux III. 2 et III. 3 sont affichés respectivement le type du comportement, le gap et sa nature suivant les deux spins, et la polarisation en spin pour les composés *A*N :

CaN						
P (GPa)	Spin Down	Spin Up			CaN	
	Type	Type	Eg (eV)	Nature Eg	Type	P(%)
-10	métal	SC	3.251	Γ-X	démi-métal	99.7
-8	métal	SC	3.230	Γ-X	démi-métal	99.16
-4	métal	SC	3.171	Γ-X	démi-métal	98.37
0	métal	SC	3.124	Γ-X	démi-métal	98.23
5	métal	SC	3.046	Γ-X	démi-métal	97.07
10	métal	SC	2.977	Γ-X	démi-métal	94.09
15	métal	SC	2.912	Γ-X	démi-métal	94.1
20	métal	SC	2.870	Γ-X	démi-métal	94.03
25	métal	métal	/	/	métal	88.1
30	métal	métal	/	/	métal	/
35	métal	métal	/	/	métal	80.1
40	métal	métal	/	/	métal	76.9
45	métal	métal	/	/	métal	73.75
50	métal	métal	/	/	métal	68

Tab. III. 2: Effet de pression sur le gap Eg et la polarisation en spin P(%) dans CaN.

SrN						
P (GPa)	Spin Down	Spin Up			SrN	
	Type	Type	Eg (eV)	Nature_Eg	Type	P(%)
-10	métal	SC	2.368	Γ-Γ	démi-métal	99.99
-8	métal	SC	2.836	Γ-Γ	démi-métal	99.9
-4	métal	SC	2.993	Γ-X	démi-métal	99.84
0	métal	SC	2.915	Γ-X	démi-métal	99.54
5	métal	SC	2.779	Γ-X	démi-métal	99.13
10	métal	SC	2.671	Γ-X	démi-métal	/
15	métal	SC	2.534	Γ-X	démi-métal	98.67
20	métal	SC	2.463	X-X	démi-métal	/
25	métal	SC	2.368	X-X	démi-métal	97.54
30	métal	SC	2.244	X-X	démi-métal	98.32
35	métal	SC	2.121	X-X	démi-métal	97.46
40	métal	SC	2.009	X-X	démi-métal	97.69
45	métal	SC	1.893	X-X	démi-métal	95.01
50	métal	SC	1.784	X-X	démi-métal	92.75

Tab. III. 3: Effet de pression sur le gap Eg, la polarisation P(%) dans SrN.

Pour CaN (Tab. III. 2), on peut distinguer deux intervalles de changement de nature électronique. Si la pression varie entre -10 et 20 GPa : nous remarquons que les états de spin minoritaires (spin down), présentent un comportement métallique, alors que les états de spin majoritaires (spin up) possèdent un comportement semi-conducteur avec un gap énergétique environ de 3 eV. Le composé CaN est un demi-métal et à partir de 20 jusqu'à $50GPa$ devient un métal parce que les deux spins (down et up) présentent un comportement métallique.

Le composé SrN (Tab. III. 3) : on a un comportement demi métallique sur tout l'intervalle de pression, car les états spin down, présentent un comportement métallique, alors que les états de spin up possèdent un comportement semi-conducteur.

On peut conclure que le composé SrN présente un caractère demi-métallique plus large que dans le composé CaN. Les résultats trouvés sont en bon accord avec ceux des Réfs. [4, 8, 9].

La variation du gap en fonction de la pression pour les deux composés CaN et SrN de spin up est présentée dans la Figure III. 7.

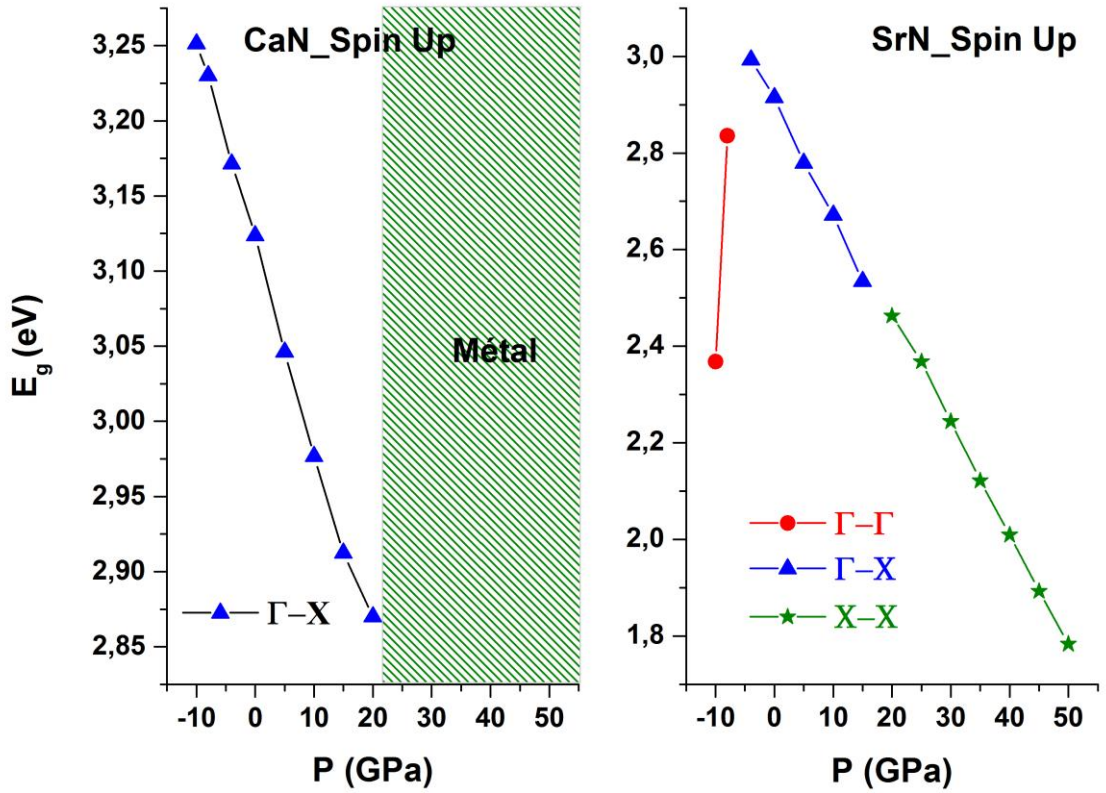


Fig. III. 7: Effet de la pression sur le gap énergétique.

D'après les courbes de la Fig. III. 7 :

Le gap (Eg), du composé CaN diminue avec la contrainte de compression jusqu'à la pression de 20GPa avec un gap indirect dans la direction (Γ-X), et à partir de cette pression, le composé devient un métal ce qui justifié l'absence des valeurs de gap dans cette région.

Pour le composé SrN, on remarque une légère augmentation du gap direct dans la direction (Γ-Γ) puis une diminution du gap est présentée, en fonction de la pression, dans les directions (Γ-X) et (X-X), mais le composé conserve toujours sa demi-métallicité.

III.4.3 Densité des états électroniques

La densité d'états électroniques est l'une des propriétés électroniques les plus importantes, elle nous renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle est définie par le nombre des états électroniques par unité d'énergie et on peut distinguer deux types : la densité d'états totale (TDOS : Total Density of States) et la densité d'états partielle (PDOS : Partial Density of States).

Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des composés binaires AN (A = Ca, Sr) sont calculées et présentées dans les Figures III. 8 et III. 9 à 0GPa en tenant compte la polarisation du spin. On choisit le domaine d'étude de ces densités dans le spectre d'énergie entre -35 et 10 eV.

Autour du niveau de Fermi, les électrons des spins minoritaires (spin down) occupent des niveaux d'énergie non nuls (c'est à-dire le niveau de fermi intercepte les états de spin minoritaires), ce qui montre le caractère métallique pour les deux composés suivant cette direction de spin, tandis que l'apparition d'un gap énergétique au-dessus de niveau de Fermi pour le cas des spins majoritaires (spin up). Ce gap d'énergie dans le cas des électrons majoritaire indique une polarisation en spin égale à 100% au niveau de Fermi, où cela confirme nettement que ces composés présentent un caractère demi-métallique à 0GPa.

Les états p de l'atome N jouent un rôle important dans ces composés. Bien que les états s ne contribuent pas directement à la formation de la bande interdite en raison de leurs valeurs négligeables autour du niveau de Fermi. L'hybridation entre les états p des atomes d'azote N et les états d^0 des éléments Ca et Sr déterminent le degré d'occupation des orbitales p-d^0. En fait, l'hybridation $p - d^0$ affecte la formation et la largeur de la bande interdite.

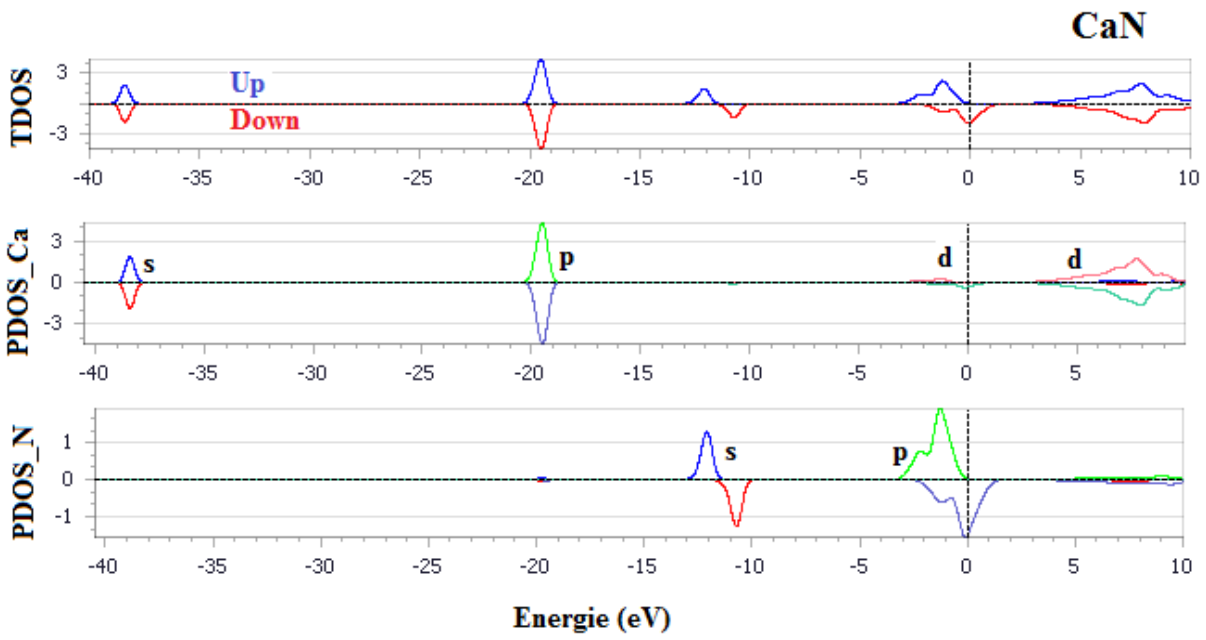


Fig. III. 8: Densités d'états totale et partielles du composé CaN à 0GPa.

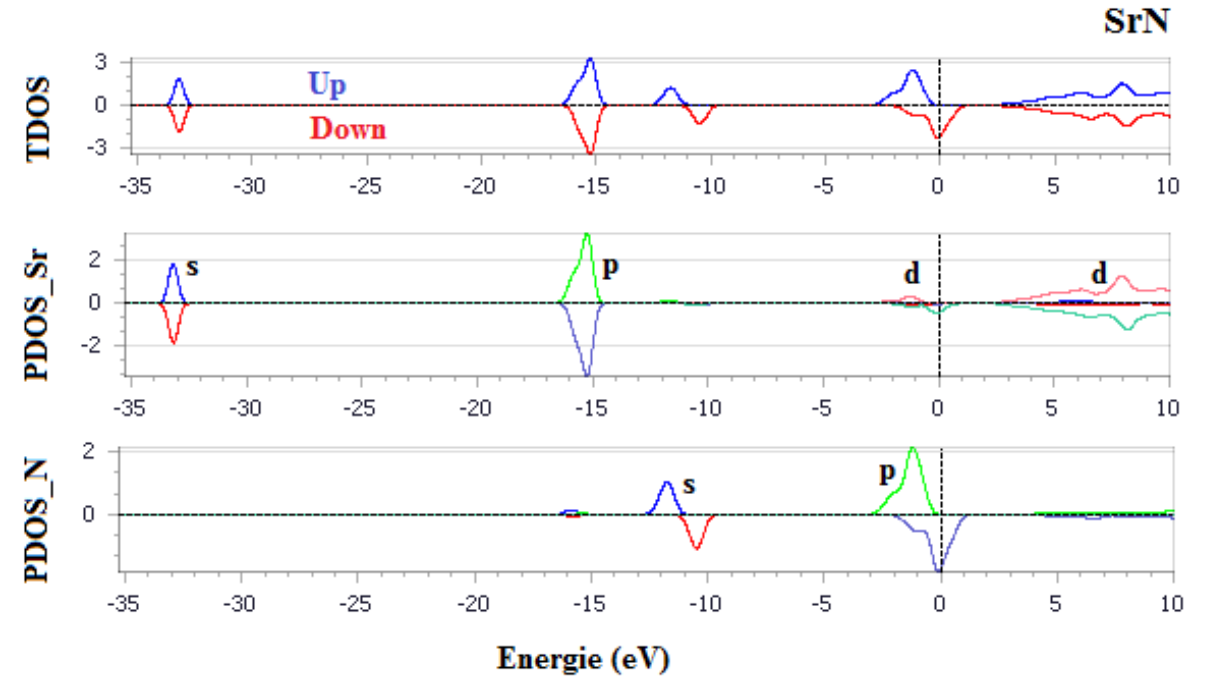


Fig. III. 9: Densités d'états totale et partielles du composé SrN à 0GPa.

III.5 Propriétés magnétiques des composés *A*N (A= Ca, Sr)

III.5.1 Notions de base sur le magnétisme

Le magnétisme macroscopique de la matière est fortement lié aux moments magnétiques des atomes constituant, peut être donné par la somme des moments magnétiques électroniques dans le cas d'un atome à plusieurs électrons. L'origine du moment magnétique électronique vient de deux contributions différentes ; la première est celle du moment magnétique orbital qui due au mouvement de la charge électrique porté par l'électron au autour du noyau et la seconde contribution est attribué au moment magnétique de spin qui est d'origine quantique [12]. D'un point de vue magnétique, les matériaux magnétiques se classent en trois grande catégories : (**i**) le diamagnétisme, (**ii**) le paramagnétisme, (**iii**) et le ferromagnétisme.

(i) **Matériaux diamagnétiques :** Les matériaux diamagnétiques ont la particularité de présenté à leurs états naturels un moment magnétique atomique nul. L'application d'un champ magnétique extérieur sur un matériau diamagnétique provoque l'apparition d'une faible aimantation dans le sens opposé du champ magnétique extérieur rappliqué (Fig. III. 10.a).

(ii) **Matériaux paramagnétiques :** Dans les matériaux paramagnétiques, le moment magnétique total est nul, tandis que les atomes possèdent des moments magnétiques individuels non nuls. Ces moments s'orientent parallèlement à un champ magnétique appliqué par effet Zeeman. L'agitation thermique empêche d'orienter tous les moments selon le champ. Cette aimantation restaurée est donc d'autant plus faible quand la température est élevée (Fig. III. 10.b).

(iii) **Matériaux ferromagnétiques :** Les matériaux ferromagnétiques possèdent une aimantation rémanente et des moments magnétiques ordonnés localement. Contrairement aux matériaux paramagnétiques, cet ordre local est atteint même sans champ magnétique appliqué : l'alignement des moments magnétiques est favorisé par l'interaction d'échange. Dans ce cas, l'aimantation totale d'un échantillon est non nulle (Fig. III. 10.c).

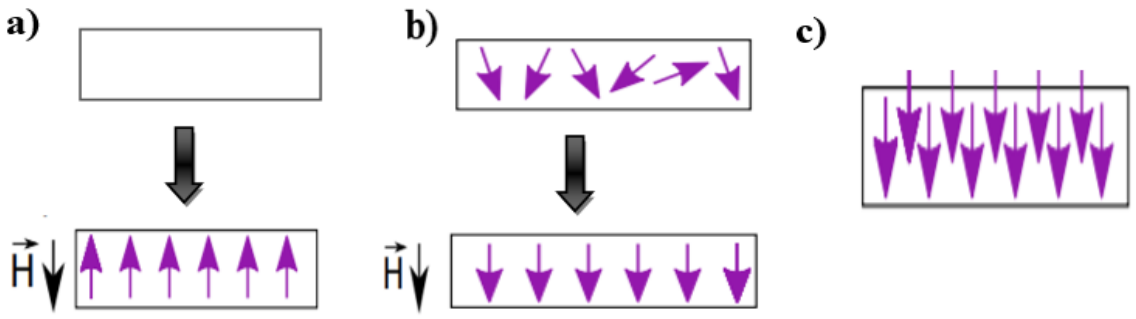


Fig. III. 10: Schéma montrant les différents arrangements magnétiques : a) diamagnétique, b) paramagnétique et c) ferromagnétique.

III.5.2 Moment magnétique

Le moment magnétique de spin est défini par la différence entre le nombre d'occupation total des orbitales de spins majoritaires $N_{tot}\uparrow$ et minoritaires $N_{tot}\downarrow$, respectivement. Dans ce qui suit, nous allons démontrer la règle de Slater-Pauling pour laquelle obéissent les moments magnétiques des composés CaN et SrN :

$$m_{tot} = (N_{tot}\uparrow - N_{tot}\downarrow) \quad \text{(III.3)}$$

Le nombre d'électrons de valence Z_{tot} par maille est déterminé par :

$$Z_{tot} = N_{tot}\uparrow + N_{tot}\downarrow, alors : N_{tot}\downarrow = Z_{tot} - N_{tot}\uparrow \quad \text{(III.4)}$$

Le moment magnétique total en magnéton de Bohr μ_B devient :

$$m_{tot} = (2N_{tot}\uparrow - Z_{tot})\mu_B \quad \text{(III.5)}$$

Donc La relation entre le moment magnétique total m_{tot} et le nombre d'électrons de valence Z_{tot} pour les composés *A*N (*A*= Ca, Sr) est donnée par la règle de Slater et Pauling suivante :

$$m_{tot} = (8 - Z_{tot})\mu_B \quad \text{(III.6)}$$

Avec : $Z_{tot} = 7$ électrons/maille primitive pour les composés *A*N.

Les valeurs calculées des moments magnétiques total m_{tot} et partiels des atomes N, Ca et Sr ($m_N, m_{Ca}\ et\ m_{Sr}$) des composés CaN et SrN sont affichées respectivement dans les deux tableaux III. 4 et III. 5. Il est à signaler que les moments magnétiques sont déterminés à partir de l'analyse des populations électroniques de Mulliken.

P (GPa)	m_N (μ_B)	m_{Ca} (μ_B)	m_{tot} (μ_B)
-10	1.09	-0.09	1
-8	1.08	-0.08	1
-4	1.07	-0.07	1
0	1.06	-0.06	1
5	1.05	-0.05	1
10	1.04	-0.04	1
15	1.04	-0.04	1
20	1.03	-0.03	1
25	1.01	-0.03	0.98
30	1	-0.02	0.98
35	0.98	-0.02	0.96
40	0.97	-0.01	0.96
45	0.95	-0.01	0.94
50	0.94	0	0.94

Tab. III. 4: Valeurs des moments magnétiques total et partiels de CaN.

P (GPa)	m_N (μ_B)	m_{Sr} (μ_B)	m_{tot} (μ_B)
-10	1.13	-0.13	1
-8	1.11	-0.11	1
-4	1.09	-0.09	1
0	1.07	-0.07	1
5	1.05	-0.05	1
10	1.04	-0.04	1
15	1.03	-0.03	1
20	1.02	-0.02	1
25	1.01	-0.01	1
30	1	0	1
35	0.99	0.1	1
40	0.99	0.1	1
45	0.98	0.02	1
50	0.97	0.03	1

Tab. III. 5: Valeurs des moments magnétiques total et partiels de SrN

D'après les tableaux III. 4 et III. 5 et la figure III. 11, la contribution au moment magnétique total m_{tot} provient principalement de l'orbitale p incomplet de l'atome de l'azote (N). Les atomes Ca et Sr ont des moments magnétiques négligeables. Nous avons observé que m_{tot} des composés CaN et SrN est un nombre entier 1 μ_B ce qui confirme le comportement demi métallique ferromagnétique de ces composés. Les résultats trouvés sont en très bon accord avec les résultats des références [4, 8, 9]. L'effet de pression sur le moment magnétique est négligeable dans le cas de SrN, contrairement au composé CaN, le moment magnétique devient non entier à partir de la valeur de pression 20 GPa. Ceci, est expliqué par le changement de comportement du composé CaN vers le caractère métallique. On peut conclure que la résistance aux changements du volume (l'application de la pression hydrostatique) du composé SrN est plus importante par rapport à celle du composé CaN.

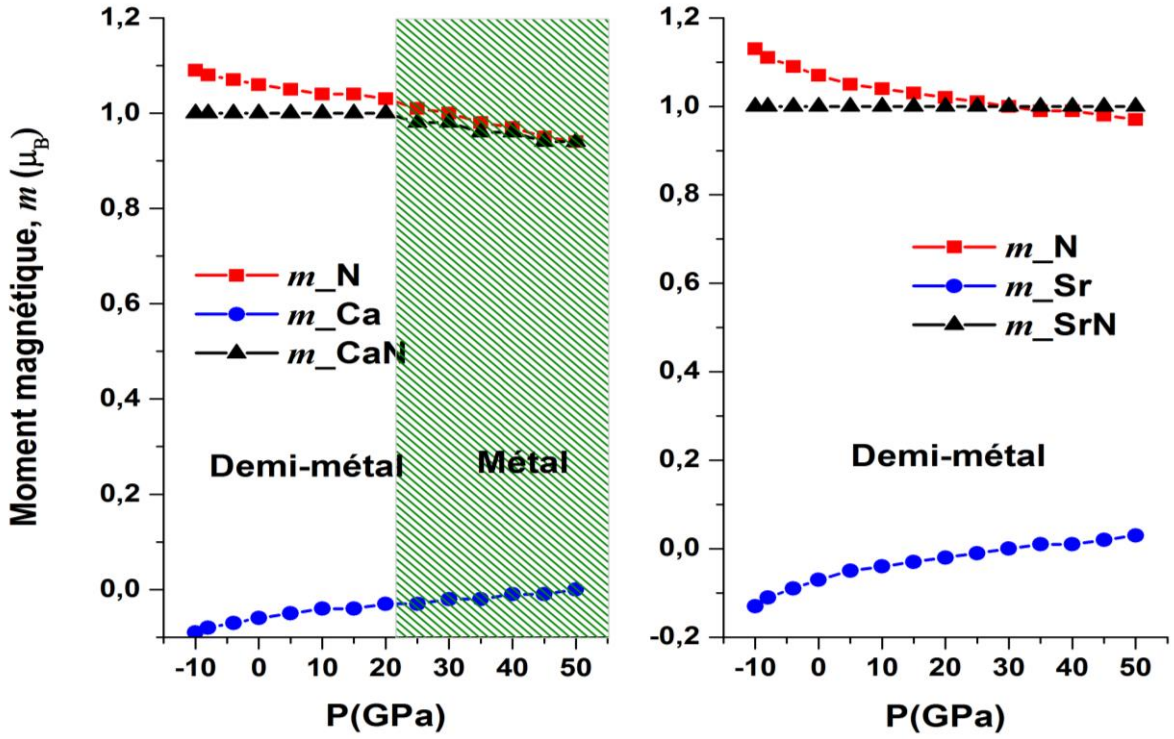


Fig. III. 11: Effet de pression sur les moments magnétiques des composés CaN et SrN.

III.5.3 Polarisation en spin

En spintronique. La polarisation en spin est une grandeur importante, elle mesure l'asymétrie entre les deux états de spin qui est donnée par la relation suivante :

$$P(\%) = \frac{N\uparrow(E_F) - N\downarrow(E_F)}{N\uparrow(E_F) + N\downarrow(E_F)} \times 100 \qquad \text{(III.7)}$$

Avec : $N\uparrow(E_F)$ et $N\downarrow(E_F)$sontrespectivement les densités d'états de spin majoritaire et minoritaire au niveau de Fermi. Si le matériau est demi-métallique, la polarisation de spin est de 100%.

L'évolution de la polarisation des spins P(%) en fonction de la pression hydrostatique est montrée sur la figure III. 12 :

Pour le premier composé CaN : dans la partie qui est entre -10 et 20GPa, on voit que la polarisation P(%) est autour 100 %, le matériau dans cette région de pression est demi-métallique. A partir de 20GPa, la polarisation P(%) diminue jusqu'à 68% à cause du comportement métallique.

Pour le deuxième composé SrN : on remarque que la polarisation P(%) est presque constante et proche de 100% dans la gamme de pression (-10 à 50 GPa) à cause du comportement demi métallique du matériau.

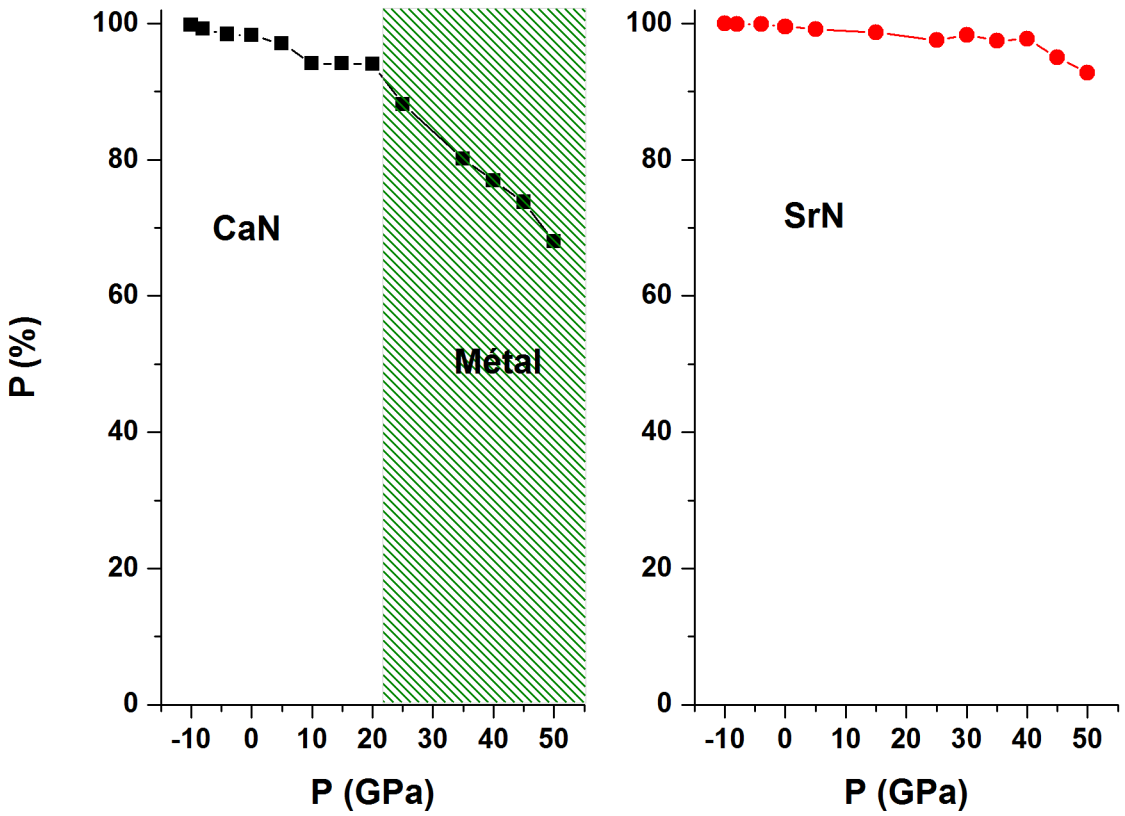


Fig. III. 12: Effet de la pression sur la polarisation en spin.

Bibliographie

[1] R. A. Groot and E. al. phys. Rev. Lett. 50: 2024 (1983).

[2] C. Zhang, “Half-metallic ferromagnetism in zinc-blende CaM (M = C, N)”, J. Appl. Phys, Vol. 103, pp. 043715 (1-4), (2008).

[3] M. Geshi, “Structural properties of ferromagnetic CaN in a CaCl-type and rock salt structure: A first-principles study”, Physica B: Condensed Matter, Vol. 405, No. 2, pp. 517-523, (2010).

[4] G. Y. Gao, K. L. Yao, Z. L. Liu, J. Zhang, Y. Min, and S. W. Fan, "A first-principles study of half-metallic ferromagnetism in binary alkaline-earth nitrides with rock-salt structure", Physics Letters A, vol. 372, pp. 1512-1515, (2008).

[5] K. Kusakabe, M. Geshi, H. Tsukamoto, and N. Suzuki, “New half metallic materials with an alkaline earth element”, J. Phys.: Condens. Matter, Vol. 16, No. 48, pp. S5639-S5644, (2004).

[6] M. Geshi, K. Kusakabe, H. Nagara, and N. Suzuki, “Synthetic ferromagnetic nitrides: First-principles calculations of CaN and SrN”,Phys. Rev. B, Vol. 76, No. 5, pp. 054433(1-5), (2007).

[7] M. H. A. Mazouz, A. Aiche, D. Bendouma, and A. Tadjer, "First-Principles study of lattice dynamics and thermal properties of Alkaline-Earth metal nitrides CaN, SrN, and BaN," Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, vol. 30, pp. 2091-2097,(2017).

[8] R. R. Palanichamy, G. S. Priyanga, A. J. Cinthia, A. Murugan, A. A. Meenaatci, and K. Iyakutti, "Half metallic ferromagnetism in alkaline-earth metal nitrides XN (X= Ca, Sr and Ba): A first principles study", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol.346, pp. 26-37, (2013).

[9] Z. Nourbakhsh, S. J. Hashemifar, and H. Akbarzadeh, "First-principles insights into magnetism in CaC and CaN ionic compounds", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 341, pp. 56-59, (2013).

[10] H. S. Sharifzadeh, S. S. Sharifzadeh, F. Kanjouri, and A. Esmailian, "Mechanical properties of CaN, SrN, and BaN compounds by density functional theory", Journal of Theoretical and Applied Physics, vol. 7, p. 16, (2013).

[11] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 5390 (1944).

[12] C. Kittel, "physique de l’état solide", Dunod, Paris (1983).

Conclusion générale

B. Conclusion générale

Dans ce travail de mémoire de master en physique des matériaux, nous avons réalisé une étude ab-initio sur les propriétés structurales et magnéto-électroniques des composés binaires *A*N (*A* = Ca, Sr), dans la phase rock Salt sous l'effet de pression hydrostatique, en basant sur de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Nous avons utilisé la méthode pseudo-potentielle et d'ondes planes (PP-PW) implémentée dans le code CASTEP. L'effet d'échange-corrélation a été traité dans le cadre de l'approximation GGA-PBE en tenant compte l'effet du spin polarisé. Les résultats obtenus sont résumés comme suit :

Afin d'arriver à déterminer les propriétés structurales de l'état fondamental, nous avons effectué une optimisation géométrique à chaque valeur de pression hydrostatique de -10 jusqu'à 50 GPa avec un pas de 10GPa, pour les deux matériaux dans la phase rock Salt (la phase la plus stable). Nous avons obtenu le paramètre de maille a et le volume V à l'état d'équilibre. Nous avons aussi calculé le module de compression *B* (81.14 GPa pour CaN et 61.78 GPa pour SrN), et ces valeurs montrent que le composé CaN est plus résistive au changement de pression que le composé SrN. Notons que, les résultats obtenus sont en bon accord avec celles disponibles dans d'autres travaux.

Pour les propriétés électroniques, les structures des bandes montrent que ces composés présentent un comportement métallique dans les états minoritaires (down) et une nature semi-conductrice justifiée par la présence d'un gap énergétique dans les états majoritaires (up). Ce dernier est disparu à partir d'une valeur de pression de 20 GPa pour le composé CaN. Les deux composés présentent un caractère demi-métallique qui est plus large et important pour SrN. Les résultats de TDOS et PDOS montrent une hybridation entre les états *p* d'atome de l'azote N et les états d^0 des éléments Ca et Sr qui est l'origine du gap observé pour ces matériaux demi-métalliques.

Les propriétés magnétiques ont été aussi étudiées à leurs tours, nous avons trouvé que le moment magnétique total m_{tot} est un nombre entier égal à 1 μ_B. Il provient principalement de l'orbitale *p* incomplet de l'atome de l'azote (N), parce que les atomes de Ca et Sr ont un moment magnétique négligeable. Le composé SrN possède une polarisation de spin presque égale à 100%, tandis que la polarisation du matériau CaN diminue avec l'augmentation de la pression (uniquement pour des valeurs supérieures à 20 GPa). Ceci est expliqué par le changement du comportement demi-métallique vers le comportement métallique du composé CaN.