



Université Ibn Khaldoun – Tiaret
Faculté des Sciences de la Matière
Département de physique

Mémoire

Présenté par

NADOUR Asmaa

Pour obtenir le diplôme

Master

Spécialité : Nano physique

Sujet :

*Étude des propriétés d'état fondamental des Composés
Ferromagnétiques X-Polonium (X=Ti, V, Cr)*

Soutenu le: 30 /06 /2022

Devant le jury :

Mer HAOUZI. Ahmed	Pr	Président	U.Tiaret
Mer Hallis Ladjel	MCB	Examineur	U.Tiaret
Mer ADJADJ Aze Eddine	MCA	Encadreur	U.Tiaret

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord notre DIEU, notre créateur de nous avoir donné la force à fin d'accomplir ce travail.

*Je remercie les plus respectueux vont à notre promoteur monsieur **ADJADJ Aze Eddine** d'avoir dirigé ce mémoire, pour son soutien, sa confiance et ses précieux conseils qui m'ont été d'une grande utilité, sa disponibilité qu'il m'a accordée tout au long de ce mémoire.*

*Je remercie le professeur **HAOUZI. Ahmed**, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de mémoire*

*Je remercie vivement Monsieur **Hallis Ladjel**, d'avoir accepté d'examiner le présent travail.*

*Nous tenant à notifier un remerciement spécial à l'ensemble des enseignants de département « physique ». Sans omettre bien sur de remercier profondément Monsieur **BENAISSA Trari** chef de département de physique*

Dédicace

Grâce à mon Dieu « el Kadir »

Je dédie ce travail à :

*Mes chers parents que j'aime plus que tout le monde
« Dieu les protèges ».*

Mon mari Mokhtar Bekhadra

.

Mes frères Mansour et Mohamed.

*Mes sœurs Zahra et Fatima en qui j'ai trouvé le soutien
indéfectible durant toutes mes études.*

Mes amies Asmaa et Rima

Tous ce qui aime le bonheur pour tout le monde.

NADOUR ASMAA

Tables des matières

Sommaire :.....	I
La liste des figures :.....	IV
La liste des tableaux :.....	VII
Introduction générale :.....	1

Chapitre I : les matériaux demi-métaux ferromagnétiques pour La spintronique

I.1 Introduction à la spintronique :.....	5
I.2.L'électronique de spin ou spintronique :.....	5
I.2.1. Principe de la spintronique :.....	5
I.2.2. Magnétorésistance :.....	9
I.2.2.2 Magnétorésistance Tunnel :	11
II. Demi-métaux :	13
II.1. Définition d'un demi-métal selon de Groot (1983) :	13
II.1.2 .Quelques exemples de demi-métaux :.....	15
II.2. Classification des demi-métaux selon Coey (2002) :	16
II.3. L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin :.....	20
Référence :.....	23

Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de Densité

Introduction :	25
II-1. Equation de Schrödinger :	25
II-2. Approximation de Born-Oppenheimer :	26
II-3. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :	27
II-3.1.Théorèmes de Hohenberg-Kohn :	28
II-3-2. Les équations de Kohn-Sham :	29
II-3-3. La fonctionnelle d'échange-corrélation :	32
II-3-3-1. Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation :.....	33
II-3-3-1-a. Approximation de la densité locale (LDA) :	33
II-3-3-1-b Introduction du spin (LSDA) :	35

II-3-3-1-c. La méthode du gradient généralisé (GGA) :	35
II-3-4. Résolution des équations de Kohn-Sham :	36
II.4. La méthode de calcul FP-LMTO :	38
II-4.1. INTRODUCTION :	38
II-4.2. L'approximation Muffin-Tin (MT):	38
II-4.3. Instruction de base :	39
II-4.3.1. Fonction de base:	39
II-4.4. Sphères muffin-tin :	40
II-4.4.1. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs:	42
II-4.5. Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions » :	44
II-4.5.1. Propriétés de base :	44
II-4.5.2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées :	45
II-4.5.1. Les avantages des fonctions enveloppe lisses de Hankel :	47
II-4.6. Augmentation dans la méthode :	48
II-4.7. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD) :	49
II-4.8. La contribution d'échange et de corrélation :	50
II-4.9. Les fonctions d'ondes :	51
II-4.10. Calcul de la densité de charge :	51
II-4.10.1. Densité du coeur :	52
II-4.11. Harmoniques sphériques :	52
II-4.12. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO :	54
II-4.13. Le code de calcul Mstudio Mindlab :	55
Référence :	57

Chapiter III: Resultants et Discussion

Résultats et Discussion	59
III .1. Introduction :	59
III.2. Détails de calcul :	59
III.2.1. Structures cristallines étudiées :	59
III.2.1.1. Structure Rock-Salt (NaCl- B1) :	59

III.2.1.2. La stabilité structurale :.....	61
III.2.1.3. La stabilité magnétique :	61
III.3. Resultat de calcul :.....	62
III.3.1. Resultat de calcul sur les parametres structuraux :.....	62
III.3.2. Resultats de calcul sur Les propriétés magnétiques :.....	68
III.4. Propriétés électroniques :.....	69
III.4.1. La structure de bande :	70
III.4.2. Densité d'états(DOS) :	74
Référence:.....	78

Conclusion

Conclusion générale	79
---------------------------	----

La liste des figures

- Figure .I.1:** multicouches Fe /Cr, dans lesquelles existe un couplage antiferromagnétique entre les couches de Fe (d représente l'épaisseur des couches Cr).....6
- Figure .I.2:** variation de la résistivité électrique en fonction d'un champ magnétique.....7
- Figure .I.3:** mécanisme de conduction dans une structure multicouches périodique, et circuit équivalent en configuration magnétique antiparallèle.7
- Figure .I.4 :** Mécanisme de conduction dans une structure multicouche périodique ,et circuit équivalent en configuration magnétique parallèle.....8
- Figure .I.5:** Courbes obtenues par Albert Fert montrant la magnétorésistance en fonction du champ magnétique pour différentes épaisseurs de Cr. Courbes issues de [2]10
- Figure .I.6:** Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (GMR) [4]. La résistance totale de l'empilement est différente selon que les deux couches magnétiques sont polarisées dans le même sens (à gauche) ou dans des sens opposés (à droite).....11
- Figure .I.7:** Les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique. Une jonction tunnel magnétique est composée de deux couches ferromagnétiques séparées par un isolant ou un semiconducteur. Les deux couches ferromagnétiques peuvent avoir leurs aimantations soit parallèles, la résistance entre ces deux couches est alors faible, soit antiparallèles et la résistance est alors élevée.....12
- Figure .I.8 :** Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demimétallique (C). On observe que pour un matériau demi-métallique le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour une direction de spin et par une bande d'énergie pour l'autre direction. Nous verrons dans la partie II.2 qu'il existe d'autres types de demi-métaux que celui-ci.....14
- Figure .I.9:** Densité d'états d'un demi-métal de type I ou II. Les demi-métaux de type II se distinguent de ceux de type I par le fait que la bande d est suffisamment resserrée pour que les électrons soient localisés. Les demi-métaux de type A ont une conduction par les électrons « up » et ceux de type B par les électrons « down ».....17
- Figure .I.10:** Densité d'états d'un demi-métal de type IIIA. Il est de type IIIA car il y a des états disponibles au niveau de Fermi pour le spin « up » et le spin « down », mais les électrons de spin « down » sont ici localisés ce qui fait que ce sont les électrons « up » qui participent à la conduction.....18
- Figure .I.11:** Densité d'états d'un demi-métal de type IVA. Le type IV concerne les demimétaux semi-métalliques. Les électrons de spin « up » sont ici itinérants et ceux de spin « down » sont localisés.....19
- Figure .I.12 :** Deux types de densité d'états d'un demi-métal de type VA. Il concerne les semiconducteurs magnétiques, comme le come (GaMn)As. A gauche, les bandes de conduction sont décalées pour les deux directions de spin, et le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie

pour le spin « down ». A droite, les bandes du dopant sont décalées pour les deux directions de spin, et le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour le spin « down».....20

Figure .I.13 : *Diagramme expliquant l'origine de la magnétorésistance dans le cas d'un matériau ferromagnétique « classique » avec une polarisation en spin de 40 %, et dans le cas d'un demi-métal donc avec une polarisation en spin de 100 %.22*

Figure (II.1) : *Interdépendance des équations de Kohn et sham.....29*

Figure (II.2) : *Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité.....35*

Figure (II.3) : *Potentiel Muffin-Tin.....36*

Figure (III.4) : *Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse.....44*

Figure (II.5): *Schéma du cycle auto cohérent du code FP-LMTO.....52*

Figure (II.6): *Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab.....55*

Figure III.1: *La structure rocksalt du CrPo60*

Figure III.2 : *Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille de TiPo ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) dans la structure Rocksalt obtenue par la LDA et LSDA.....63*

Figure III.3: *Comparaison entre les deux phases ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) dans la structure Rocksalt obtenue par LDA et LSDA pour la maille de TiPo63*

Figure III .4 : *Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille de VPo ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) dans la structure Rocksalt obtenue par la LDA et LSDA64*

Figure III.5: *Comparaison entre les deux phases ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) dans la structure Rocksalt obtenue par LDA et LSDA pour la maille de VPo64*

Figure III.6 : *Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille de CrPo ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) dans la structure Rocksalt obtenue par la LDA et LSDA65*

Figure III.7 : *Comparaison entre les deux phases ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) dans la structure Rocksalt obtenue par LDA et LSDA pour la maille de CrPo65*

Figure III.8 : *Variation du moment magnétique total en fonction de l'atome du métal de transition pour les composés XP dans la structure RS.....69*

Figure III.9 : Structure de bande de TiPo dans la structure Rocksalt obtenues par l'approximation LSDA.....	71
Figure III.10 : Structure de bande de TiPo dans la structure Rocksalt obtenues par l'approximation LDA	71
Figure III.11 : Structure de bande de VPo dans la structure Rocksalt obtenue par l'approximation LSDA	72
Figure III.12 : Structure de bande de VPo dans la structure Rocksalt obtenue par l'approximation LDA	72
Figure III.13: Structure de bande de CrPo dans la structure Rocksalt obtenues par l'approximation LSDA.....	73
Figure III.14: Structure de bande de CrPo dans la structure Rocksalt obtenues par l'approximation LDA	73
Figure III.15 : Densités d'états électroniques totales de TiPo dans la phase non magnétique (NM) dans la structure Rocksalt obtenue par la LDA	75
Figure III.16: Densités d'états électroniques totales des spins up et down de TiPo dans la phase ferromagnétique dans la structure Rocklsat obtenue par la LSDA.....	75
Figure III.17 : Densités d'états électroniques totales de VPo dans la phase non magnétique (NM) dans la structure Rocksalt obtenue par la LDA	76
Figure III.18 : Densités d'états électroniques totales des spins up et down de VPo dans la phase ferromagnétique dans la structure Rocklsat obtenue par la LSDA	76
Figure III.19 : Densités d'états électroniques totales de CrPo dans la phase non magnétique (NM) dans la structure Rocksalt obtenue par la LDA	77
Figure III.20 : Densités d'états électroniques totales des spins up et down de CrPo dans la phase ferromagnétique dans la structure Rocklsat obtenue par la LSDA.....	77

La liste des tableaux

Tableau I-1 Quelques exemples de demi-métaux avec leur structure, leur polarisation en spin mesurée, leur aimantation à saturation et leur température de Curie. La polarisation en spin est proche de 100 % à basse température et l'on espère obtenir une forte polarisation en spin à température ambiante lorsque la température de Curie est très élevée. Certains demi-métaux (type I et II, cf. I-5-3) ont la particularité d'avoir une aimantation égale à un nombre entier de magnétons de Bohr.11

Tableau (III-1): paramètres constitutifs de $Po-X(Ti,V,Cr)$ dans la structure Rocksalt utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO.....60

Tableau III.2: paramètre de maille a en (Å), module de compression B en (GPa), sa première dérivée B' et énergie min pour LDA dans la phase : nom magnétique(NM).. 66

Tableau III.3: paramètre de maille a en (Å), module de compression B en (GPa), sa première dérivée B' et énergie min pour LSDA dans la phase : ferromagnétique(FM)..67

Tableau III.4 : moment magnétique total, partiel et interstitiel de $TiPo$ en (μB) dans la phase Rocksalt68

Tableau III.5 : moment magnétique total, partiel et interstitiel de VPo en (μB) dans la phase Rocksalt68

Tableau III.6: moment magnétique total, partiel et interstitiel de $CrPo$ en (μB) dans la phase Rocksalt.....69

Tableau III.7: Récapitulatif du caractère électronique des composés XPo70

Introduction générale

Introduction générale

L'étude des propriétés magnétiques des solides est le domaine de la physique où l'on s'intéresse à l'interaction des moments magnétiques des particules qui constituent la matière. La connaissance des phénomènes magnétiques remonte à plus de 2500 ans où on utilisait déjà les forces attractives entre la magnétite et le fer. Au XI^{ème} et XII^{ème} siècle, on retrouve les aimants dans les boussoles servant d'aide à la navigation. Les premiers traités relevant du magnétisme et de ses applications sont publiés vers 1600. Les bases du magnétisme furent établies à la fin du XVIII^{ème} siècle par Coulomb et Poisson. Une grande avancée dans la théorie du magnétisme a eu lieu durant le XIX^{ème} siècle, notamment par le biais de la théorie de l'électromagnétisme de Maxwell, mais aussi par la découverte des phénomènes de paramagnétisme, diamagnétisme et ferromagnétisme par Curie.

Le début du XX^{ème} siècle voit naître la théorie de Langevin sur le diamagnétisme et paramagnétisme atomique et celle de Weiss sur le ferromagnétisme. Les applications magnétiques se développent suite à l'essor de l'électrotechnique et dans la première moitié du XX^{ème} siècle, Van Vleck établit la théorie quantique du diamagnétisme et paramagnétisme. Heisenberg découvre que le ferromagnétisme prend sa source dans les échanges électroniques interatomiques et Dirac détermine le moment magnétique intrinsèque de l'électron. La structure des parois séparant des domaines magnétiques est décrite par Bloch et les notions d'antiferromagnétisme et de ferrimagnétisme sont établies par Néel. La compréhension du magnétisme a fait une avancée remarquable durant le XX^{ème} siècle, en particulier dans le domaine atomique où les règles de Hund permettent de décrire l'état magnétique d'un atome en phase gazeuse.

Dans le cas des solides cristallins, la théorie des bandes électroniques permet la compréhension des phénomènes comme le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme, le paramagnétisme, etc. En revanche, la connaissance des systèmes de taille intermédiaire entre l'atome et l'objet macroscopique (comme par exemple : les couches minces, multicouches, nanostructures, les systèmes désordonnés, etc.) est encore lacunaire. Pendant les trois dernières décennies, l'électronique a connu un développement immense, mais peu d'attention a été dédiée à l'incorporation de matériaux magnétiques dans les dispositifs électroniques intégrés. Toutefois,

un nouveau champ en électronique, la spintronique, a largement attiré l'attention récemment. Le fondement étant la vérité de base qu'un électron a un spin en plus de sa charge.

Dans le contexte de l'électronique de spin, les spins des électrons et pas uniquement leur charge électrique, sont contrôlés dans l'opération de transfert d'information dans les circuits. Les matériaux magnétiques et les semiconducteurs se sont développés séparément pendant longtemps avec les matériaux magnétiques principalement utilisés pour le stockage de données comme dans les disques durs et les dispositifs à base de semiconducteurs pour le traitement de ces données comme dans les processeurs. C'est un défi de taille d'intégrer les deux classes de matériaux pour le développement de dispositifs spintroniques. Ces derniers combinent les avantages des matériaux magnétiques et des semiconducteurs pour être multilatéraux, rapides, et non volatiles.

Actuellement les progrès technologiques et industriels dans différents domaines dépendent fortement de l'avancement de la recherche dans le domaine des matériaux magnétiques (de nouvelles caractéristiques des matériaux doivent être prises en compte : la polarisation de spin, la bande de conduction, la symétrie des porteurs polarisés, le magnétisme des interfaces...). L'une des applications électroniques de spin est l'utilisation des demimétaux. Une des principales propriétés de ces matériaux est la « demi-métallicité », c'est-à-dire, les électrons de conduction qui sont 100% polarisés en spin en raison d'un écart au niveau de Fermi. Ce phénomène a suscité un grand intérêt dans le développement des matériaux qui possèdent cette propriété, une nouvelle classe a été prédite appelée demimétaux ferromagnétiques[1-4].

Dans ce travail, nous nous intéressons aux certains polonides de métaux de transition XPo (X= Ti, V et Cr) qui ont suscité récemment l'attention des chercheurs en raison des propriétés intéressantes qu'ils présentent et qui font d'eux des candidats potentiels pour une application dans le domaine de la spintronique et du stockage de l'information.

En effet, l'objectif de ce mémoire est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de ces composés dans la phase rocksalt (RS) en utilisant l'une des méthodes de premier principe (ab initio), à savoir adopté la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées (FP-LMTO) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT) et implémentée dans le code Mstudio Mindlab .

Les travaux que nous développerons dans le cadre du présent mémoire de Master se présentent comme suit : *Le premier chapitre* est consacré à la présentation de l'historique et du concept fondamentaux de *la spintronique* ainsi que du concept de *matériaux dits demi-métaux ferromagnétiques*.

Dans le *second chapitre*, nous donnerons un rappel de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT pour Density Functional Theory**) sur laquelle est basée la méthode de calcul de la structure électronique dite de « premier principe » ou « ab-initio ». Le concept DFT sera passé en revue à travers son développement en mettant en exergue les méthodes les plus efficaces permettant de résoudre le problème à N corps ainsi que les équations séculaires régissant les systèmes physiques considérés et aussi la présentation de la méthode de calcul basées sur la DFT à laquelle nous avons fait appel dans ce travail, en l'occurrence la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées (FP-LMTO) implémentée dans le code Mstudio Mindlab .

Pour le 3^{ème} chapitre, Tout d'abord, nous allons étudier les stabilités structurales et magnétiques de nos composés dans les structures cristallographiques CFC (Rocksalt) où le potentiel d'échange et de corrélation sera déterminé par l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de la densité locale de spin (LSDA). Ces calculs nous ont permis de confirmer que TiPo, VPo et CrPo sont des composés ferromagnétiques dans la phase cristallographiques présentant des moments magnétiques totaux entiers dans la structure B1.

De plus, nous allons calculé les paramètres structuraux, le module de compressibilité ainsi que sa première dérivée en utilisant l'équation d'état de Murnaghan, et ce, pour tous les composés dans la structure étudiée (Rocksalt) .

En dernier lieu, l'étude est consacrée aux propriétés électroniques, à savoir, la structure de bande et la densité d'états. On va montrer que ses matériaux sont des demi-métaux ferromagnétiques et que dans la phase Rocksalt .

Et enfin, nous achèverons ce mémoire par une conclusion générale qui comporte une synthèse générale des travaux que nous avons menés ainsi qu'un récapitulatif des principaux résultats obtenus.

Références

- [1] S. Fuji, M. Okada, S. Ishida and S. Asano, J. Phys. Soc. Jpn 77 (2008) 74702.
- [2] H. Z. Luo, Z. Y. Zhu, G. D. Liu, S. F. Xu, G.H. Wu, H.Y. Liu, J.P. Qu and Y.X. Li, J. Magn. Mater. 320 (2008) 421.
- [3] S. Wurmehl, H. C. Kandpal, G. H. Fecher and C. Felser, J. Phys. Condens. Matter. 18 (2006) 6171.
- [4] H. Z. Luo, H. W. Zhang, Z. Y. Zhu, L. Ma, S. F. Xu, G. H. Wu, X. X. Zhu, C. B. Jiang and H. B. Xu, J. Appl. Phys. 103 (2008) 083908.

CHAPITRE I

*les matériaux demi-métaux ferromagnétiques pour la
spintronique .*

1.1 Introduction à la spintronique

La spintronique, ou électronique de spin, est devenue incontournable dans le domaine du stockage de l'information, où non seulement la charge qui est utilisée mais aussi le spin de l'électron. c'est une nouvelle technologie qui met à profit le phénomène de courant polarisé en spin. les travaux fondateurs de la spintronique concerne la magnéto-résistance tunnel découverte par jullière en 1975 [1], l'injection de courant polarisé en spin d'un matériau ferromagnétique vers un métal non-magnétique observé par johnson et silsbee en 1985 [1], et notamment la magnéto-résistance géante découverte par albert fert et al. en 1988 [2] et peter grünber et al. en 1989 [3] et qui leur a valu un prix nobel conjoint de physique en 2007.

le but essentiel de l'électronique de spin est la miniaturisation, la rapidité, la non volatilité des mémoires et la capacité de stockage de l'information. ainsi, l'objectif principal de la spintronique est d'exploiter les phénomènes dépendants du spin pour de nouvelles fonctionnalités, tels que les vannes de spin, les capteurs de champ magnétiques, les transistors à spin (spin-fet), les spins led ...

la spintronique a pris une place importante dans le développement des dispositifs électroniques. a titre d'exemple, elle a permis une augmentation vertigineuse de la densité d'information stockée sur un disque dur. sa mémoire est passé de quelques mo en 1980 à l'ordre du to actuellement, avec des formes plus réduites.

1.2.L'électronique de spin ou spintronique :

1.2.1. Principe de la spintronique :

La magnéto-résistance est la variation de la résistance d'un matériau sous l' action d'un champ magnétique. Celui-ci peut agir directement sur les électrons de conduction ou indirectement en affectant l'aimantation, la résistance dépendant alors de l'état magnétique dusystème. Dans les métaux ferromagnétiques massifs, on distingue la magnéto-résistance normale des métaux qui est la conséquence directe de l'effet du champ magnétique sur la résistivité, . Une nouvelle forme demagnéto-résistance, la Magnéto-résistance Géante (MRG en français et GMR en anglais pour Giant MagnetoResistance) a été découverte en 1988 par l'équipe du Pr. Fert au Laboratoire de Physique des Solides à Orsay sur des

multicouches Fe/Cr .

Cette magnétorésistance a été qualifiée de géante car la réduction de la résistivité est importante, à hauteur de 45% pour un système multicouches

. L'effet GMR a été mis en évidence expérimentalement en 1988 dans les empilements de couches Fe/Cr. Il se manifeste par une variation de la résistivité électrique du système en fonction des orientations des différentes aimantations de chaque couche. Les premières études ont montré que la différence de résistivité $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ entre la configuration où les aimantations de toutes les couches sont alignées parallèlement et celle où elles sont antiparallèles pouvait atteindre jusqu'à 200%

Suivant l'épaisseur de la couche séparatrice de Cr, il peut y avoir un couplage indirect, ferromagnétique ou antiferromagnétique, entre les couches de Fe. Lorsqu'un couplage antiferromagnétique est obtenu entre les couches magnétiques, l'application d'un champ magnétique provoque une diminution de la Résistance électrique (figure I.2).

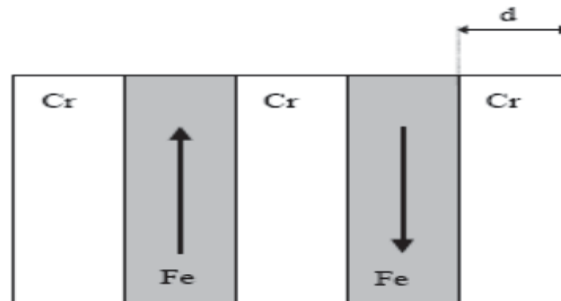


Figure .I.1: multicouches Fe /Cr, dans lesquelles existe un couplage antiferromagnétique entre les couches de Fe (d représente l'épaisseur des couches Cr)

cette diminution est suivie d'une saturation pour le champ H_s qui correspond au champ de saturation de l'aimantation globale de l'échantillon (champ nécessaire pour vaincre le couplage et aligner l'aimantation de chaque couche). Lorsque l'épaisseur des couches de Cr atteint 0,9 nm, une chute de la résistance de 50% est observée lors de l'application du champ magnétique. L'amplitude de cette variation (magnétorésistance) est bien supérieure à celles mesurées

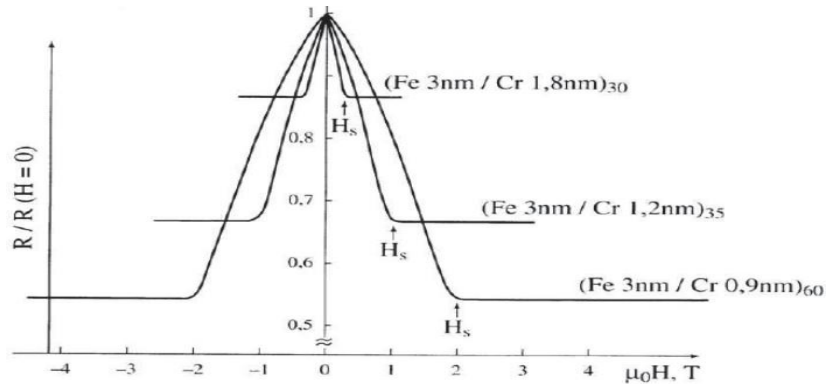


Figure I.2: variation de la résistivité électrique en fonction d'un champ magnétique.

Pour de multicouches $(\text{Fe}/\text{Cr})_n$ ou n représente le nombre de périodes de la multicouche. L'épaisseur d des couches de Cr varie de 0,9nm à 1,8nm. Mesure effectuée avec le courant appliqué dans le des couche la chute de résistivité est corrélée à la réorientation des moments magnétiques lors de l'application du champ magnétique. En effet, du fait du couplage antiferromagnétique, les moments magnétiques des couches de Fe passent d'une configuration antiparallèle en champ nul à une configuration parallèle en champ fort. dans les couches magnétiques provoque le changement de l'états résistif de la structure. l'origine de la magnétorésistance géante se trouve donc dans le mécanisme de conduction des électrons des électrons dépend du spin considérons une couche Cr/Fe, on applique le modèle à deux courants de conduction, c'est-à-dire que le courant est transporté par 2 canaux indépendants d'électrons : le canal d'électrons de spin up et le canal de spin down. Le mécanisme de conduction dans la structure multicouche du type Cr/Fe/Cr/Fe, est schématisé sur la figure

(I.3) pour une configuration antiparallèle et figure (I.4) pour configuration parallèle.

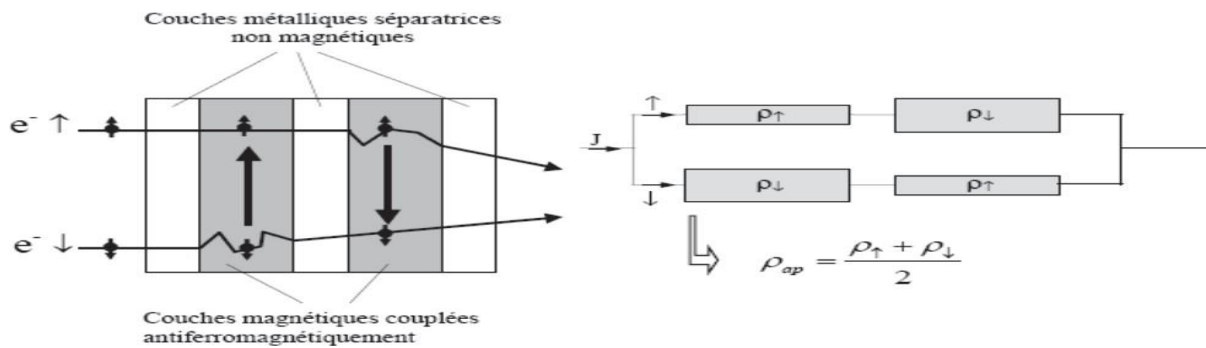


Figure I. 3: mécanisme de conduction dans une structure multicouches périodique, et circuit équivalent en configuration magnétique antiparallèle.

En configuration antiparallèle, les deux canaux d'électrons ont globalement les mêmes résistivités et la résistivité ρ_{ap} de la structure dans cette configuration magnétique peut se réduire à l'aide d'un circuit équivalent. On a alors : $\rho_{ap} = \frac{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}}{2}$

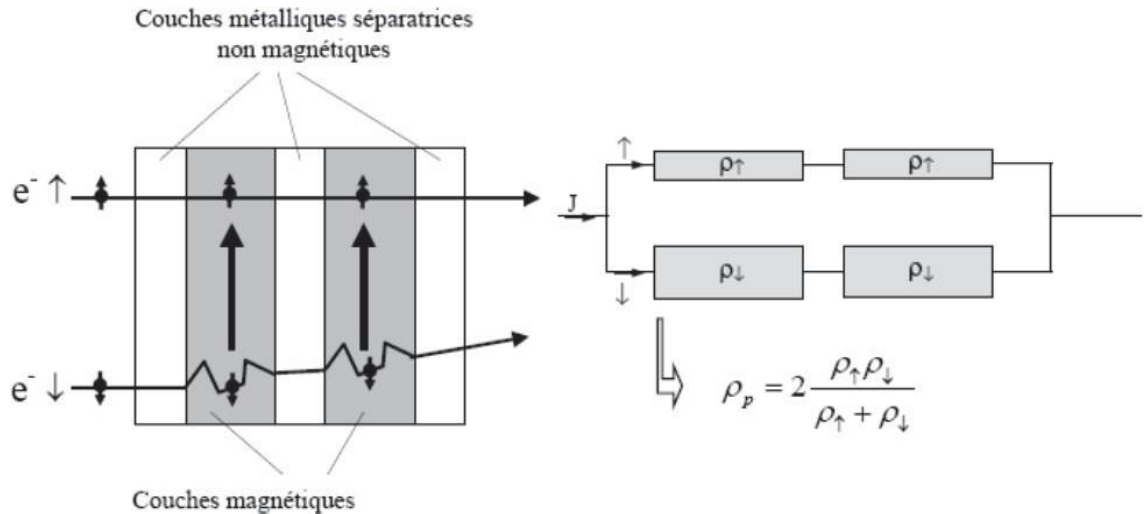


Figure. I.4 : Mécanisme de conduction dans une structure multicouche périodique, et circuit équivalent en configuration magnétique parallèle.

En configuration parallèle, un des deux canaux d'électrons subit un nombre d'événement de diffusion beaucoup plus élevée. Les résistivités globales des deux canaux ne sont donc plus égales. La résistivité globale de la structure est alors :

$$\rho_p = \frac{2 \rho_{\uparrow} \rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}}$$

On montre alors que la résistivité en configuration parallèle ρ_p est inférieure à la résistivité en configuration antiparallèle ρ_{ap}

$$\rho_p < \rho_{ap} \Rightarrow R_{ap} > R_p$$

$$\rho_{ap} = \frac{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}}{2} \Rightarrow R_p = \frac{R_{\uparrow} + R_{\downarrow}}{2}$$

Et la variation normalisée de résistance, c'est-à-dire la magnétorésistance, s'écrit alors :

$$GMR = \frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{ap} - R_p}{R_{ap}}$$

On voit donc plus les situations sont différentes, plus l'effet GMR est visible et mieux il pourra être exploité.

1.2.2. Magnétorésistance :

La magnétorésistance est généralement définie comme la propriété d'un matériau à modifier la valeur de sa résistance électrique lorsqu'il est soumis à un champ magnétique externe. Le phénomène de magnétorésistance a été mesuré pour la première fois par Lord Kelvin en 1856 [4]. Il existe différents types de magnétorésistance, on peut citer la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR).

1.2.2.1 Magnétorésistance Géante (GMR):

La magnétorésistance géante (GMR pour Giant Magnetoresistance) est un effet quantique observé dans des structures faites de multicouches de type Ferro/métal/Ferro. Ce phénomène a été découvert indépendamment par Albert Fert [2] et Peter Grünberg [3]. Ils ont mis en évidence une très forte dépendance de la résistance électrique en fonction du champ magnétique appliqué sur un système de multicouches minces Fe/Cr. Les Courbes $r = R_{(H)}/R_{(0)} = f(H)$ obtenues par Albert Fert et ses collaborateurs pour différentes épaisseurs d de Cr sont données par la figure II.2. La résistance diminue en fonction de H jusqu'à un seuil correspondant à la saturation de l'aimantation du fer, les valeurs de r_s et H_s dépendent de l'épaisseur d .

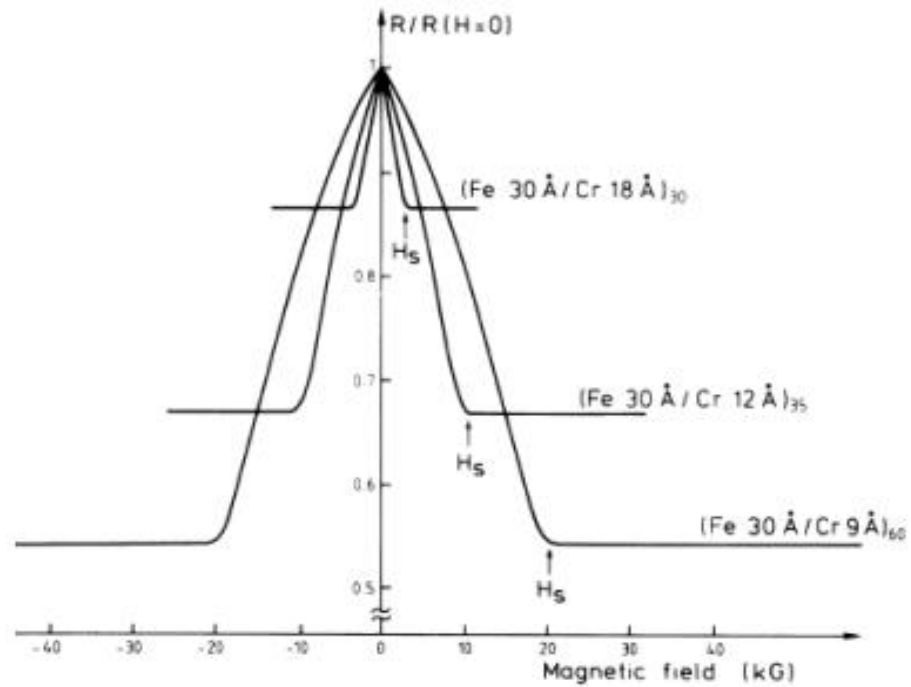


Figure I.5: Courbes obtenues par Albert Fert montrant la magnétorésistance en fonction du champ magnétique pour différentes épaisseurs de Cr. Courbes issues de [2].

La GMR se manifeste comme une différence de résistance électrique entre une configuration où les aimantations des couches ferromagnétiques sont parallèles, et une configuration où les aimantations sont antiparallèles (figure II.3). Le rapport de magnétorésistance MR est donné par la relation suivante :

$$MR = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}}$$

Où $R_{\uparrow\downarrow}$ et $R_{\uparrow\uparrow}$ sont la résistivité pour la configuration antiparallèle et la configuration parallèle respectivement.

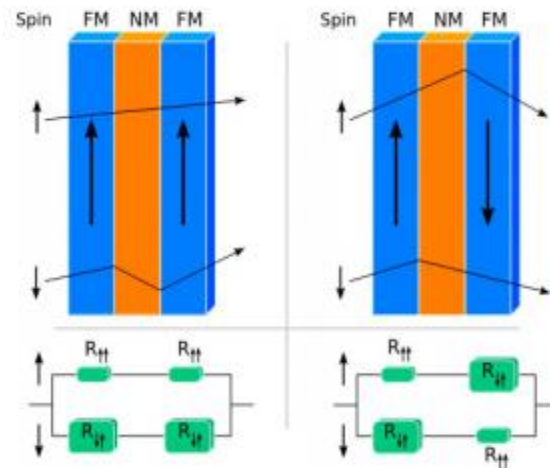


Figure I.6: Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (GMR) [4]. La résistance totale de l'empilement est différente selon que les deux couches magnétiques sont polarisées dans le même sens (à gauche) ou dans des sens opposés (à droite).

1.2.2.2 Magnétorésistance Tunnel :

Afin d'obtenir des densités d'intégration de plus en plus importantes avec les dispositifs à magnétorésistance géante, il faut à la fois diminuer les tailles en nanostructurant ces dispositifs et augmenter leur résistance électrique. Or, cette dernière est limitée par la présence d'une couche métallique entre les deux couches ferromagnétiques. Ce problème peut être résolu en introduisant une couche non magnétique, isolante (ou semiconductrice) entre les deux couches ferromagnétiques. Dans ce type d'empilement, la couche isolante ou semiconductrice, très fine, est une barrière qui autorise le transport électronique par effet tunnel. On obtient alors une jonction tunnel magnétique, et la magnétorésistance observée est appelée magnétorésistance tunnel (TMR). Celle-ci consiste en une variation de la résistance électrique de la jonction sous l'effet d'un changement de l'orientation relative des aimantations des couches ferromagnétiques (Figure I.7). La magnétorésistance tunnel a été décrite pour la première fois par Jullière en 1975

[5]. Mais ce n'est qu'après l'obtention d'une magnétorésistance tunnel élevée à température ambiante [6] que la communauté scientifique s'est focalisée sur l'effet tunnel polarisé en spin

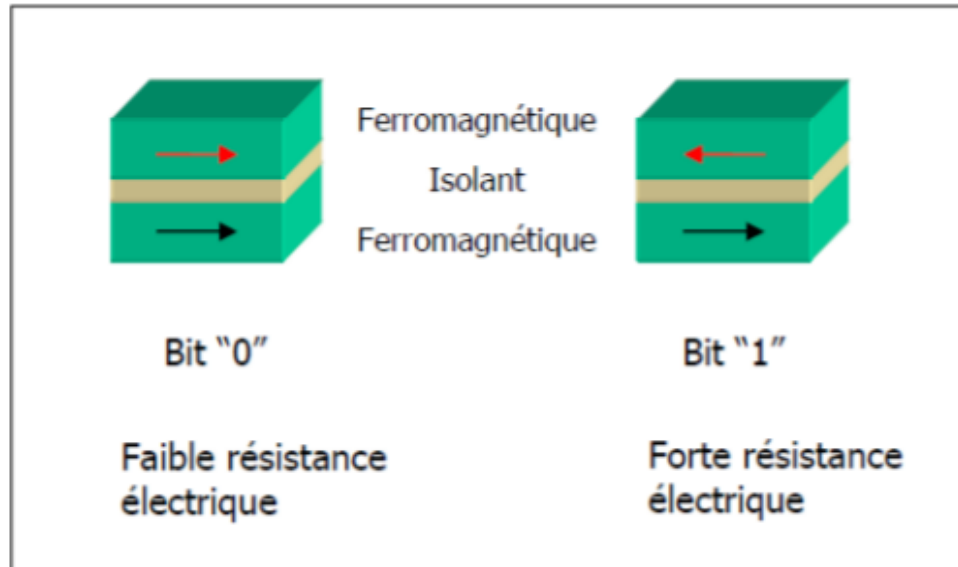


Figure I.7 : Les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique. Une jonction tunnel magnétique est composée de deux couches ferromagnétiques séparées par un isolant ou un semiconducteur. Les deux couches ferromagnétiques peuvent avoir leurs aimantations soit parallèles, la résistance entre ces deux couches est alors faible, soit antiparallèles et la résistance est alors élevée

1.3. La polarisation en spin :

La polarisation en spin est définie comme le degré d'asymétrie des densités d'états au niveau de Fermi pour le spin « up » et le spin « down ». Dès lors, on serait tenté de penser qu'il s'agit d'une propriété intrinsèque du matériau. Or, les phénomènes de polarisation en spin sont extrêmement complexes et à ce jour aucun modèle ne permet d'unifier l'ensemble des résultats obtenus.

En effet, des expériences ont permis de montrer que la polarisation en spin d'une électrode dépend de l'interface ferromagnétique/isolant [7]. Le signe ou la valeur de la polarisation en spin d'une même électrode peut changer en fonction de la nature de la barrière. Par exemple, la

polarisation en spin du cobalt dans des jonctions tunnel est positive avec une barrière d'alumine, mais négative avec une barrière de titanate de strontium [8].

Ainsi, parler de polarisation en spin d'un matériau n'a de sens que si l'on spécifie la nature de la barrière, voire même la nature de la seconde électrode. Pour compliquer encore les choses, la valeur de la polarisation dépend de la méthode de mesure, et également de la température. La détermination expérimentale de la polarisation en spin d'un matériau n'est donc pas aisée.

Pour comparer le degré de polarisation en spin de plusieurs matériaux il faut donc utiliser rigoureusement la même technique de mesure et les mêmes dispositifs (par exemple la même barrière, la même électrode supérieure etc.).

La polarisation en spin peut être mesurée sur le matériau par réflexion d'Andreev à l'aide d'une pointe supraconductrice, ou encore par mesure de conductance ou de magnétorésistance sur des jonctions. Notons qu'il existe également une autre technique : la photoémission résolue en spin. Cette technique est très sensible à l'état de surface. Park et al. ont mis en évidence avec cette technique la demi-métallicité de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ [9].

II. DEMI-METAUX :

II.1. Définition d'un demi-métal selon de Groot (1983) :

La première apparition du terme « demi-métal » date du début des années 1980 [10]. Dans un demi-métal, d'après de Groot, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« up » ou « down ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque ne contribuent à la conduction que soit des électrons de spin « up » soit des électrons de spin « down » (Figure I-2).

Nous verrons dans la partie II.2 que cette définition ainsi que le schéma C de la Figure I-8 sont incomplets car ils ne correspondent qu'à un type particulier de demi-métal. Les autres types de demi-métaux seront présentés plus loin.

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

Les demi-métaux ne doivent pas non plus être confondus avec les semi-métaux, comme le bismuth, qui ont un nombre égal de trous et d'électrons du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction.

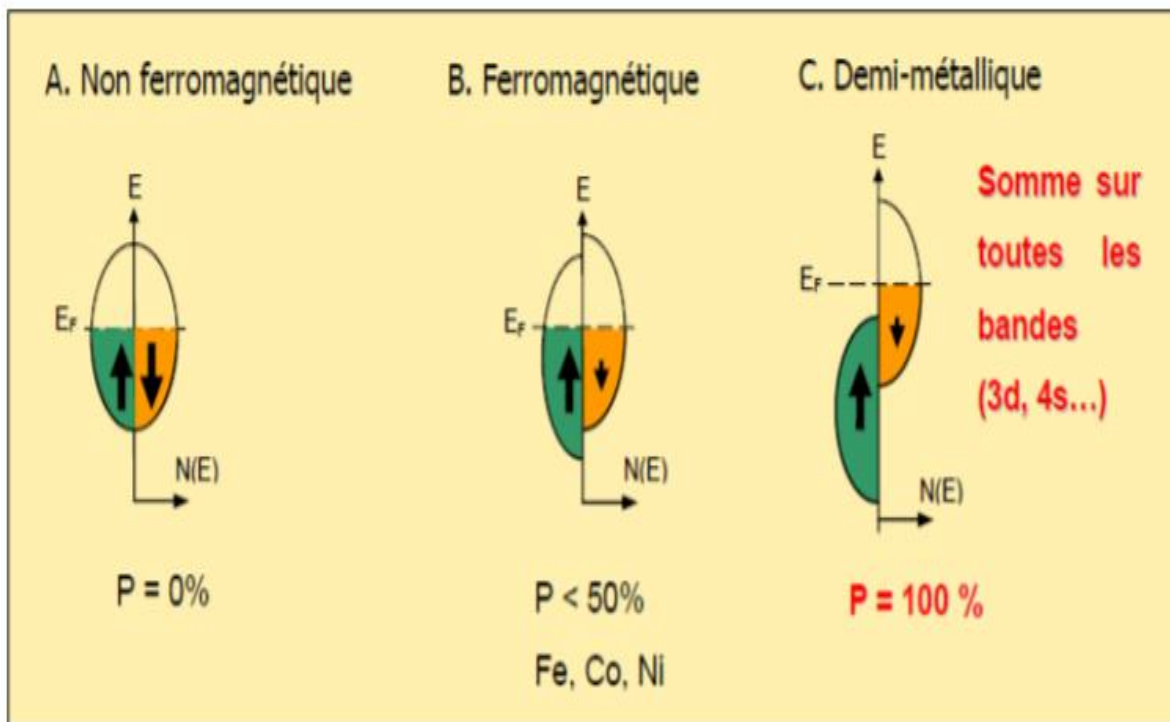


Figure I.8. : Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demimétallique (C). On observe que pour un matériau demi-métallique le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour une direction de spin et par une bande d'énergie pour l'autre direction. Nous verrons dans la partie II.2 qu'il existe d'autres types de demi-métaux que celui-ci.

II.1.2 .Quelques exemples de demi-métaux :

Structure	Matériau	P à 5 K	Ms ($\mu\text{B} / \text{u.f}$)	T _C (K)	Références
Rutile AO ₂	CrO ₂	96%	2	390	[10]
Spinnelle AB ₂ O ₄	Fe ₃ O ₄		4	840	[11]
Heuslers A ₂ MnB	Co ₂ MnSi	89%	5	985	[12]
Half Heuslers AMnB	NiMnSb		4	730	[13]
Manganites ABMnO ₃	La _{1-x} Sr _x MnO ₃	95%		340	[14]
SC magnétiques dilués	(Ga,Mn)As	85%		110	[15]
Double pérovskite	Sr ₂ FeMoO ₆	85%	4	415	[16]

Tableau I-1 Quelques exemples de demi-métaux avec leur structure, leur polarisation en spin mesurée, leur aimantation à saturation et leur température de Curie. La polarisation en spin est proche de 100 % à basse température et l'on espère obtenir une forte polarisation en spin à température ambiante lorsque la température de Curie est très élevée. Certains demi-métaux (type I et II, cf. I-5-3) ont la particularité d'avoir une aimantation égale à un nombre entier de magnétons de Bohr.

On peut remarquer tout d'abord que les matériaux du Tableau I-1 ne paraissent pas avoir grand-chose en commun au niveau de leur structure cristallographique, alors qu'ils sont tous demi-métalliques. Nous verrons plus loin que les mécanismes à l'origine de leur demimétallicité sont multiples. De plus, les demi-métaux dont on a pu mesurer une polarisation proche de 100 % sont peu nombreux. Cela est dû, d'une part à des difficultés expérimentales de synthèse des

matériaux, et d'autre part à des difficultés de mesure de la polarisation. Beaucoup de demi-métaux (type I et II, cf. la partie suivante) ont la particularité d'avoir une aimantation égale à un nombre entier de magnétons de Bohr. Cela se comprend assez facilement en regardant le schéma précédent. En effet, $n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$ est entier. Or, dans l'exemple de la Figure I-2, n_{\uparrow} est entier car tous les états sont occupés, donc n_{\downarrow} est aussi entier. L'aimantation, qui se calcule par la formule $M_s = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) \mu_B$, est donc bien égale à un nombre entier de magnétons de Bohr.

Enfin, on remarque que certains demi-métaux ont des températures de Curie plus élevées que d'autres. Les demi-métaux dont la température de Curie est supérieure à la température ambiante sont plus intéressants pour les applications. En effet, la perte de l'ordre ferromagnétique s'accompagne d'une décroissance de la polarisation [18]. Certains demimétaux, comme la magnétite, offrent des températures de Curie très élevées, mais posent des problèmes d'élaboration sous forme de couches minces, par exemple à cause de phases parasites

II.2. Classification des demi-métaux selon Coey (2002) :

Nous présentons ici la classification des demi-métaux proposée par Coey et Venkatesan [19]. Ils distinguent cinq types de demi-métaux, et pour chaque type, une famille A correspondant à une conduction par les électrons « up » et une famille B correspondant à une conduction par les électrons « down ».

Type I : Dans ce cas, soit l'hybridation des niveaux 4s avec les états 2p de l'oxygène fait se déplacer les niveaux 4s au-dessus du niveau de Fermi, soit l'hybridation p-d fait descendre le niveau de Fermi dans la bande d bien en-dessous de la bande 4s. Le type IA n'a que des électrons « up » au niveau de Fermi, comme CrO₂ et NiMnSb, et le type IB, des électrons « down », comme Sr₂FeMoO₆.

Type II : Dans ce cas et contrairement au type I, les électrons sont localisés et la conduction se fait par saut (hopping) d'un site à l'autre avec le même spin. La magnétite est de type IIB.

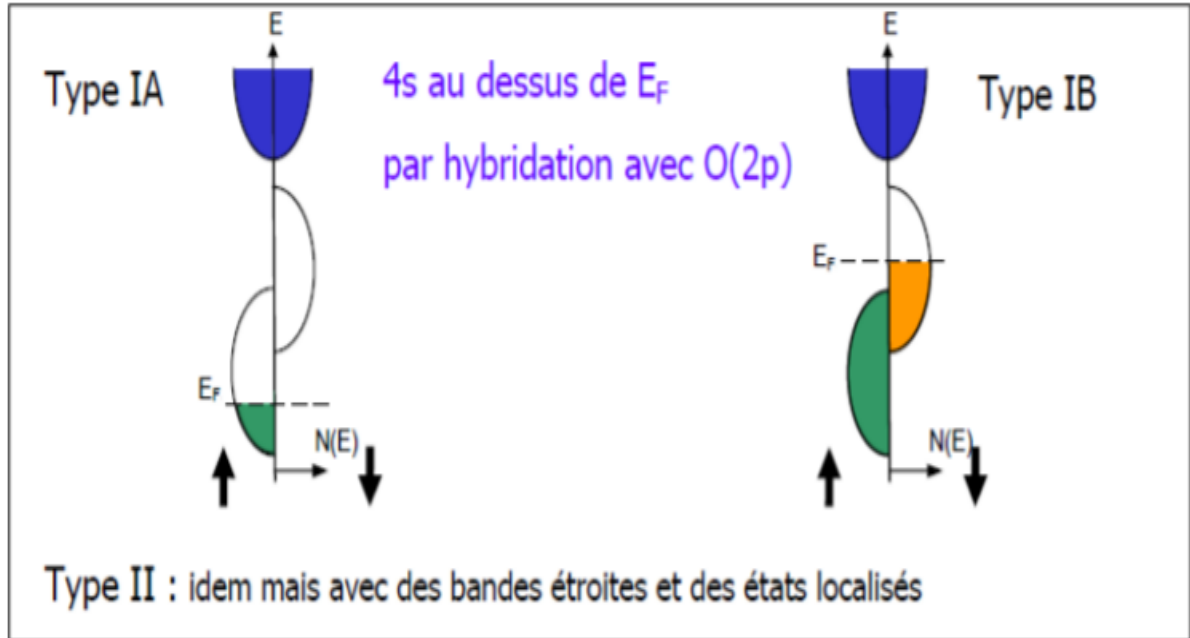


Figure 1.9 : Densité d'états d'un demi-métal de type I ou II. Les demi-métaux de type II se distinguent de ceux de type I par le fait que la bande d est suffisamment resserrée pour que les électrons soient localisés. Les demi-métaux de type A ont une conduction par les électrons « up » et ceux de type B par les électrons « down ».

Type III : Les électrons « up » au niveau de Fermi sont localisés et les « down » délocalisés ou vice-versa. Les électrons d'une seule orientation de spin contribuent de manière significative à la conduction, du fait d'une grande différence de masses effectives entre les électrons « up » et « down ». $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ est de type IIIA car ce sont les électrons « up » qui contribuent à la conduction.

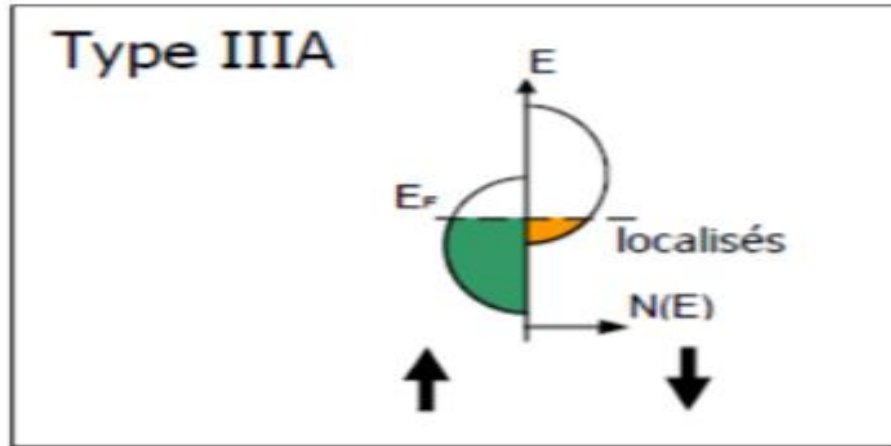


Figure I.10 : Densité d'états d'un demi-métal de type IIIA. Il est de type IIIA car il y a des états disponibles au niveau de Fermi pour le spin « up » et le spin « down », mais les électrons de spin « down » sont ici localisés ce qui fait que ce sont les électrons « up » qui participent à la conduction.

Type IV : Il concerne les semi-métaux magnétiques avec une grande différence de masse effective entre par exemple les électrons de spin « down » et les trous de spin « up ». $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ est de type IVB, il s'agit pour l'instant du seul semi-métal ferromagnétique connu. Un semi-métal, comme le bismuth ou le graphite, est généralement non magnétique et possède un nombre faible et égal d'électrons et de trous du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction.

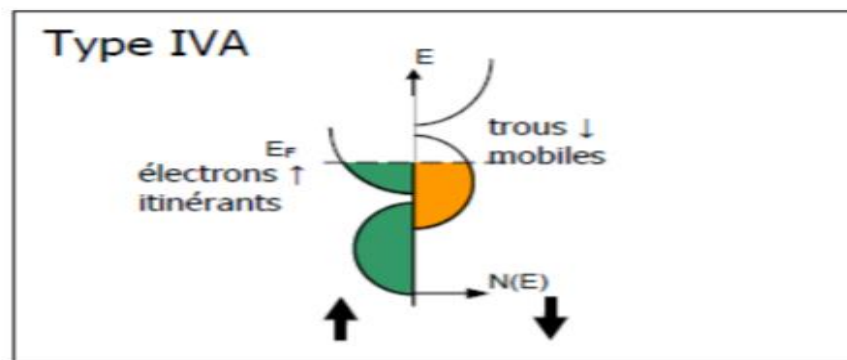


Figure I.11 : Densité d'états d'un demi-métal de type IVA. Le type IV concerne les demimétaux semi-métalliques. Les électrons de spin « up » sont ici itinérants et ceux de spin « down » sont localisés.

Type V : Il concerne les semiconducteurs magnétiques, comme $(\text{GaMn})\text{As}$, pour lequel les

bandes de valence pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre, ce qui crée par exemple des trous de spin « down ». EuO et GaN:Mn sont de type VA et SnO₂:Fe de type VB. Un semiconducteur magnétique peut être un demi-métal si l'une de ces trois conditions est réunie : les bandes de valence pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin, les bandes de conduction pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin, le dopant crée une bande pour laquelle le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin

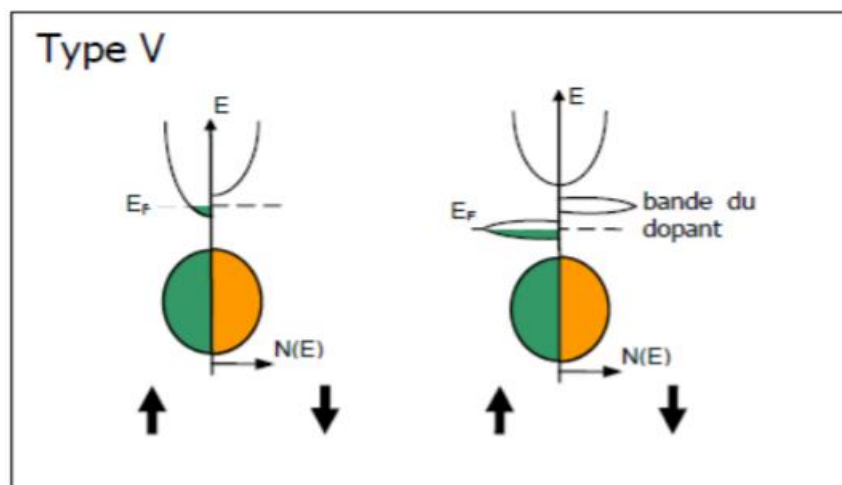


Figure I.12 Deux types de densité d'états d'un demi-métal de type VA. Il concerne les semiconducteurs magnétiques, comme le come (GaMn)As. A gauche, les bandes de conduction sont décalées pour les deux directions de spin, et le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour le spin « down ». A droite, les bandes du dopant sont décalées pour les deux directions de spin, et le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour le spin « dow».

En conclusion, il faut retenir qu'un demi-métal peut très bien avoir des états au niveau de Fermi pour les deux directions de spin, mais que dans ce cas les électrons d'une des deux directions de spin doivent être localisés. Un demi-métal n'a donc pas forcément une densité d'états demi-métallique comme celle donnée dans la Figure I.8 C, c'est-à-dire caractérisée par un gap au niveau de Fermi pour l'une des directions de spin. Un demi-métal n'a pas non plus forcément une conduction de type métallique, elle peut être aussi de type semiconducteur, ou non métallique (hopping).

II.3. L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin :

Dans ce paragraphe, nous allons montrer quel est l'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin. Intéressons-nous au cas des jonctions tunnel magnétiques, dans le cas où les deux électrodes sont des électrodes ferromagnétiques classiques (non demimétalliques) et dans le cas où ces deux électrodes ferromagnétiques sont demi-métalliques.

Si l'on considère que le spin de l'électron est conservé lors du processus tunnel, les électrons de spin « up » et de spin « down » peuvent traverser la barrière tunnel de manière indépendante. On peut donc modéliser la conduction dans la jonction tunnel par un réseau de deux résistances électriques en parallèle, où chaque résistance correspond à un canal de spin [20]. La résistance totale va différer selon que les aimantations des deux électrodes sont en configuration parallèle ou antiparallèle. On suppose également que la conductivité est proportionnelle au produit des densités d'états de chaque côté de la barrière sans tenir compte de la probabilité de transmission par effet tunnel pour les électrons de chaque direction de spin. Intéressons-nous à la Figure I.13 : dans le cas d'un matériau ferromagnétique classique, pour lequel les deux électrodes ont leur aimantation dans une configuration parallèle (Figure I.13 A), les densités d'états de spin « up » sont majoritaires dans les deux électrodes. Le courant de spin est donc important et la résistance de ce canal est faible. Les densités d'états de spin « down » sont minoritaires dans les deux électrodes, ainsi le courant de spin est faible et donc la résistance est élevée pour ce canal de spin. La résistance totale de la jonction, qui provient des résistances des deux canaux de spin mises en parallèle, est donc faible.

Dans la configuration antiparallèle (Figure I.13 B), les électrons de spin « up » ou « down » sont majoritaires pour une électrode, mais minoritaires pour l'autre, et vice-versa. Les résistances correspondant à chaque canal de spin sont élevées, ainsi que la résistance totale de la jonction. C'est l'existence de ces deux états de résistance, faible ou élevée, qui permet l'utilisation des jonctions tunnel magnétiques dans des mémoires ou des capteurs.

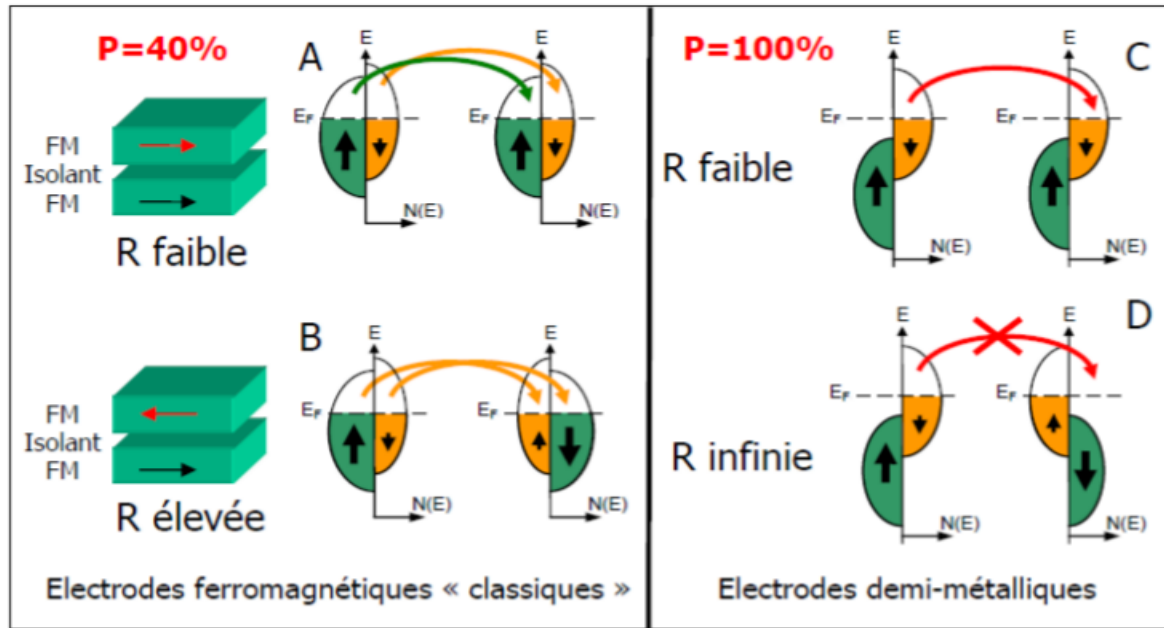


Figure I.13 Diagramme expliquant l'origine de la magnétorésistance dans le cas d'un matériau ferromagnétique « classique » avec une polarisation en spin de 40 %, et dans le cas d'un demi-métal donc avec une polarisation en spin de 100 %. Les densités d'états sont représentées pour des électrodes ferromagnétiques « classiques », et pour des électrodes demi métalliques, dans le cas où les deux électrodes ont leurs aimantations soit parallèles soit antiparallèles. Dans le cas parallèle, on observe une résistance faible entre les deux électrodes pour les deux types de matériaux, « classiques » ou demi-métalliques. Cependant, dans le cas antiparallèle, la résistance devient élevée dans le cas du ferromagnétique « classique » alors qu'elle devient infinie (en théorie) dans le cas du demi-métal. La magnétorésistance est donc infinie en théorie dans le cas des électrodes demi-métalliques.

Dans le cas où les deux électrodes sont demi-métalliques, et en configuration parallèle (Figure I.13 C), il existe un canal de spin permettant le passage des électrons. La résistance est donc faible. Par contre, dans le cas d'une configuration antiparallèle (Figure I.13 D), il n'y a aucun courant de spin car il n'y a pas d'état disponible soit au départ, soit à l'arrivée. La résistance est alors infinie en théorie. Ainsi, dans le cas d'un demi-métal, on s'attend en théorie à une magnétorésistance tunnel infinie. Le modèle de Jullière montre que l'amplitude de la magnétorésistance tunnel est liée à la polarisation en spin des électrodes. Or les éléments

magnétiques utilisés jusqu'à présent, comme le Ni, Co, Fe et CoFe, présentent des polarisations qui ne dépassent pas les 50 %.

Une solution pour avoir une polarisation plus importante et par conséquent une magnéto-résistance élevée est d'utiliser des matériaux magnétiques à caractère demimétallique, pour lesquels le niveau de Fermi passe au cœur d'une bande d'énergie dans l'une des directions de spin et passe par un gap d'énergie dans l'autre direction. Il n'y a alors qu'une seule population de spin au niveau de Fermi, donnant ainsi une polarisation de 100 %. Des alliages Heusler ont également été intégrés dans des jonctions tunnel magnétiques. On peut citer Co₂MnSi qui a été intégré dans une jonction Co₂MnSi / Al-O / Co₇₅Fe₂₅. Une magnéto-résistance de 159 % à 2 K est obtenue, et la polarisation en spin de Co₂MnSi est évaluée à 89 % à 2 K [12]. La magnéto-résistance à température ambiante est de 70 %.

Références :

- [1] G. Ortiz Hernandez, thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, (2013).
- [2] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.*, 61 (1988).
- [3] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Phys. Rev.* B39 (1989).
- [4] E. Arras, thèse de Doctorat, Université de Grenoble, France (2010)
- [5] Jullière, M. (1975). "Tunneling between ferromagnetic films." *Physics Letters* 54A: 225.
- [6] Moodera, J. S., L. R. Kinder, et al. (1995). "Large magnetoresistance at room temperature
- [7] De Teresa, J. M., A. Barthelemy, et al. (1999). "Inverse tunnel magnetoresistance in Co/SrTiO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃: New ideas on spin-polarized tunneling." *Physical Review Letters* 82(21): 4288-4291.
- [8] De Teresa, J. M., A. Barthelemy, et al. (1999). "Role of metal-oxide interface in determining the spin polarization of magnetic tunnel junctions." *Science* 286(5439): 507-509. [8] Park, J. H., E. Vescovo, et al. (1998). "Direct evidence for a half-metallic ferromagnet." *Nature* 392(6678): 794-796.
- [9] Hu, G. and Y. Suzuki (2002). "Negative Spin Polarization of Fe₃O₄ in Magnetite/Manganite-Based Junctions." *Phys. Rev. Lett.* 89: 276601.
- [10] de Groot, R. A. and e. al. (1983). *Phys. Rev. Lett.* 50: 2024.
- [11] Ji, Y., G. J. Strijkers, et al. (2001). "Determination of the spin polarization of halfmetallic CrO₂ by point contact Andreev reflection." *Physical Review Letters* 86(24): 5585- 5588.
- [12] Hu, G. and Y. Suzuki (2002). "Negative Spin Polarization of Fe₃O₄ in Magnetite/Manganite-Based Junctions." *Phys. Rev. Lett.* 89: 276601.
- [13] Sakuraba, Y., J. Nakata, et al. (2005). "Huge spin-polarization of L₂(1)-ordered Co₂MnSi epitaxial Heusler alloy film." *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* 44: L1100.
- [14] Soulen, R. J., J. M. Byers, et al. (1998). "Measuring the spin polarization of a metal with a superconducting point contact." *Science* 282: 85.
- [15] Bowen, M., M. Bibes, et al. (2003). "Nearly total spin polarization in La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ from tunneling experiments." *Applied Physics Letters* 82(2): 233-235.
- [16] Braden, J. G., J. S. Parker, et al. (2003). "Direct Measurement of the Spin Polarization of the Magnetic Semiconductor (Ga,Mn)As." *Phys. Rev. Lett.* 91: 056602.
- [17] Bibes, M., K. Bouzouane, et al. (2003). "Tunnel magnetoresistance in nanojunctions based on Sr₂FeMoO₆." *Applied Physics Letters* 83(13): 2629-2631.
- [18] Choy, T. S., J. Chien, et al. (1999). "Correlation between spin polarization and magnetic moment in ferromagnetic alloys." *J. Appl. Phys.* 86: 562.

[19] Coey, J. M. D. and M. Venkatesan (2002). "Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO₂ (invited)." *Journal of Applied Physics* 91(10): 8345-8350.

[20] Tisuan, C.-V. (2000). "Thèse de doctorat. Magnétisme et transport polarisé en spin dans des jonctions tunnel magnétiques. Utilisation du transport tunnel comme sonde micromagnétique." Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, Université Louis Pasteur.

CHAPITRE II

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Introduction :

L'étude des différentes propriétés physiques des matériaux consiste à étudier un système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions. Le calcul de ces propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. Plusieurs approximations ont été proposées pour résoudre ce problème ; l'une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) que nous utiliserons dans cette étude.

II-1. Equation de Schrödinger :

Au 17^{ème} siècle, Isaac Newton formule la mécanique classique dont les lois régissent le déplacement des objets macroscopiques. Au début du 20^{ème}, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne décrivent pas correctement le comportement de très petites particules comme les électrons, les noyaux d'atomes et les molécules. En fait leur comportement est régi par les lois de la mécanique quantique, précisément par l'équation fondamentale de cette dernière, dite l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

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

Avec :

E est l'énergie totale du système

Ψ Sa fonction d'onde (fonction propre)

H son hamiltonien.

L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons, noyaux,...etc.)[2].

$$H = T_e + T_n + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II} - 2)$$

OU:

$$T_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 : \text{L'énergie cinétique des électrons}$$

$$T_n = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 : \text{l'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} : \text{l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux}$$

$$V_{n-e} = - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} : \text{l'énergie potentielle d'attraction noyaux - électrons}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons}$$

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$H = \left[- \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E \Psi \quad (\text{II-3})$$

II-2. Approximation de Born-Oppenheimer :

L'idée de l'approximation de Born-Oppenheimer [3] est de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. En effet le rapport entre la masse de l'électron et la masse de n'importe quel noyau atomique est très faible. Alors les électrons se déplacent donc beaucoup plus rapidement que les noyaux atomiques. Dans cette approximation les électrons sont toujours dans leur état fondamental et ce, quel que soit la position des noyaux atomiques. Le problème passe donc d'un système de $N_e + N_n$ particules en interaction à un système de N_e électrons en interaction dans un potentiel extérieur génère par les noyaux. Les positions des noyaux atomiques ne sont plus que des paramètres dans la résolution du problème. Le terme d'interaction entre les noyaux n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques. L'hamiltonien réduit à ses seules composantes électroniques s'écrit donc [3] :

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II-4})$$

On peut donc écrire une équation de Schrödinger relative aux électrons :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II-5})$$

Avec T_e et E_e l'état propre et l'énergie propre du système de N_e électrons.

Et l'énergie totale du système est alors donnée par :

$$E_{tot} = E_e + E_{noy} \quad (\text{II-6})$$

Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de (II-5) est toujours impossible. Cependant il est possible d'accéder à l'état fondamental du système, l'énergie associée répondant à un principe variationnel. En effet l'état fondamental du système de N_e électrons est par définition l'état qui minimise l'énergie E_e . C'est dans la recherche de minimum d'énergies que les techniques ab-initio vont intervenir

II-3. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

C'est pour trouver ce minimum d'énergie que les techniques de calcul ab initio diffèrent. Les méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock décrivent l'énergie comme une fonctionnelle d'une fonction d'onde à N_e électrons, définie sur un espace à $3N_e$ dimensions, tandis que les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) expriment l'énergie comme une fonctionnelle de l'observable densité électronique ρ définie sur l'espace usuel R^3 .

La densité électronique $\rho(r)$ étant la probabilité de trouver un électron dans un volume

Unitaire en r . On a :

$$\rho(r) \geq 0 \text{ avec } \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{II-7})$$

Et :

$$\int_{R^3} \rho(r) dr = N_e \quad (\text{II} - 8)$$

Cette propriété, sur laquelle se base les techniques de calcul DFT, à été démontrée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn (prix Nobel de chimie en 1998. [3].

II-3.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

L'étude de Hohenberg-Kohn [4] prolonge la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas-Fermi. L'approche de Hohenberg et Kohn s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle se base sur deux théorèmes :

1. Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe, le potentiel externe est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité de particules dans l'état fondamental.

En d'autres termes, il existe une relation biunivoque entre le potentiel que ressentent les électrons (le potentiel généré par les noyaux), et la densité électronique de l'état fondamental ρ^{fond} . C'est-à-dire que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées (on peut construire l'hamiltonien) si l'on connaît cette densité électronique fondamentale.

2. Pour tout potentiel externe il existe une fonctionnelle $E[\rho]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique ρ . La densité électronique qui minimise ce fonctionnel est la densité électronique exacte de l'état fondamentale ρ^{fond}

Ce deuxième théorème montre d'une part, qu'il est possible d'écrire l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité électronique et d'autre part, que cette énergie obéit au principe variationnel. On a donc :

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_{e-n}(r)\rho(r)d_r \quad (\text{II} - 9)$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V[\rho] \quad (\text{II} - 10)$$

Avec $F_{HK}[\rho]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn composée de $T[\rho]$ l'énergie cinétique et $V[\rho]$ l'interaction électron-électron. La densité électronique devient donc la variable principale dans la résolution du problème. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn démontrent que la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ existe pour tout système et qu'elle est universelle. Cependant la difficulté n'est toujours pas écartée ; il n'existe pas d'expression analytique de cette fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ pour un système de N_e électrons interagissant.

II-3-2. Les équations de Kohn-Sham :

L'idée de Walter Kohn et Lu Sham [5] en 1965 est de ramener le système de N_e électrons interagissant à un système fictif de N_e électrons indépendants de même densité électronique. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. On passe ainsi d'un problème avec une fonction $\psi(r)$ à N_e électrons à un problème à N_e fonctions d'ondes monoélectroniques $\Phi(r)$ appelées états de Kohn Sham. On note $T_{ind}[\rho]$ l'énergie cinétique du système de N_e électrons indépendants et $V_{ind}[\rho]$ l'énergie potentielle classique qui est le terme de Hartree :

$$V_{ind}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II} - 11)$$

L'énergie du système devient donc :

$$E[\rho] = T_{ind}[\rho] + V_{ind}[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{e-n}(r)\rho(r)dr \quad (\text{II} - 12)$$

Et :

$$F_{HF} = T_{ind}[\rho] + V_{ind}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (\text{II} - 13)$$

Avec $E_{xc}[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme contient tous les effets multiélectroniques

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_{ind}[\rho] + V[\rho] - V_{ind}[\rho] \quad (\text{II-14})$$

En définissant cette nouvelle fonctionnelle, l'idée de Kohn et Sham est d'extraire le maximum d'information sur les termes cinétique et potentiel, de ramener tout ce qu'il y a d'inconnu dans une seule contribution que l'on pourra approximer et ainsi minimiser l'erreur sur l'énergie totale. En minimisant (II-12) on obtient l'équation d'Euler :

$$\int \left[\frac{\delta T_{ind}[\rho]}{\delta \rho(r)} + \int \frac{\rho(r') dr'}{|r-r'|} + V_{e-n}(r) + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \right] \delta \rho(r) dr = 0 \quad (\text{II-15})$$

Avec le nombre de particules constant, on a :

$$\int \delta \rho(r) dr = 0 \quad (\text{II-16})$$

Le terme entre parenthèses de l'équation (II-15) est donc constant. On peut alors définir un potentiel effectif dans lequel baignent les électrons, c'est la première équation de Kohn-Sham :

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{e-n}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{XC}[\rho(r)] \quad (\text{II-17})$$

Avec le potentiel de Hartree ;

$$V_{Hartree}(r) = \int \frac{\rho(r') dr'}{|r-r'|} \quad (\text{II-18})$$

Et le potentiel d'échange et corrélation défini par :

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II-19})$$

Avec (II-15) et (II-17) vient la seconde équation de Kohn-Sham qui est le système des N_e équations de Schrödinger monoélectroniques qui permet de trouver les N_e états Kohn Sham $\Phi_i(r)$:

II-3-3. La fonctionnelle 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 $\frac{1}{|r-r'|}$. 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'onde 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.

II-3-3-1. Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation :

Différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} ont été développées [6], parmi lesquelles on cite les suivantes :

II-3-3-1-a. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale ou LDA transforme la DFT, théorie à N corps exacte en une théorie approchée facile à exploiter. Dans la LDA, la plus simple des approximations, l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho_e]$ s'écrit [7] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{II} - 22)$$

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 correspondant (II - 19) devient

$$V_{XC}^{LDA}(\rho) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{XC}(\rho) + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{XC}(\rho)}{\delta \rho} \quad (\text{II} - 23)$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{e-n}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{XC}^{LDA}(r) \right) \Phi_i(r) = \varepsilon \Phi_i(r) \quad (\text{II} - 24)$$

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

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_C(\rho) + \varepsilon_X(\rho) \quad (\text{II} - 25)$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [8] :

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (\text{II-26})$$

Des valeurs précises de $\varepsilon_c(\rho)$ sont disponibles par des calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [9]. Il existe aujourd'hui dans la littérature, différentes paramétrisations, numériques ou analytiques de $\varepsilon_c(\rho)$ dont parmi les plus connues, celle due à Hedin et Lundqvist (1971) [10].

En utilisant la LDA (II-22) 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 $\rho(r) \varepsilon_c(\rho) dr$ donne une valeur approchée de l'échange-corrélation du système inhomogène.

Il va de soi que la validité de la LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de Zunger et Freeman [11,12], ainsi que ceux de Moruzzi et al. (1978) [13].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [14] où il proposa la méthode X_α comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{e-n}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{X\alpha}^{LAD}(r) \right) \Phi_i(r) = \varepsilon \Phi_i(r) \quad (\text{II-27})$$

Avec le potentiel local $V_{X\alpha}$:

$$V_{X\alpha}(\rho) = -\frac{3}{4} \alpha \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (\text{II-28})$$

Dans l'équation (II-28), α désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à **1**. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwartz [15]. Il faut aussi

noter que Kohn et Sham ont réalisé que l'équation X_α était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en plus $\alpha=2/3$. La méthode X_α peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par:

$$E_X^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8}\alpha \left[\frac{3}{4}\right]^{1/3} \int \rho(r)^{1/3} dr \quad (\text{II-29})$$

Laquelle par différentiation donne le potentiel de l'équation (II-28).

II-3-3-1-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 $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice densité. Le système et \mathcal{E}_{XC} sont alors décrits par ces deux Fonctions

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par [16,17] :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \varepsilon_{XC}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) \rho(r) dr \quad (\text{II-30})$$

Où $\varepsilon_{XC}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

II-3-3-1-c. La méthode du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient [18,19] va plus loin que l'approximation strictement locale de la LSDA. Dans l'approximation LSDA, le potentiel d'échange-corrélation ne dépend de \mathbf{r} qu'à travers la densité $\rho(r)$. Dans l'approximation GGA cette dépendance est aussi bien à travers $\rho(r)$ que son gradient $\nabla\rho(r)$. Ainsi on écrit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (\text{II-31})$$

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. A titre d'exemple ces dernières tendent à améliorer les énergies totales [20,21]. Les volumes d'équilibre et les modules d'incompressibilité des métaux de transition sont en meilleur accord avec l'expérience en GGA qu'en LSDA, le cas du fer en est un bon exemple, où la structure cubique centrée est la plus stable contrairement aux résultats LSDA [22].

II-3-4. Résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de *Kohn et Sham* (II-20) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de *Kohn-Sham* écrites sous la forme :

$$\Psi_e(\vec{r}) = \sum C_{ij} \Phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II} - 32)$$

Où les $\Phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement . La résolution des équations de *Kohn et Sham* revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de *KS* pour les points de symétrie dans la première zone de *Brillouin* permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la *Figure (II-2)*. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{II} - 33)$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S 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 (II-21).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II} - 34)$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

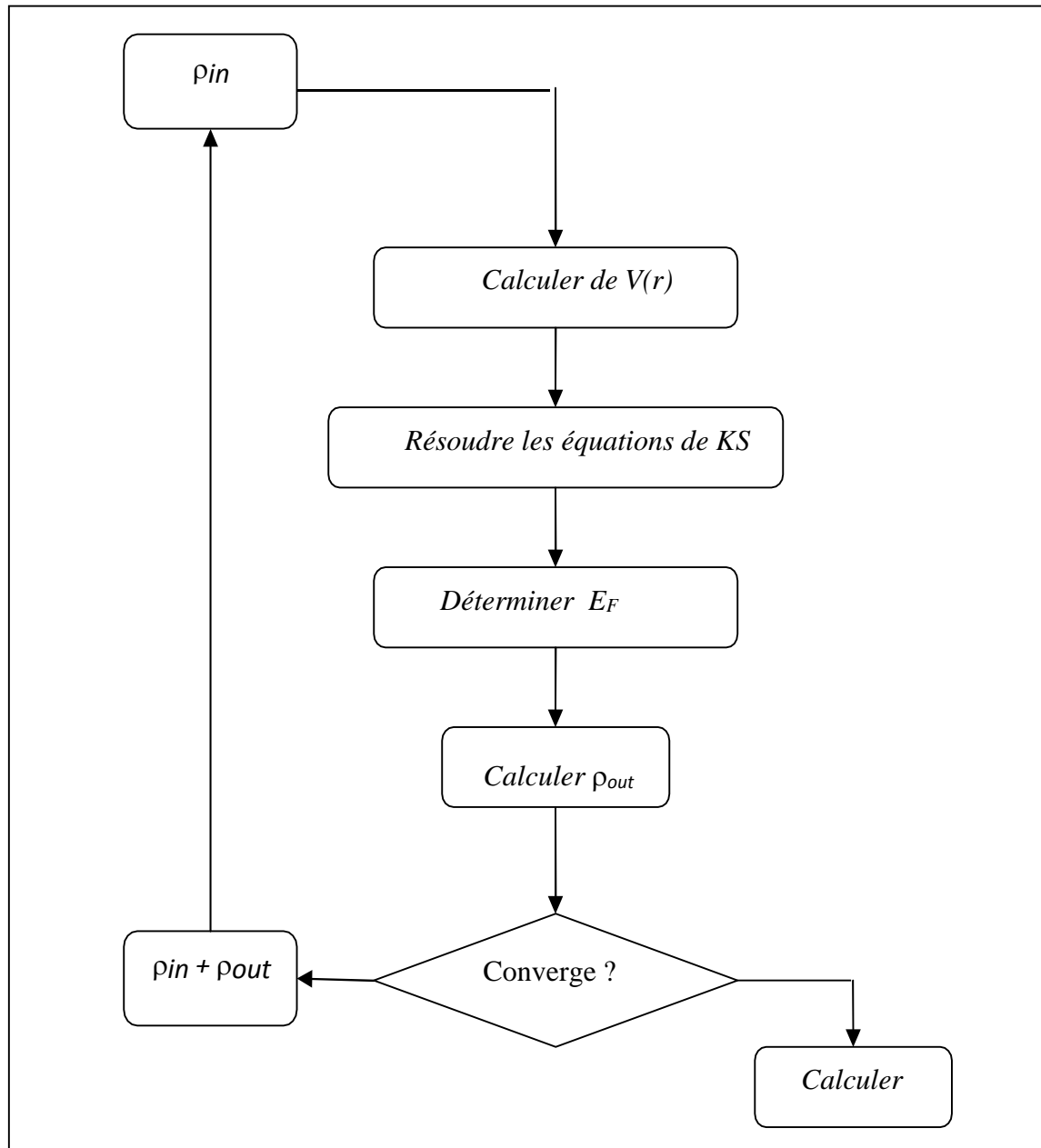


Figure (II.2) : Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité.

II.4. La méthode de calcul FP-LMTO :

II-4.1. Introduction :

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points:

- 1)-L'utilisation des fonctions de base d'atome centre qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.
- 2)-L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base a proximité de chaque noyau. De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Pour la méthode (LMTO), l'équilibre n'est aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée.

II-4.2. L'approximation Muffin-Tin (MT):

L'approximation Muffin-Tin consiste à découpler le cristal en deux régions :

- Des sphères appelées sphère Muffin-Tin [23], englobent chaque atome où le potentiel est supposé à symétrie sphérique.
- Des zones interstitielles (ZI) où le potentiel est lisse où variant très lentement.



Figure (II.3) : Potentiel Muffin-Tin

II-4.3. Instruction de base :

Dans le paragraphe précédent on a décrit l'approximation Muffin-tin qui suppose que l'espace cristallin est divisé en sphère d'atomes centrés et la région constante c'est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectifs sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (\text{II} - 35)$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (\text{II} - 36)$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes de principe vibrationnel :

$$(-\nabla^2 + V - E_{K\lambda}) \psi_{K\lambda} = 0 \quad (\text{II} - 37)$$

$$\psi_{K\lambda}(r) = \sum_{LK\tau} A_{LK\tau}^{K\lambda} X_{LK\tau}^K(r) \quad (\text{II} - 38)$$

Et le problème de la valeur propre est :

$$\sum_{LK\tau} (\langle X_{LK\tau}^K | -|\nabla^2 + V| X_{LK\tau}^K \rangle - E_{K\lambda} \langle X_{LK\tau}^K | X_{LK\tau}^K \rangle) A_{LK\tau}^K \quad (\text{II} - 39)$$

II-4.3.1. Fonction de base :

L'espace est divisé en sphère muffin-tin chevauchées (où légèrement chevauchées) S_R entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle Ω_{int} . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en termes de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multipliées par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie ε_v .

Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de Helmholtz :

$$(-\nabla^2 - \varepsilon) f(r, \varepsilon) = 0 \text{ avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne } \varepsilon_v = k_v^2$$

En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de $k^2 = 0$. Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de forme arbitraire (full potentiel), plusieurs ensembles de bases kappa sont normalement utilisées afin d'augmenter la liberté variationnel des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème. La stratégie générale

pour inclure les termes du potentiel total (full potentiel) dans le calcul est l'utilisation du principe variationnel. Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode MTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans les régions interstitielles, le développement des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonction de Hankel aussi bien que des calculs directes de la densité de charge dans la représentation tight-binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques.

De ce fait est, est développée la technique (linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier.

Les ondes planes partielles ou orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier :

$$X_{LK\tau}^H(r_\tau) = \begin{cases} \Phi_{LK\tau}^H(r_\tau) & r_\tau < S_\tau \\ H_{LK\tau}^H(r_\tau) & r_\tau > S_\tau \end{cases} \quad (\text{II} - 40)$$

Où $\Phi_{LK\tau}^H(r_\tau)$ est construite à partir de la combinaison linéaire Φ_V et Φ_V avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

II-4.4. Sphères muffin-tin :

Les fonctions de base de la méthode LMTO s'obtiennent à partir de la somme de BLOCH de ces ondes partielles :

$$X_{LK\tau}^H(r_\tau) = \sum_R e^{iKR} X_{LK\tau}(r - R - \tau) = \Phi_{LK\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{iKR} H_{LK\tau}(r - R - \tau) \quad (\text{II} - 41)$$

L'utilisation du théorème d'addition permet d'avoir la relation suivante :

$$\sum_R e^{iKR} X_{LK\tau}(r - R - \tau) = -\sum_{L'} J_{L'K'\tau'}(r_\tau) \gamma_{l'\tau'}^k S_{l'\tau'}^k(k) \quad (\text{II} - 42)$$

Pour que les constantes de la structure $S_{l\tau L\tau}^k$ se stabilisent et la valeur de $\gamma_{l\tau} = \frac{1}{sr(2l+1)}$

On obtient :

$$X_{LK\tau}^k(r_{\tau'}) = \Phi_{LK\tau}^H(r_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'K'\tau'}(r_{\tau'})\gamma_{l'\tau'} s_{l'\tau'}^k(k) \quad (\text{II-43})$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que :

$J_{LK\tau}(r_{\tau}) \rightarrow \Phi_{LK\tau}(r_{\tau})$, où $\Phi_{LK\tau}^J$ est une combinaison linéaire de $\Phi_{L\tau}$ et $\Phi_{K\tau}$ avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère. Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

$$X_{LK\tau}^k(r_{\tau}) = \Phi_{LK\tau}^H(r_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'K'\tau'}(r_{\tau'})\gamma_{l'\tau'} s_{l'\tau'}^k(k) \quad (\text{II-44})$$

Dans la région interstitielle les fonctions de base sont définies comme suit :

$$X_{LK\tau}^k(r_{\tau}) = H_{LK\tau}^H(r_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'K'\tau'}(r_{\tau'})\gamma_{l'\tau'} s_{l'\tau'}^k(k) \quad (\text{II-45})$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{LK\tau}^H(r_{\tau}) = \alpha_{LK\tau}^H \Phi_{LK\tau}(r_{\tau}, E_v) + b_{lk\tau}^H \dot{\Phi}_{LK\tau}(r_{\tau}, E_v) \quad (\text{II-46})$$

$$\Phi_{LK\tau}^H(r_{\tau}) = \alpha_{LK\tau}^j \Phi_{LK\tau}(r_{\tau'}, E_v) + b_{lk\tau}^j \dot{\Phi}_{LK\tau}(r_{\tau'}, E_v)(r_{\tau'}, E_v) \quad (\text{II-47})$$

Où :

$$a_{lk\tau}^H = +W\{\dot{\Phi}_{LK\tau} H_{LK\tau}\} \quad (\text{II-48})$$

$$d_{lk\tau}^H = -W\{\Phi_{LK\tau} H_{LK\tau}\} \quad (\text{II-49})$$

$$a_{lk\tau}^J = +W\{\dot{\Phi}_{LK\tau} H_{LK\tau}\} \quad (\text{II-50})$$

$$d_{lk\tau}^J = -W\{\Phi_{LK\tau} H_{LK\tau}\} \quad (\text{II-51})$$

Avec $W_{f,g}$ et les coefficients $a_{lk\tau}$ et $b_{lk\tau}$ fournissent un lissage similaire avec :

$\Phi_{LK\tau}$. Les propriétés d'orthonormalisation sont :

$$\int_0^{S_\tau} \Phi_{VLk\tau}^2(r) r_\tau^2 dr_\tau = W\{\Phi_{VLk\tau} \dot{\Phi}_{VLk\tau}\} = 1 \quad (\text{II} - 52)$$

$$\int_0^{S_\tau} \dot{\Phi}_{VLk\tau}(r) \Phi_{VLk\tau}(r) r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad (\text{II} - 53)$$

II-4.4.1. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs:

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieur des régions interstitielles Ω_{int} .

La partie divergente de la fonction de Hankel est substituée par une fonction lisse pour $r_R < S_R$ Cette fonction régulière sera notée comme $\tilde{H}_{Lk\tau}$ [46]

La représentation du pseudo LMTO $|\tilde{X}_{kRL}^k\rangle$ Sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes:

$$\tilde{X}_{kRL}^k(r) = \sum_R e^{ikR} \tilde{H}_{kRL}(r_\tau - R) = \sum_G \tilde{X}_{Lk\tau}(k + G) e^{i(k+G)r} \quad (\text{II} - 54)$$

Cette représentation est identique avec la vraie somme dans la région interstitielle.

La fonction de Hankel considérée est $H_{kl}(r) = H_{kl}(r) i^l Y_{lm}(r)$ d'énergie K^2 qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier de cette fonction $H_{kl}(r)$ est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme K^{l-2} pour les grandes valeurs de k . la partie divergente de $H_{kl}(r)$ doit être remplacé à l'intérieur de certaines sphères s par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction est choisie afin que la transformée de Fourier converge rapidement. Dans la méthode (full-potential LMTO) de Weyrich [24], La fonction croissante et la fonction de Bessel J_{kl} et la dérivée de son énergie J_{kl} ainsi que sa dérivée radiale du premier ordre sont assorties avec la fonction de Hankel à la limite de la sphère.

La transformée de Fourier converge à k^{-4} . Les dérivées de l'énergie $J_{kn}(n)$ sont incluses afin d'avoir un même lissage à la limite de la sphère jusqu'à l'ordre n . ceci a été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de Poisson [25]. Ici la transformée de Fourier converge à la valeur $k^{-(3+n)}$ mais il y'a une augmentation de la valeur $(21+2n+3) !!$ et ceci montre bien l'obligation d'éviter les grandes valeurs de n . la même procédure a été employée dans la méthode LMTO de Wills [26]. Par contre S.Savrasov [27] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. La même idée

a été mise en application par Methfessel et Mark Schilfgaard [28]. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour $r < s$, ils ont considéré la solution de l'équation :

$$(-\nabla^2 - K^2)\tilde{H}_{KI}(r) = aI \left(\frac{r}{s}\right)' e^{-r^2\eta^2 + K^2I\eta^2} i^l Y_{lm}(r) \quad (\text{II} - 55)$$

La fonction de la partie droite de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne décroissante. Le paramètre aI est une constante de normalisation telle que:

$$aI = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (2\eta^2)^{I+3/2} \quad S^{2I} / (2I - 1) \quad \text{Quand } \eta \rightarrow \infty \text{ l'intégrale est connue comme l'intégrale}$$

de Hankel. Le résultat le plus important est la transformée de Fourier qui décroît exponentiellement.

Son équation est donnée par :

$$\tilde{H}_{KI}(r) = \frac{2S^{I+1}}{\sqrt{\pi(2I-1)!!}} r_1 \int_{+0}^{\eta} \xi^{2I} e^{-r^2 + k^2/4\xi^2} d\xi \quad (\text{II} - 56)$$

Quand $\eta \rightarrow \infty$ l'intégrale est connue comme l'intégrale de Hankel. Le résultat le plus important est la transformée de Fourier qui décroît exponentiellement. Son équation est donnée par :

$$\tilde{H}_{KI}(r) = \frac{2S^{I+1}}{\pi(2I-1)!!} \int_0^{\infty} K^2 dk j(Kr) \frac{K^I e^{(K^2 - k^2)/4\eta^2}}{k^2 - K^2} \quad (\text{II} - 57)$$

Le pseudo LMTO sont les ondes de Bloch du vecteur d'onde k , les coefficients de Fourier sont donnés par :

$$\tilde{X}_{KRL}^K(K + G) = \frac{4\pi S_R^{I+1} |K+G|}{\Omega_c (2I-1)!! |k+G|^2 - k^2} e^{\left(\frac{k^2 + |k+G|^2}{4\eta_{RL}^2}\right)} Y_L(k + G) e^{-(k+g)R} \quad (\text{II} - 58)$$

Où Ω_c est le volume de la cellule d'unité. Dans les calculs pratiques, le paramètre η_{RL} peut être choisi à partir du rapport entre la fonction de Hankel à la sphère et la solution, c'est-à-dire

L'erreur $|\delta|$ est prise pour ne pas dépasser la valeur 0.03 qui entraîne le nombre d'ondes planes par atome variant entre 150 et 250 quand $l = 2$, nécessaire pour la convergence. Pour les orbitales s et p ce nombre est de 2-3 fois plus petit. Le potentiel d'échange et de corrélation est déterminé en utilisant la transformée de Fourier rapide et les éléments de la matrice du potentiel interstitiel sont explicitement évalués.

II-4.5. Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions »:

La fonction enveloppe de la méthode LMTO standard est une fonction de Hankel de paramètre d'énergie est (habituellement) nul ou négative multiplié par une harmonique sphérique. Cette fonction est désignée comme « fonction de Hankel du solide ». la résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, décroît exponentiellement à de grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une valeur singulière à l'emplacement où il est centré. L'essentiel de la modification c'est d'enlever la singularité. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace.

Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (ou doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

- 1- La base peut être plus petite.
- 2- L'intégral numérique peut être fait en utilisant une maille plus brute.

II-4.5.1. Propriétés de base :

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [29, 30]. Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à $\exp(-ikr)$, spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\epsilon = -k^2$.

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement $1/r$ près de $r = 0$. Une fois multiplié par l'harmonique sphérique $Y_L(r)$, le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance est R_{sm} , désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. Il s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales où le gaussien $\exp(-r^2 / R_{sm}^2)$ est négligeable, c'est-à-dire pour $r > 3R_{sm}$, quand R_{sm} est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de r et la fonction résultante est fortement lissée.

Spécifiquement, les valeurs près de $r = 0$ deviennent petites. De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une décroissance à des grands rayons, et le rayon lissé détermine comment la fonction est fortement lissée. Pour optimiser la base pour un type d'atome donné, les deux paramètres devraient être ajustés. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes. Grace au comportement de la fonction d'onde exponentielle à de grande valeur de r , leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Près de l'origine, elle a une forme non singulière lissée. Plusieurs quantités importantes peuvent être évaluées analytiquement pour ces fonctions.

II-4.5.2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées :

Les fonctions de Hankel lissées sont définies de la manière suivante. La fonction de Hankel habituellement pour le moment angulaire nulle est $h_0(\mathbf{r}) = e^{-\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}/r$ où \mathbf{k} définit la décroissance à des grands rayons. Comme une fonction de $\mathbf{r} = |\mathbf{r}|$ dans l'espace tridimensionnel, h_0 satisfait l'équation:

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi\delta(r) \quad (\text{II} - 59)$$

Où $\varepsilon = -k^2$ est l'énergie liée à la fonction, la valeur est toujours prise pour être négative. Ainsi, la valeur $\Delta + \varepsilon$ appliquée à h_0 est partout nulle excepté à $r = 0$, où la fonction delta résulte une singularité $1/r$ de h_0 . Exprimée différemment, $h_0(r)$ la réponse de l'opérateur $\Delta + \varepsilon$ pour un terme de source spécifique, à savoir une fonction delta. Pour changer cette fonction standard de Hankel en fonction de Hankel lissée, la forme de la fonction de delta est infiniment pointue et en dehors prend la forme d'une gaussienne :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi g_0(r) \quad (\text{II} - 60)$$

Une normalisation convenable est donnée par $g_0(r) = C \exp(r^2/R_{sm}^2)$, la fonction de Hanke lissée s'approche de la fonction standard pour une grande valeur de r .

Pour r plus petit et atteint la rangée où $g_0(r)$ est non négligeable, la fonction se courbe plus lissement et se comporte comme une constante r^1 pour $r \rightarrow 0$.

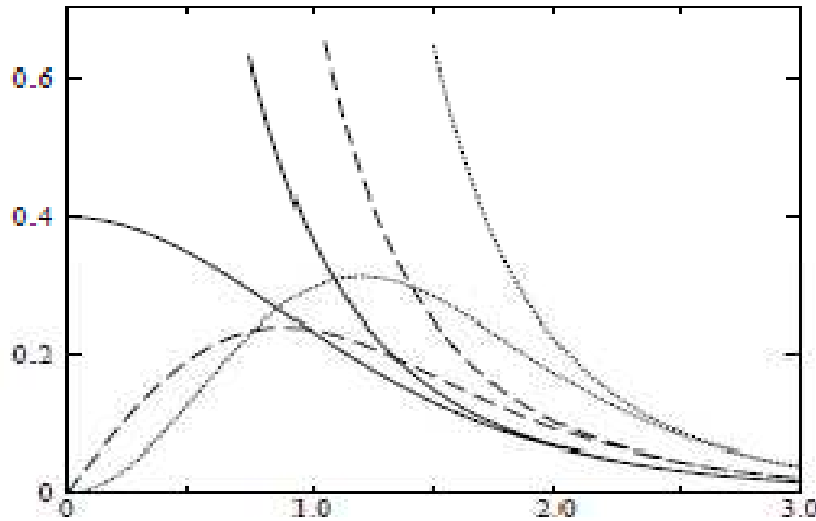


Figure (III.4) : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse

Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base des états s, p, etc. ceux-ci peuvent être obtenu

immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$ défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique $Y(r) = r^1 Y_L$ est un polynôme en x , y et z , par exemple $C(x^2 - y^2)$. En substituant les dérivés partielles : ∂x , ∂y et ∂z pour x , y et z respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cette opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en appliquant aussi à $g_0(r)$ donne des courbes en dehors de la forme gaussienne. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre L sont

$H_L(r) = y_{L-\nabla} h_0(r)$ et satisfont l'équation différentielle:

$$(\nabla + \varepsilon)L = -4\pi G_L(r) = -4\pi Y_L(-\nabla)g_0(r) \quad (\text{II} - 61)$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégrale du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [30]

II-4.5.1. Les avantages des fonctions enveloppe lisses de Hankel :

La première raison de l'utilisation des fonctions de base des fonctions lissées de Hankel c'est qu'elles peuvent réduire la taille de l'ensemble de base, conduisant à un gain substantiel dans l'efficacité.

Pour montrer ceci, notez que les fonctions de base du LMTO standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaires. Le problème principal est qu'elles sont « trop raides » dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans l'énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère MT. En utilisant les fonctions de Hankel, cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base du LMTO standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal. Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions qui décroissent lentement ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées. On utilise les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelles peuvent être évitées. Dans la pratique, la quantité du gain dépend du type d'atome. Pour les moments angulaires importants, une base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états d dans un atome sp peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible.

Dans les étapes de l'ordre (N^3), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit.

Le deuxième avantage principal de l'utilisation des fonctions lissées de Hankel, au lieu des fonctions enveloppes du LMTO standard est que les éléments de la matrice [31] pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante :

$$V_{ij}^{IR} = \int_{IR} H_i^*(r) V(r) H_j(r) dr \quad (\text{II} - 61)$$

Peuvent être calculés plus efficacement.

Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière puis soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est, que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes les autres étapes. Pour maintenir l'effort maniable, la plus grande priorité, c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible. Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes. Par exemple, considérant le Silicium avec un rayon muffin-tin de 2.2 bohr. Pour la base du LMTO standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère MT, demandant un rayon lisse pas plus grand que 0.6 à 0.7 bohr. En dehors de la sphère centrale, les fonctions lissées et conventionnelles de Hankel sont alors identiques pour une précision acceptable. L'espacement demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 bohr. Si les fonctions se courbent au dessus à l'extérieur de la sphère MT, on trouve que les fonctions de base optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 Bohr. Pour ces fonctions, la maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille et l'effort de calcul sont divisés par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de matrice du potentiel lissé sont actuellement calculés dans l'espace réciproque.

II-4.6. Augmentation dans la méthode :

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudo potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudo potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées sont manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lisses «fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [27].

Les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel Les solution numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudo potentiel [32] à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudo potentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opérant les différents composants du moment angulaire indépendamment.

II-4.7. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MT) :

Les matrices de chevauchements et l'hamiltonien sont séparés par les contributions suivantes :

$$H_{L'k'\tau'LK\tau}^k = H_{L'k'\tau'LK\tau}^{k,MT} + H_{L'k'\tau'LK\tau}^{k,NMT} + k^2 O_{L'k'\tau'LK\tau}^{k,INT} + H_{L'k'\tau'LK\tau}^{k,INT} \quad (\text{II} - 62)$$

$$O_{L'k'\tau'LK\tau}^k = O_{L'k'\tau'LK\tau}^{k,MT} + O_{L'k'\tau'LK\tau}^{k,INT} \quad (\text{II} - 63)$$

Où le premier terme dans la Matrice \mathbf{H} représente la contribution de la partie \mathbf{MT} de l'Hamiltonien d'un électron et le second terme est la correction non muffin-tin dans la région interstitielle et le quatrième terme est l'élément de la matrice du potentiel interstitiel. La matrice \mathbf{O} est divisée aussi en contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

- La partie MT des matrices de chevauchements et l'Hamiltonien sont définies par les équations suivantes :

$$H_{L'k'\tau'LK\tau}^{k,MT} = \langle X_{L'k'\tau'}^{k,MT} | -\nabla^2 + V^{MT} | X_{LK\tau}^k \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{II} - 64)$$

$$O_{L'k'\tau'LK\tau}^k = \langle X_{L'k'\tau'}^k | X_{LK\tau}^k \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{II} - 65)$$

L'Hamiltonien de la partie NMT est donnée par :

$$H_{L'k'\tau' LK\tau}^{k,MT} = \langle X_{L'k'\tau'}^k | V^{NMT} | X_{LK\tau}^k \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{II} - 66)$$

- La contribution de la région interstitielle est:

$$O_{L'k'\tau' LK\tau}^{k,INT} = \langle X_{L'k'\tau'}^k | X_{LK\tau}^k \rangle \Omega_{int} \quad (\text{II} - 67)$$

II-4.8. La contribution d'échange et de corrélation :

Le potentiel d'échange et de corrélation en utilisant la LDA est différent du potentiel coulombien parce qu'il n'est pas linéaire. A cause de ceci il faut supposer que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c'est-à-dire.

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(r_{\tau})Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_{\psi}) i^L Y_L(\hat{r}) = \rho_{\tau}^{sph}(r_{\tau}) + \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) \quad (\text{II} - 68)$$

$$V^{xc}[\rho_{\tau}(r_{\tau})] = V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \frac{dV^{xc}}{dp} \Big|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 \quad (\text{II} - 69)$$

Où :

$$[\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 = \delta^2\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \delta^2\rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^L Y_L(\hat{r}) \quad (\text{II} - 70)$$

Avec les contributions des dérivées radiales et la partie sphérique, le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la relation suivante :

$$V^{xc}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(r_{\tau}) i^L Y_L(\hat{r}) \quad (\text{II} - 71)$$

En utilisant les notations suivantes pour les différentes dérivées des formules de l'approximation de la densité locale.

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{dp} \quad ; \quad \eta^{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2p} \quad ; \quad \gamma^{xc} = \frac{d^3V^{xc}}{d^3p}$$

II-4.9. Les fonctions d'ondes :

La fonction d'onde décrite par l'équation (II-72) est donnée comme une expansion pour la méthode LMTO, cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre.

$$\psi_{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{L\tau} \Phi_{Lk\tau}(r_\tau) \quad (\text{II} - 72)$$

Et dans la région interstitielle la fonction d'onde a la forme suivante :

$$\psi_{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}^H(r_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{L\tau} J_{Lk\tau}(r_\tau) \quad (\text{II} - 73)$$

Où $A_{Lk\tau}^{K\lambda}$ de sont les coefficients variationnel du problème de la valeur propre de la méthode LMTO $S_{Lk\tau}^{K\lambda}$ de et sont leur convolution avec les constantes de la structure, c'est-à-dire:

$$S_{Lk\tau}^{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{L'k'} S_{L\tau L'\tau}^{K\lambda}(k) A_{L'k'\tau}^{K\lambda} \quad (\text{II} - 74)$$

II-4.10. Calcul de la densité de charge :

La densité de charge comprend deux composants, la densité de charge totale à l'intérieur de la sphère MT et la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT

La densité de charge à l'intérieur de la sphère MT est donnée comme un développement d'harmoniques sphériques.

$$\rho_\tau(r_\tau) = \sum_{L'} \rho_{L'\tau} i^L Y_L(\hat{r}_\tau) \quad (\text{II} - 75)$$

De la même manière pour la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT. Afin de calculer la densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin $T_{L'k'LK}^{\tau(i)}$ en utilisant les propriétés de transformation des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$T_{L'k'LK}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k'\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad (\text{II} - 76)$$

Puis ils sont symétrisés suivant le groupe cristallin d'après l'équation suivante :

$$T_{I' m' k' I' K}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m l m_2} U_{m' m l}^{I*}(\gamma) \tilde{T}_{I' m l k m_2 k}^{\tau(i)} U_{m m_2}^I(\gamma) \quad (\text{II} - 77)$$

II-4.10.1. Densité du cœur :

D'après Mattheiss, la densité du cœur [33] est une superposition de densités atomiques ρ^c obtenues à partir des solutions de l'équation de Schrödinger (Dirac) pour les niveaux de cœur. Elle s'écrit comme suit :

$$\tilde{\rho}_{\tau_0}^c(r_{r_0}) = \sum_{R\tau} \rho_{\tau}^c(r_{r_0} - R - \tau - \tau_0) = \tilde{\rho}_{\tau_0}^c(r_{r_0}) + \sum_{R\tau} \rho_{\tau}^c(r_{r_0} - \Delta) \quad (\text{II} - 78)$$

Où $\Delta = R - \delta$ et $\delta = \tau - \tau_0$, aussi elle peut s'écrire en termes d'expansion en harmoniques sphériques:

$$\tilde{\rho}_{\tau_0}^c(r_{r_0}) = \sum_{R\tau} \rho_{\tau}^c(r_{r_0}) i Y_L(\hat{r}_{\tau_0}) \quad (\text{II} - 79)$$

II-4.11. Harmoniques sphériques :

L'harmonique sphérique Y est une fonction propre de la partie angulaire de l'équation Laplace qui est définie comme suit :

$$Y_{m l}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{l m} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{i m \varphi} \quad (\text{II} - 80)$$

Qui est orthonormalisée dans une sphère S .

$$\int_S Y_{m' l'}^*(\hat{r}) Y_{m l}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{n} \delta_{m' m} \quad (\text{II} - 81)$$

Et P_l^m sont des polynômes de Legendre augmentés tandis que $\alpha_{l m}$ sont des coefficients de normalisation, l'expansion de deux harmoniques sphériques sont données par :

$$Y_L^*(\hat{r}) Y_L(\hat{r}) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) \quad (\text{II} - 82)$$

Où

$$C_{L'L}^{L''} = \int_{L''} Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) Y_L^*(\hat{r}) d\hat{r} \quad (\text{II} - 83)$$

$$C_{I'm'Im}^{I''-m'} = C_{I'm-m'Im}^{I''-m} = (-1)^{m-m'} C_{ImI'm'}^{I''m'-m} \quad (\text{II} - 84)$$

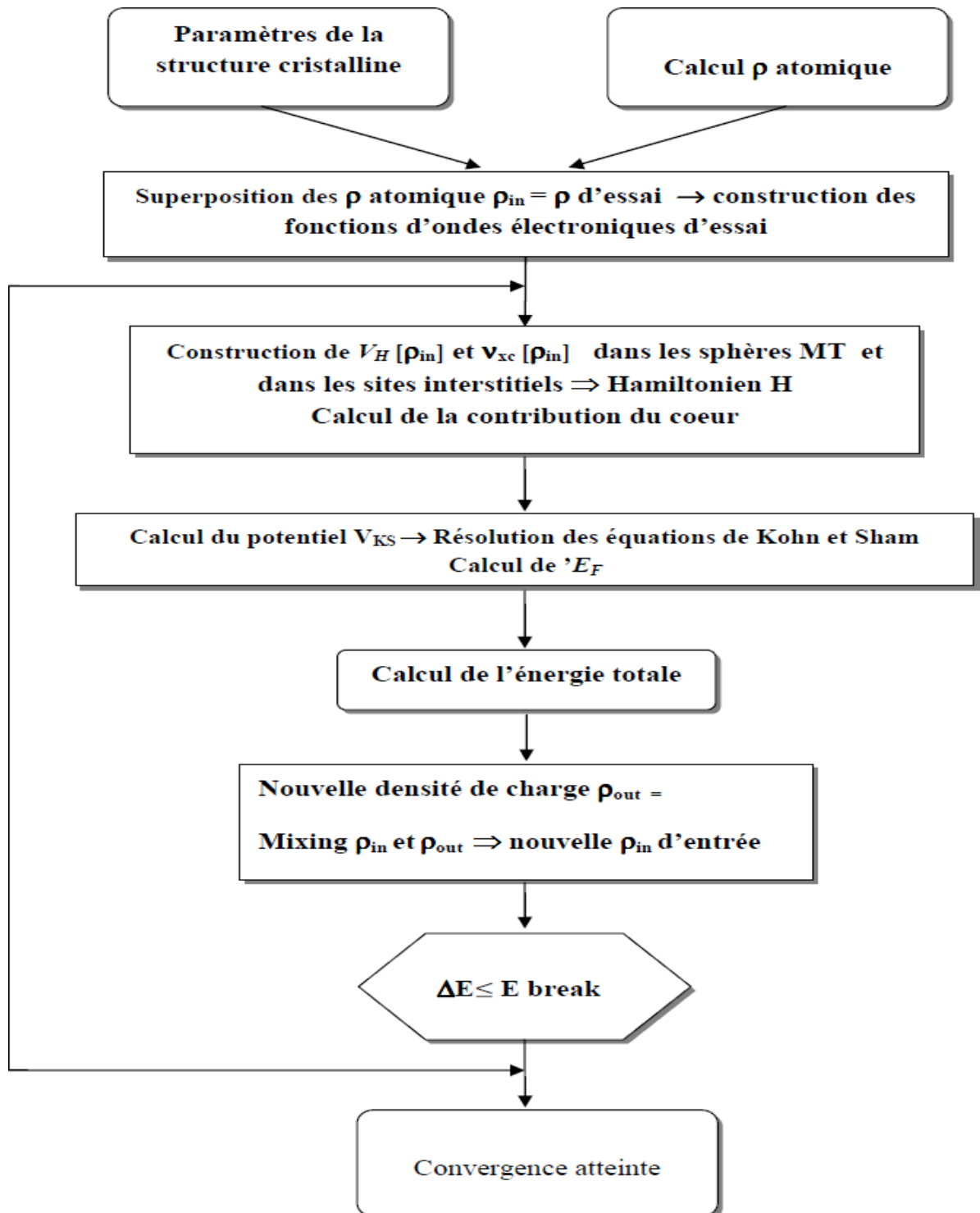


Figure (II.5): Schéma du cycle auto cohérent du code FP-LMTO

II-4.13. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO :

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. D'où l'avantage de la méthode LMTO.

- Les fonctions LMTO sont construites pour être semblables aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffintin, c'est-à-dire, sphérique à l'intérieur et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.
- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
- Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est-à-dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique.

$$-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r) \text{ où } \varepsilon = -k^2 \text{ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.}$$
- En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats
- Peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome-orienté. Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :
- Le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
- L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo potentiel approprié.
- Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont

valides qui ne peuvent être directement fourni dans une formulation pseudo potentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale.

- En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit:
- En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqués.
- Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est-à-dire, la valeur de l'opérateur du gradient $i \nabla$ entre deux fonctions d'onde.
- Dans l'ensemble de base d'onde plane, ceci peut être fait en quelques lignes. Dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tâche est un projet important de programmation.

II-4.14. Le code de calcul Mstudio Mindlab :

Où B_{lm} sont les coefficients des dérivées par rapport à l'énergie. Les ondes planes sont prises comme fonction de base dans la région interstitielle, comme dans la méthode APW.

Mindlab est le premier logiciel scientifique pour les systèmes Windows qui effectue des calculs de structure électronique des solides [36]. Ce programme est créé par une collaboration de « Université de Californie, Davis », « Physical Institute, Moscow » et « Department of Physics, New Jersey Institute of Technology ».

Ce code est une implémentation de la méthode FP-LMTO pour le calcul des plusieurs propriétés ; en se basant sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT).

Le code Mindlab utilise des différentes bibliothèques ; la bibliothèque BandLab pour effectuer des calculs de l'énergie totale et la structure de bande, une bibliothèque DMFTLab pour résoudre mode impureté et la bibliothèque MScene pour la visualisation des différentes propriétés calculées. Toutes ces bibliothèques sont liées entre elles d'une manière dynamique MStudio.

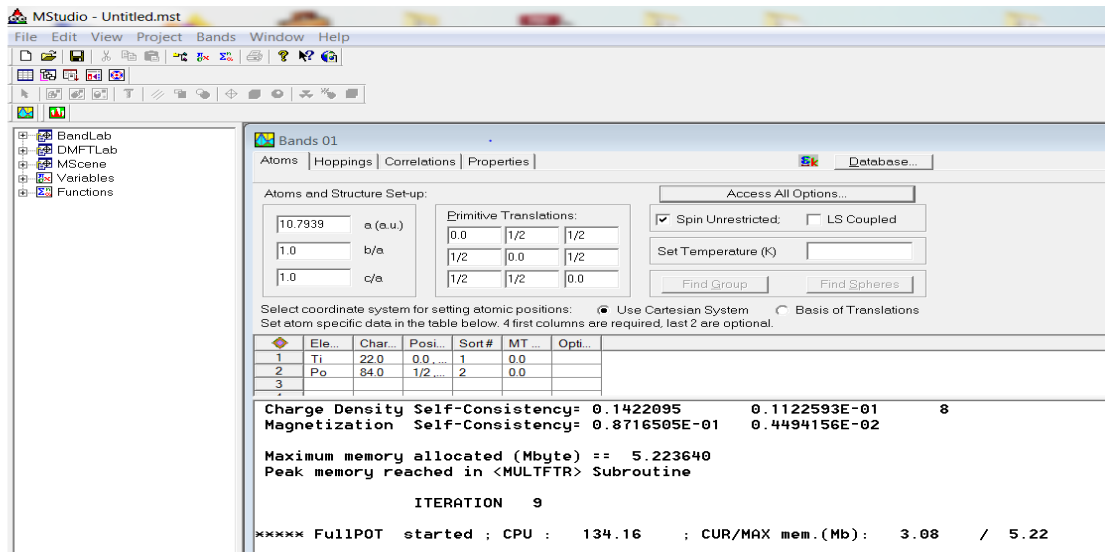


Figure (II.6): Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab

Un ensemble de propriétés qui peuvent être calculés par ce programme :

- 1- Calcul du groupe d'espace.
- 2- La structure de bande électronique.
- 3- La densité d'état : Mindlab calcule et visualise densités d'états
- 4- Hoppings: pour le cas des liaisons fortes
- 5- Les propriétés optiques (E1, E2, et de spectres de perte d'énergie des électrons)
- 6- Visualisations 2D de la densité de charge et le Full potentiel.
- 7- Visualisation 3D contour de la densité de charge, Full potentiel, les surfaces de Fermi
- 8- Visualisation de structure cristalline.
- 9- Correction des calculs par la méthode LDA + U pour les systèmes électroniques fortement corrélés.

Références :

- [1] P.A.M. Dirac, *Proc. Roy. Soc (London)* 123, (1929) 714
- [2] E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, 79, (1926) 361.
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, 84, (1927) 457.
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136, (1964) B864 .
- [5] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev.*, A1133 (1965)140.
- [6] C. Frayret, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2004).
- [7] L.J. Sham, W. Kohn, *Phys. Rev.* 145, (1966) 561 .
- [8] P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23, (1927) 542.
- [9] D. M. Ceperley and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, (1980) 566.
L. Hedin and B. I. Lundqvist . *J. Phys. C: Solid state Phys.* 4, (1971) 2064.
- [11] A. Zunger and A. J. Freeman *Phys. Rev. B* 16, (1977) 2901.
A. Zunger and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 15, (1977) 4716.
- [12] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon, New York (1978).
- [14] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, (1951) 385.
- [15] K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 5, (1972) 2466 .
- [16] P. M. Marcus, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 1, (1967) 567.
- [17] N. Elyashar and D. D. Koelling, *Phys. Rev. B* 13, (1976) 5362.
- [18] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett* 55, (1985) 1665.
- [19] J. P. Perdew, *Physica B* 172, (1991) 1.
- [20] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, (1992) 6671.
- [21] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 48, (1993) 4978.
- [22] P. Bagno, O. Jepsen, and O. Gunnarsson. *Phys. Rev. B* 40, (1989) 1997.
- [24] M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 2493
- [25] H. Bouafia, B. Sahli, S. Hiadsi, B. Abidri, D. Rached, B. Amrani, *Physica B* 407 (2012) 2154
- [26] Prafulla. K. Jha, M. Aynyas, Sankar. P. Sanyal *Indian J. Pure Appl. Phys.* 42 (2004) 112-116
- [27] Devraj Singh, D. K. Pandey, D. K. Singh, R. R. Yadav *Applied Acoustics* 72 (2011) 737– 741
- [28] P. Javorsky, J. P. Sanchez, F. Wastin, E. Colineau, J. Rebizant, K. Mattenberger, O. Vogt. *J. Magn. Magn. Mater.* 310 (2007) 1781–1783
- [30] D. C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, Willey, New York, 1972
- [31] I. Johnston, G. Keeler, R. Rollins, S. Spicklemine, *Solid State Physics Simulations*, The Consortium for Upper-Level Physics Software, John Wiley, New York, 1996
- [32] S. F. Pugh, *Philos. Mag.* 45 (1954) 833

CHAPITRE III

Résultats et Discussion

III.1. Introduction :

Le calcul ab-initio nous offre la possibilité d'étudier théoriquement nos matériaux X-Po (X=Ti,V,Cr) vis-à-vis la stabilité structurale et les propriétés électroniques, mécaniques, magnétiques, thermodynamiques et même les transitions de phase sous pression ou sous une élévation de température. Dans ce chapitre nous allons étudier les stabilités structurales et magnétiques de nos composés dans la structures cristallographiques CFC (Rocksalt) où le potentiel d'échange et de corrélation sera déterminé par l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) TiPo, VPo et CrPo .

III.2. Détails de calcul :

Pour une bonne conduite de notre étude, nous avons adopté la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées (FP-LMTO) basées sur la méthode des ondes planes linéarisées implémentée dans le code Mstudio Mindlab 0.5 [01] nous rappelons que cette méthode se base sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [02]. La contribution de l'énergie totale a été décrite par deux les approximations de la densité locale (LDA) [03] et l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) pour l'état ferromagnétique [04,05].

III.2.1. Structures cristallines étudiées :

III.2.1.1. Structure Rock-Salt (NaCl- B1) :

La structure B1 se présente sous forme de deux cubique face centré (CFC) décalé l'un

par rapport à l'autre de $a/2$ le long d'une arête (voir [Figure III.1](#)). Son groupe d'espace est le $Fm-3m$ de numéro 225 est Les vecteurs primitifs de la maille élémentaire sont :

$(0,1/2,1/2), (1/2, 0,1/2), (1/2,1/2,0)$

Les vecteurs de base sont :

Po : $(0,0,0),$

X (X= Ti, V et Cr) : $(1/2,1/2,1/2),$

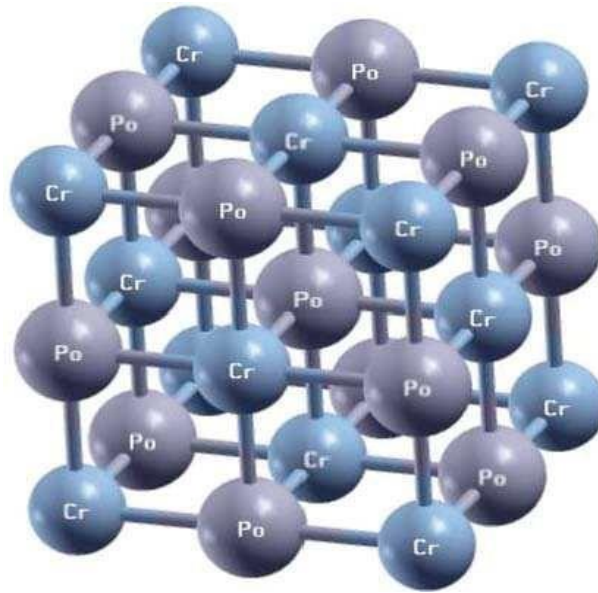


Figure III.1: La structure rocksalt du CrPo .

Les valeurs des rayons des sphères muffin-tin R_{MT} , le nombre des ondes planes (PW) et le nombre des points k pour la structure (B_1) utilisée sont donnés dans le tableau (III.1).

		TiPo	VPo	CrPo
nombre des ondes planes (PW)		3942	3942	2974
R_{MT}	Po	Po : 2.80	Po : 2.73	Po : 2.77
	(Ti,V,Cr)	Ti : 2.59	V: 2.52	Cr : 2.36
Energie de Cut-off E_c (Ryd)		82.331	86.710	74.507
Nombre de point k		2	2	2

Tableau (III-1): paramètres constitutifs de $Po-X(Ti,V,Cr)$ dans la structure Rocksalt utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO

$$(1 \text{ u.a} = 0.529177 \text{ \AA} \text{ et } 1 \text{ Ry} = 13.605814 \text{ eV}).$$

Les paramètres d'entrée du calcul sont :

- les rayons de Muffin-tin (*RMT*) : pour maintenir les électrons de coeur dans les sphères Muffin-Tin et les électrons de valence sans qu'il y'aura un chevauchement des Sphères.
- Le nombre des *k*-points représentant le maillage de la première zone de Brillouin. Ces derniers conduiront à la détermination des *k*-points spéciaux (selon la nature de la Structure : cubique, hexagonale, monoclinique, etc.) décrivant la zone irréductible de La zone de Brillouin.
- Nombre des ondes planes est une quantité variationnelle, généré par le code LMTO.

III.2.1.2. La stabilité structurale :

Dans le début de cette étude, la recherche des propriétés structurales des binaires X-Po (X=Ti,V et Cr) est essentielle pour déterminer à l'équilibre les paramètres structurales de ces matériaux du point de vue microscopique, à savoir les paramètres de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' . Cette étude nous permet de prédire la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre.

La détermination de ces paramètres nous permet d'accéder par la suite aux autres propriétés électroniques, magnétique etc...

Afin d'atteindre l'énergie d'équilibre (E_0) et son volume relatif (V_0) des binaires PoX pour structures Rocksalt cubiques : NaCl (B1), nous avons optimisé le volume par la minimisation de l'énergie totale tout en gardant les paramètres d'entrée fixes.

III.2.1.3. La stabilité magnétique :

Avant de déterminer la structure cubiques : NaCl (B1) les binaires X-Po (X=Ti,V et Cr), il est nécessaire d'étudier et de prédire les configurations magnétiques favorables pour ces binaires. Pour cela, nous avons étudiée la stabilité magnétique dans la phase NaCl-B1 de nos matériaux dans les configurations magnétiques Suivantes : ferromagnétique et non magnétique

III.3.Resultat de calcul :**III.3.1.Resultat de calcul sur les parametres structuraux :**

Rappelons que nos calculs sont effectués en utilisant la méthode FP-LMTO avec L'approximation LDA pour la phase non magnétique, LSDA pour la phase ferromagnétique.

La convergence est obtenue lorsque la différence de l'énergie totale entre deux itérations Successives est 10^{-6} Ryd. Ces propriétés ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie Totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan [06] :

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B'_0 (B'_0 - 1)} \right] \times \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (\text{III.1})$$

Où E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement ; l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre. Le module de compressibilité est déterminé au minimum de la

courbe $E(V)$ par la relation :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right)^{-1/B} \quad (\text{III.2})$$

$$B = B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.3})$$

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{III.4})$$

La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour TiPo, VPo et CrPo dans la Structure RS dans le cas ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) obtenues par la LDA et LSDA est montrée sur les figures III.2., III.3, III.4, III.5, III.6, III.7

Les paramètres de mailles calculés, les modules de compressibilités et leurs premières dérivées sont présentées respectivement pour TiPo, VPo et CrPo dans les tableaux III.2, III.3, obtenues avec les deux approximations LDA et LSDA, pour la structure Rocksalt dans le cas ferromagnétique et non magnétique.

Les résultats sont comparés avec le peu de données théoriques [7, 8] disponibles dans la Littérature, car au mieux de notre connaissance, ces matériaux n'ont pas été encore synthétisés pour pouvoir comparer avec des valeurs expérimentales.

Ces résultats s'avèrent être en excellent accord avec ceux obtenus par les travaux théoriques antérieurs.

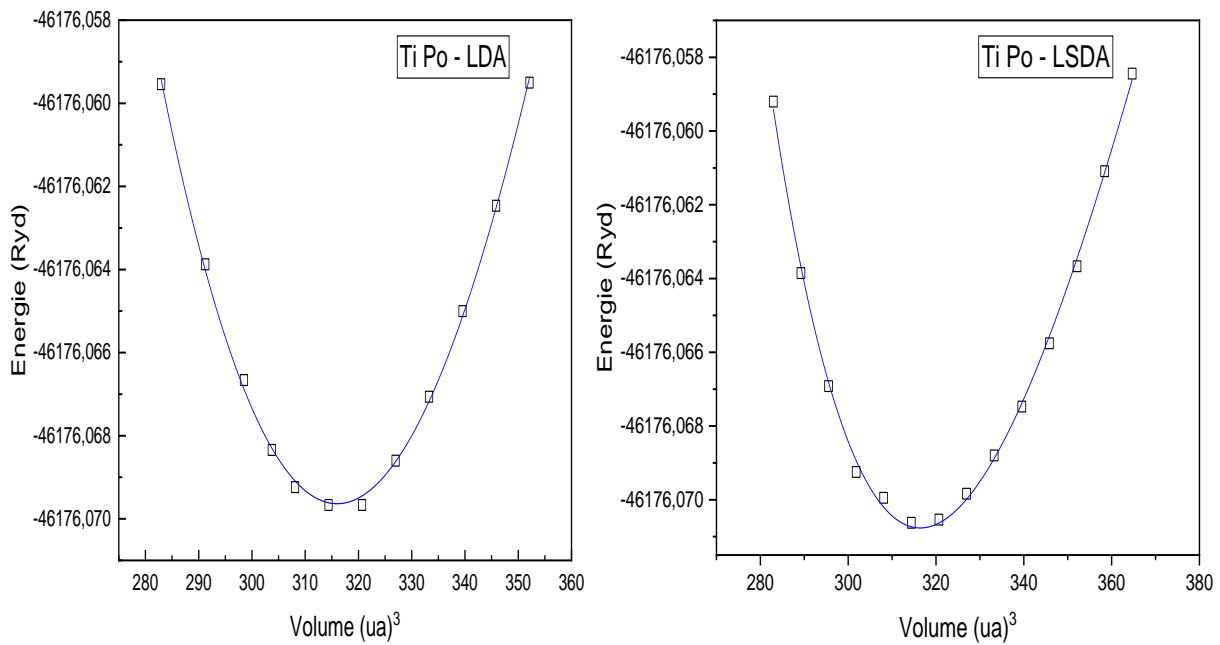


Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille de TiPo ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) dans la structure Rocksalt obtenue par la LDA et LSDA .

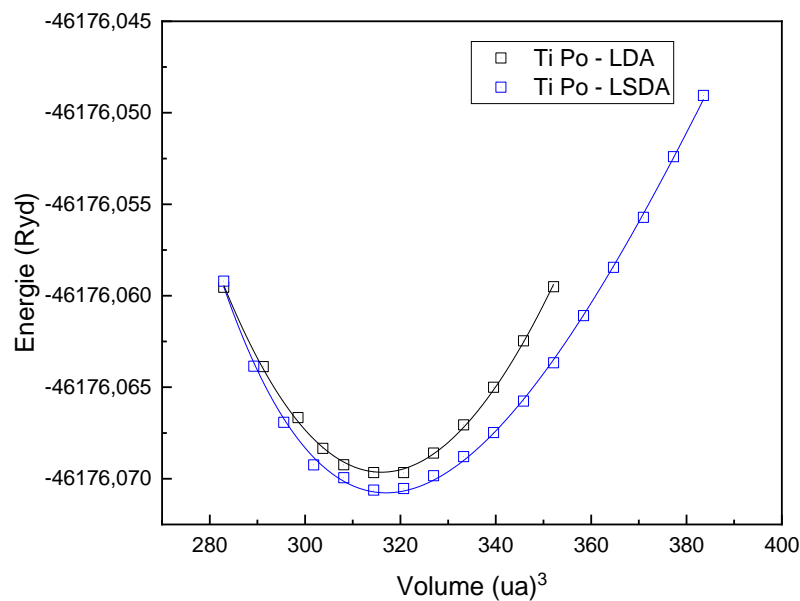


Figure III.3: Comparaison entre les deux phases ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) dans la structure Rocksalt obtenue par LDA et LSDA pour la maille de TiPo .

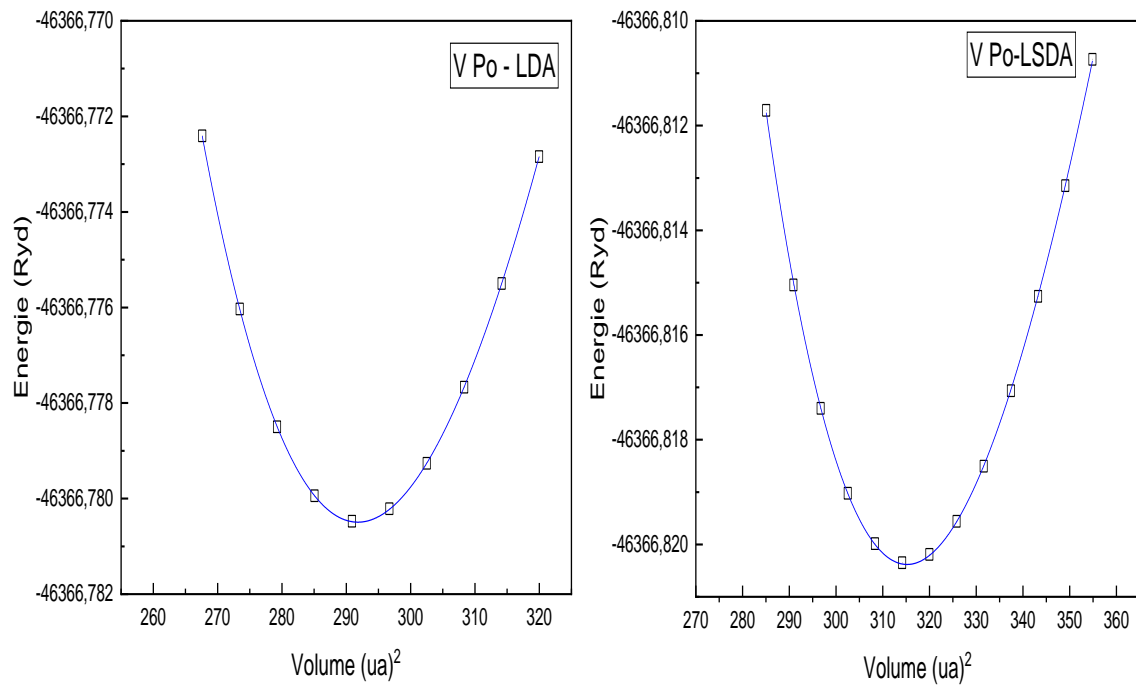


Figure III.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille de VPo ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) dans la structure Rocksalt

Obtenue par la LDA et LSDA .

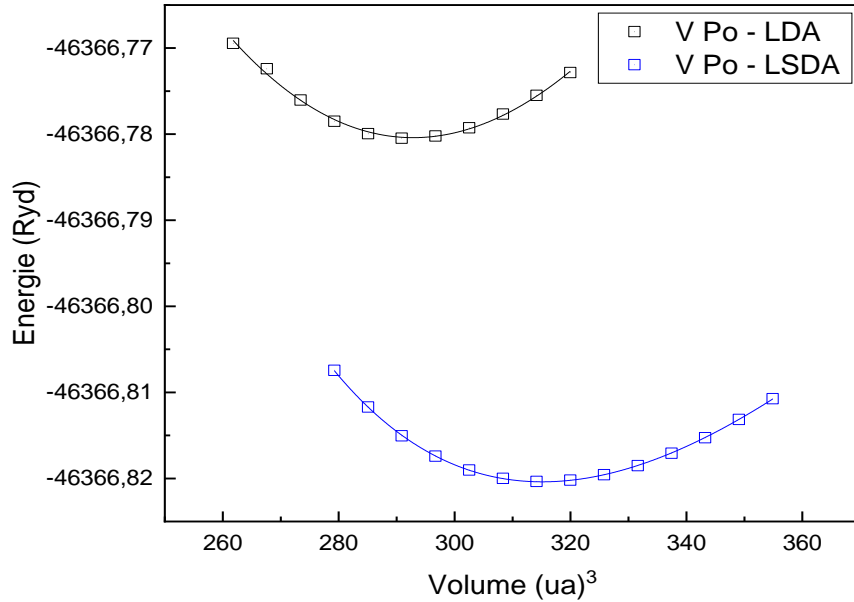
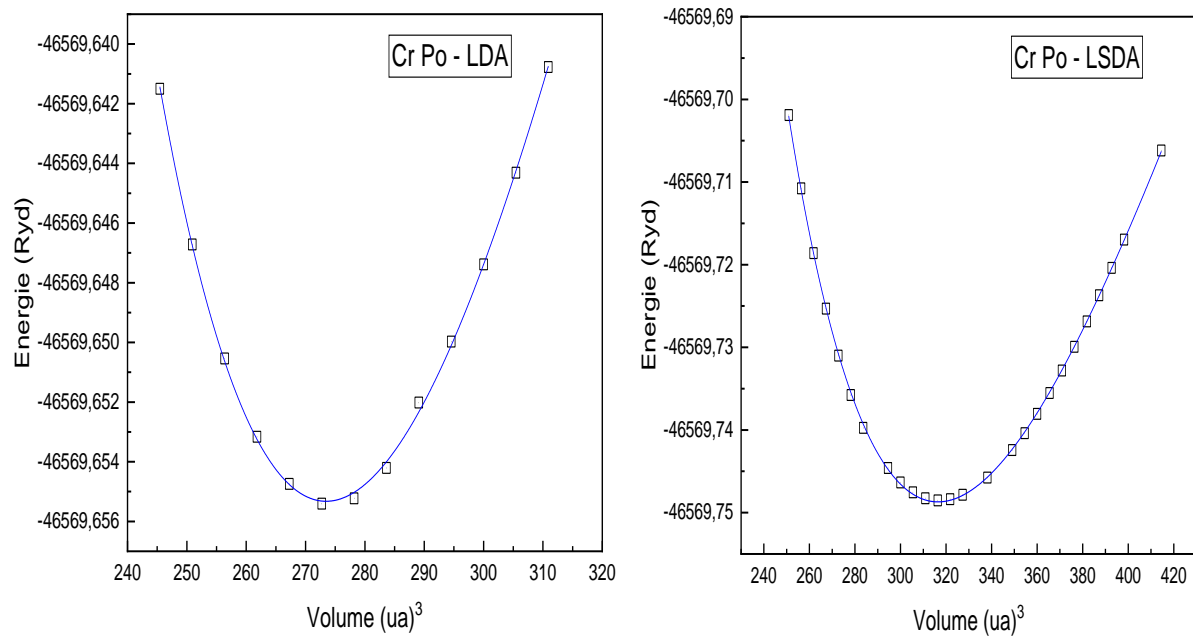


Figure III.5: Comparaison entre les deux phases ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) dans la structure Rocksalt obtenue par LDA et LSDA pour la maille de VPo .



*Figure III.6 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille de CrPo ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) dans la structure Rocksalt
Obtenue par la LDA et LSDA .*

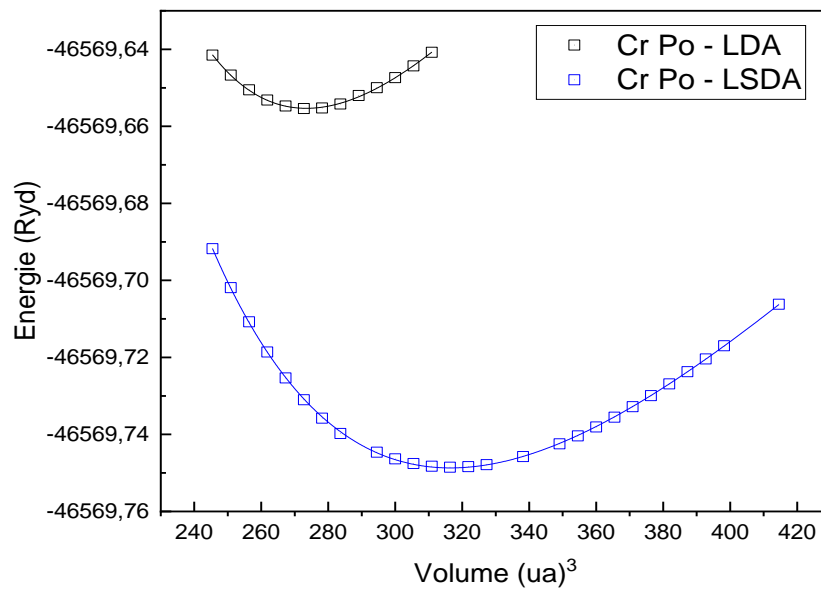


Figure III.7 : Comparaison entre les deux phases ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) dans la structure Rocksalt obtenue par LDA et LSDA pour la maille de CrPo .

	Matériaux	calculs	$a_0(\text{Å})$	B_0 (GPa)	B'	Energie min(Ry)
Phase cubique NaCl-B1	TiPo	Nos calculs	6,39	80,26	1,42	-46176,06966401
		Experimental(a)				
		Autres(b)	5,7119 ^c	80,8033 ^c	4,4758 ^c	-46176,081489 ^c
	VPo	Nos calculs	5,577	95,3	4,7	-46366,7799217
		Experimental(a)				
		Autres(b)	5,91 ^b	67,7658 ^c	4,2737 ^c	-46366,830566 ^c
	CrPo	Nos calculs	5,453	113,2	5	-46569,6554035
		Experimental(a)				
		Autres(b)	5,94 ^b	64,2671 ^c	3,5407 ^c	-46569,757002 ^c

^a Ref : Pas de données expérimentales

^b Ref [7] FP-LAPW+GGA

^c Ref [9] FP-LAPW+LDA

Tableau III.2: paramètre de maille a en (Å), module de compression B en (GPa), sa première dérivée B' et énergie min pour LDA dans la phase : nom magnétique(NM)

	Matériaux	calculs	$a_0(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	B'	<i>Energie min(Ry)</i>
Phase cubique NaCl-B1	TiPo	Nos calculs	5,61	68,87	5,57	-46176,0706230
		Experimental(a)				
		Autres(b)	5,9595 ^c	51,4991 ^c	3,8079 ^c	-46203,233042 ^c
	VPo	Nos calculs	5,716	72,2	5,23	-46366,8203505
		Experimental(a)				
		Autres(b)	5,9116 ^c	58,7190 ^c	6,4127 ^c	-46394,202024 ^c
	CrPo	Nos calculs	5,724	65,56	4,35	-46569,7483703
		Experimental(a)				
		Autres(b)	5,94 ^b	64,2671 ^c	3,5407 ^c	-46569,757002 ^c

^a Ref : Pas de données expérimentales

^b Ref [7] FP-LAPW+GGA

^cRef [9] FP-LAPW+GGA

Tableau III.3: paramètre de maille a en (Å), module de compression B en (GPa), sa première dérivée B' et énergie min pour LSDA dans la phase : ferromagnétique(FM).

III.3.2. Résultats de calcul sur Les propriétés magnétiques :

Après la détermination de la stabilité magnétique, nous avons effectué un calcul avec spin polarisé ferromagnétique à l'équilibre statique qui nous a permis d'obtenir les valeurs des moments magnétiques totaux, partiels et interstitiels en magnéton de Bohr pour TiPo, VPo et CrPo dans la phase RS que nous avons reporté sur les tableaux III.4, III.6 et III.7.

Nous constatons chaque composé exhibe la même valeur entière du moment magnétique dans la structure RS et que cette valeur augmente de $1 \mu_B$ lorsque la masse d'occupation augmente c'est-à-dire selon la séquence $Ti \rightarrow V \rightarrow Cr$ tel que montré sur la figure III.8. On note aussi que le moment magnétique total est dû à une forte contribution des atomes Ti, V et Cr et de la région interstitielle car dans ce type de matériaux, le moment magnétique est dû à un fort couplage $p-d$ des états p de l'atome Po et les états d de l'atome du métal de transition X (X=Ti, V, Cr) [7].

Ces résultats sont en très bon accord avec ceux reporté par Kahal et al. [7] et Gao et al. [8].

TiPo	$\mu(Ti)$	$\mu(Po)$	$\mu(int)$	$\mu(tot)$
RS-LSDA	0,802	-0,101	0,499	0,910
Autre	1,64 ^a	-0,07 ^a	0,43 ^a	2 ^a

^a Ref [7] FP-LAPW+GGA

Tableau III.4 : moment magnétique total, partiel et interstitiel de TiPo en (μ_B) dans la phase Rocksalt .

VPo	$\mu(V)$	$\mu(Po)$	$\mu(int)$	$\mu(tot)$
RS-LSDA	2,607	-0,481	0,517	2,607
Autre calcul	2,72 ^a	-0,13 ^a	0,41 ^a	3 ^a

^a Ref [7] FP-LAPW+GGA

Tableau III.5 : moment magnétique total, partiel et interstitiel de VPo en (μ_B) dans la phase Rocksalt .

CrPo	$\mu(\text{Cr})$	$\mu(\text{Po})$	$\mu(\text{int})$	$\mu(\text{tot})$
RS-LDSA	3,416	-0,125	0,37639	1,559
Autre calcul	3,82 ^a	-0,17 ^a	0,35 ^a	4 ^a

^a Ref [7] FP-LAPW+GGA

Tableau III.6: moment magnétique total, partiel et interstitiel de CrPo en (μ_B) dans la phase Rocksalt.

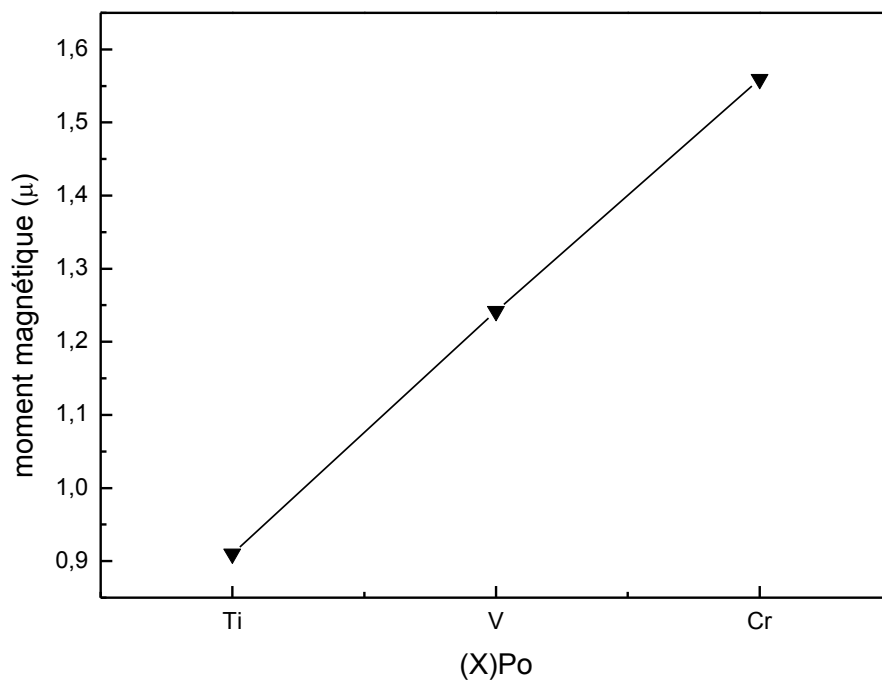


Figure III.8 : Variation du moment magnétique total en fonction de l'atome du métal de transition pour les composés XP dans la structure RS.

III.4. Propriétés électroniques :

L'objectif de cette partie réside dans le fait qu'elle nous permet d'analyser et de comprendre la nature de l'énergie de liaison, l'énergie de gap et la distribution des charges...etc.

III.4.1. La structure de bande :

La théorie des bandes est un modèle quantique en physique des solides qui détermine les énergies possibles des électrons dans un solide et permet de comprendre la notion de conductivité électrique. Il est issu de la théorie des orbitales moléculaires.

Dans un solide, les niveaux d'énergie permis sont confinés dans une bande dont la largeur, de l'ordre de l'électron volt, dépend du cristal et du recouvrement des orbitales atomiques.

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes **ab initio** qui sont devenues aujourd'hui, un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer, des expériences très coûteuses ou même irréalisables au laboratoire.

En utilisant la méthode FP-LMTO, nous avons déterminé les structures de bandes électroniques suivant les directions de haute symétrie des composés TiPo, VPo et CrPo dans la structure Rocksalt pour les densités de spin up et down que nous avons représenté ci-après.

Aussi, nous avons remarqué que dans la structure RS, seul VPo montre un caractère clairement demi-métallique ferromagnétique tandis que pour CrPo, ce caractère est moins prononcé. Autrement dit, seulement le composé TiPo dans la phase RS est métallique.

Phase	TiPo	VPo	CrPo
Rocksalt	Métallique	Métallique	Demi-métallique

Tableau III.7: Récapitulatif du caractère électronique des composés XPo .

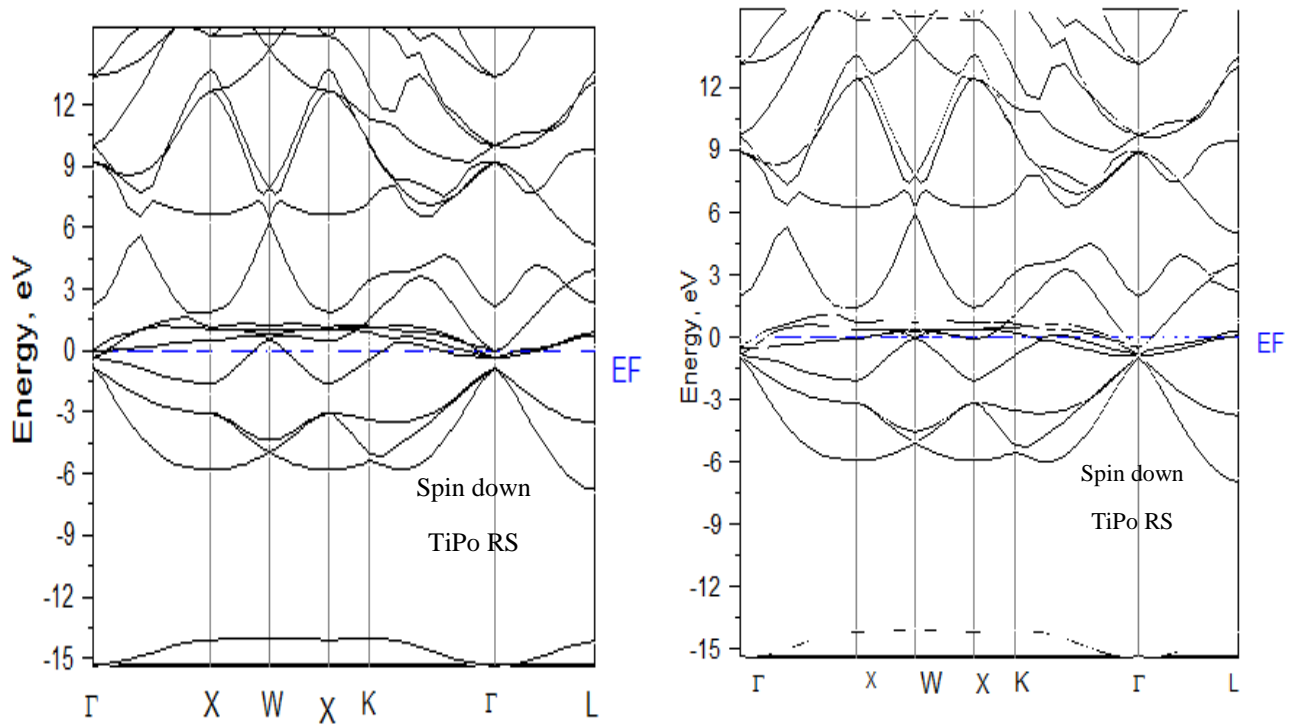


Figure III.9 : Structure de bande de TiPo dans la structure Rocksalt obtenues par l'approximation LSDA .

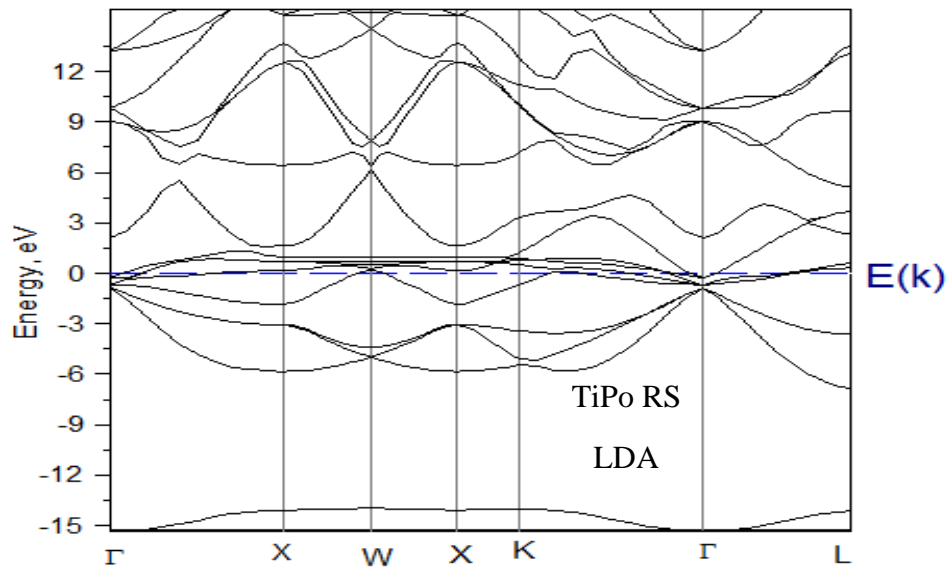


Figure III.10 : Structure de bande de TiPo dans la structure Rocksalt obtenues par l'approximation LDA .

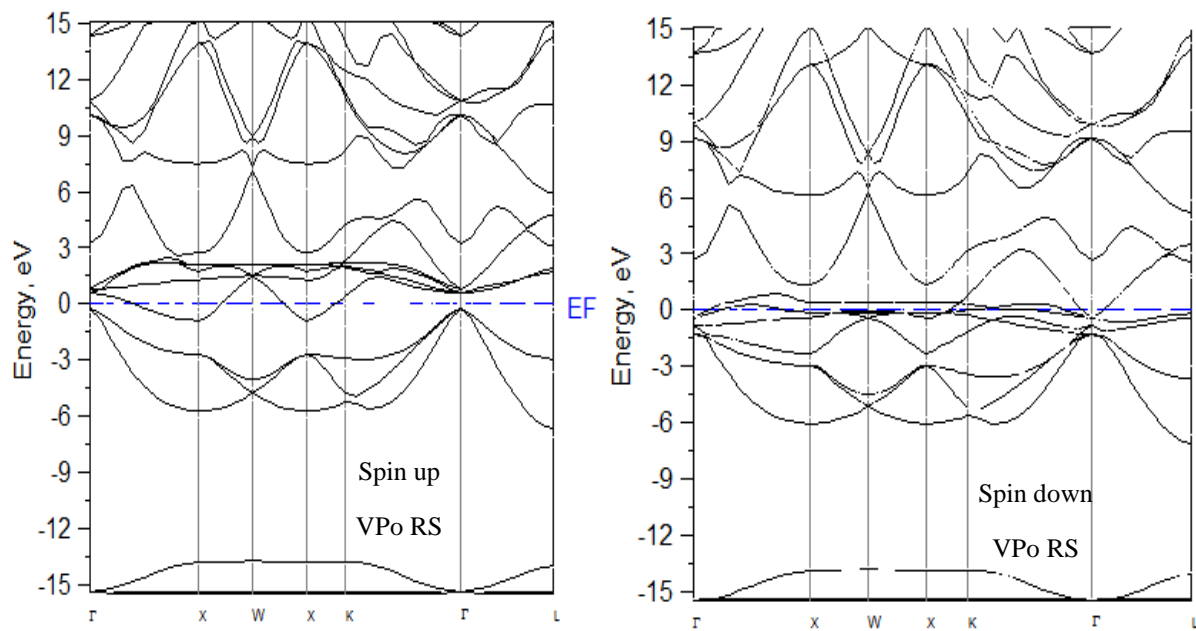


Figure III.11 : Structure de bande de VPo dans la structure Rocksalt obtenue par l'approximation LSDA .

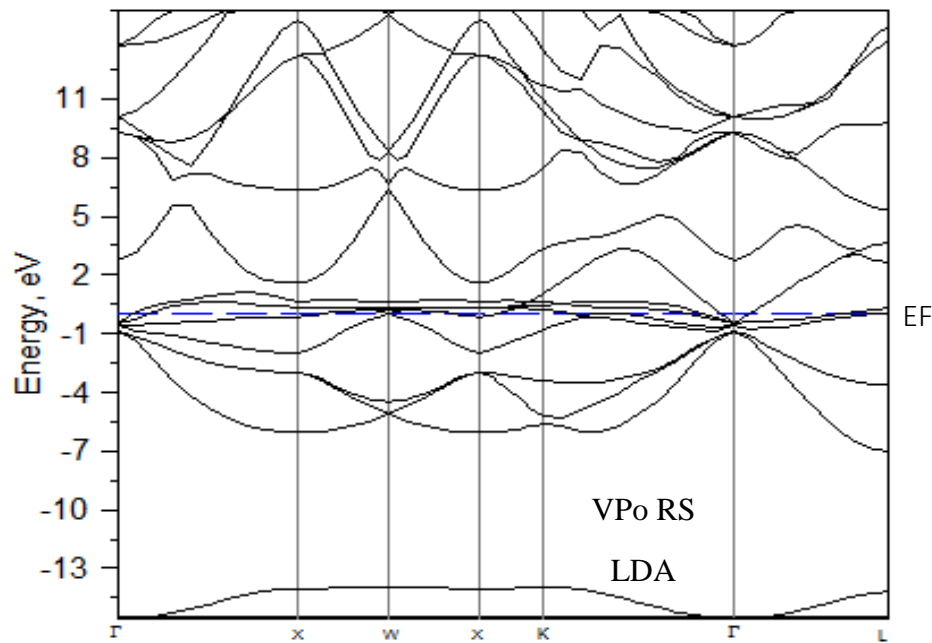


Figure III.12 : Structure de bande de VPo dans la structure Rocksalt obtenue par l'approximation LDA .

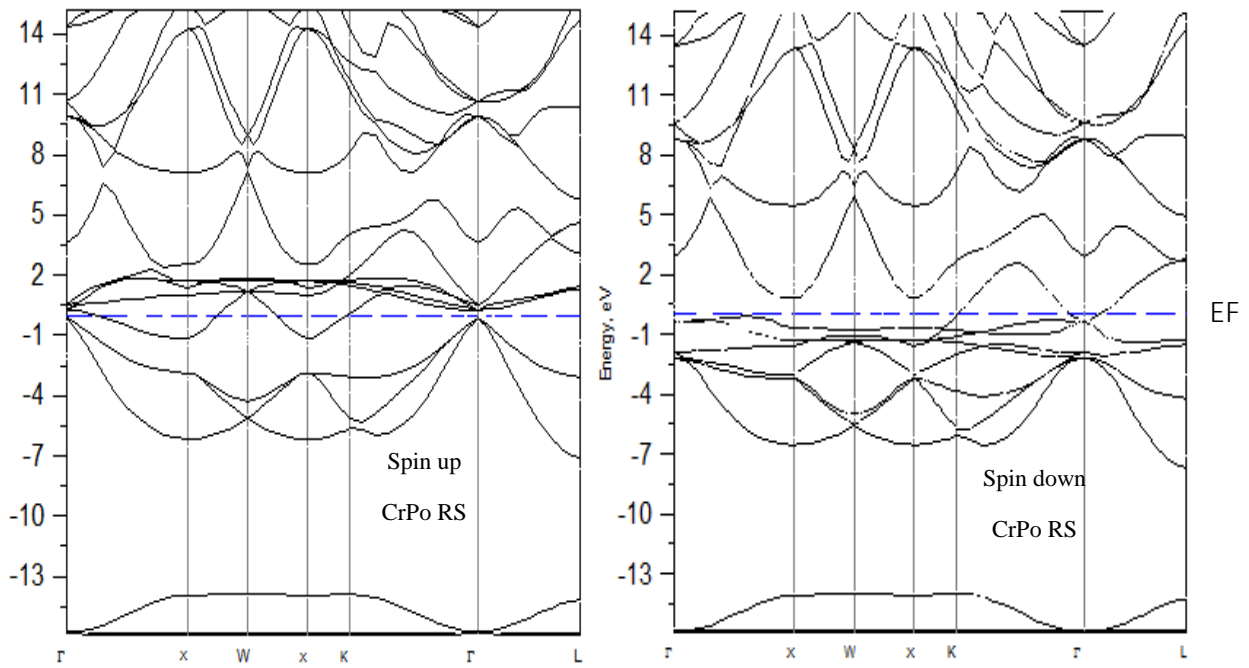


Figure III.13 : Structure de bande de CrPo dans la structure Rocksalt obtenues par l'approximation LSDA .

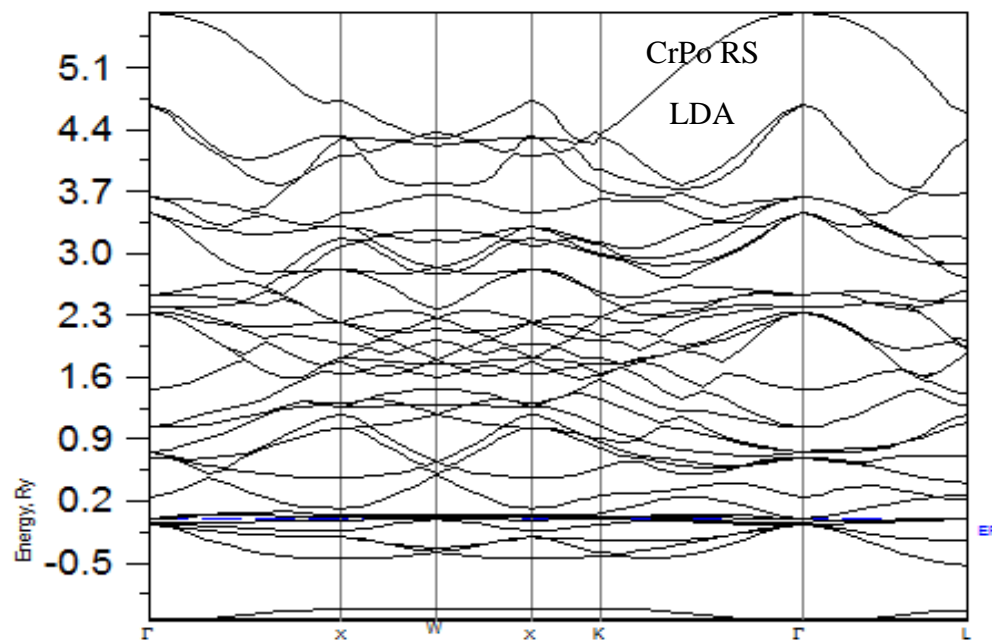


Figure III.14 : Structure de bande de CrPo dans la structure Rocksalt obtenues par l'approximation LDA .

III.4.2. Densité d'états(DOS) :

La densité d'états DOS (density of state) est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés physiques d'un matériau. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états (en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique) et par conséquent, le transfert de charge entre les atomes.

$$g(E) = g^{out}(E) + \sum_{t,l} g_l^t(E) \quad (III.5)$$

Où $g_l^t(E)$ est le nombre d'état (électron) faisant inclure le spin par Ryd et la cellule unité à l'énergie E, qui réside dans la sphère atomiques

De la même façon g^{out} est le nombre d'état (électrons), faisant inclure le spin par Ryd et cellule unité à l'énergie E qui réside dans la région interstitielle.

Les figures III.15-20 montrent la densité d'état totale dans le spin up et spin down, obtenus à partir des calculs *FP-LMTO* pour les composés Po-X (X=Ti,V et Cr) dans la structure NaCl-B1.

La densité d'état des spins down est nulle au niveau de Fermi ce qui indique l'existence d'une bande interdite confirmant le caractère semiconducteur à la structure de bande correspondante, alors que pour les spins up, et au niveau de Fermi, la densité d'état est non nulle (comportement métallique) pour tous les composés dans la structure RS.

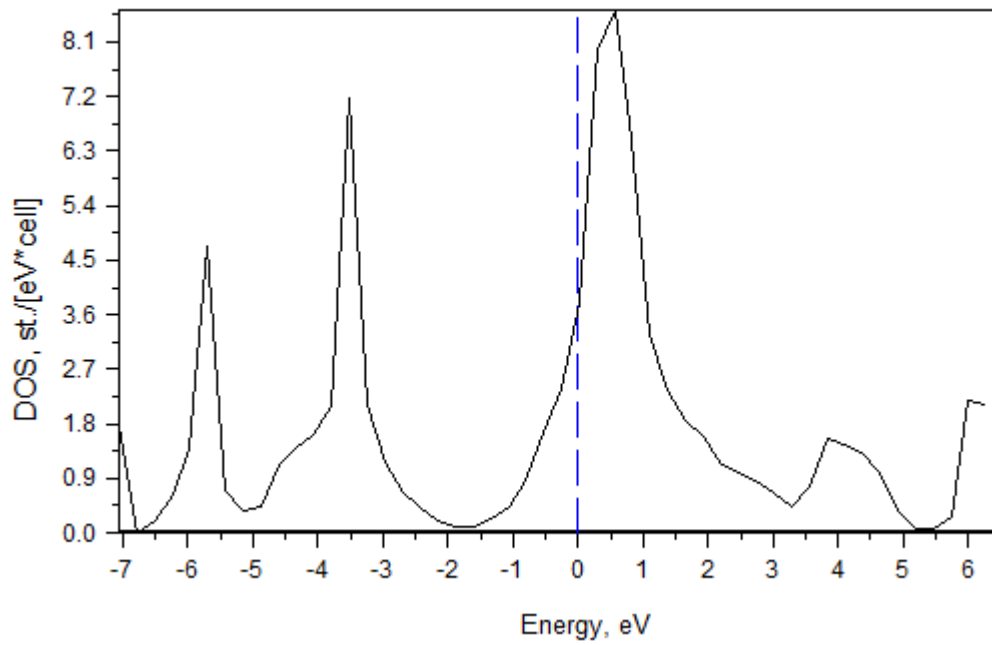


Figure III.15 : Densités d'états électroniques totales de TiPo dans la phase non magnétique (NM) dans la structure Rocksalt obtenue par la LDA .

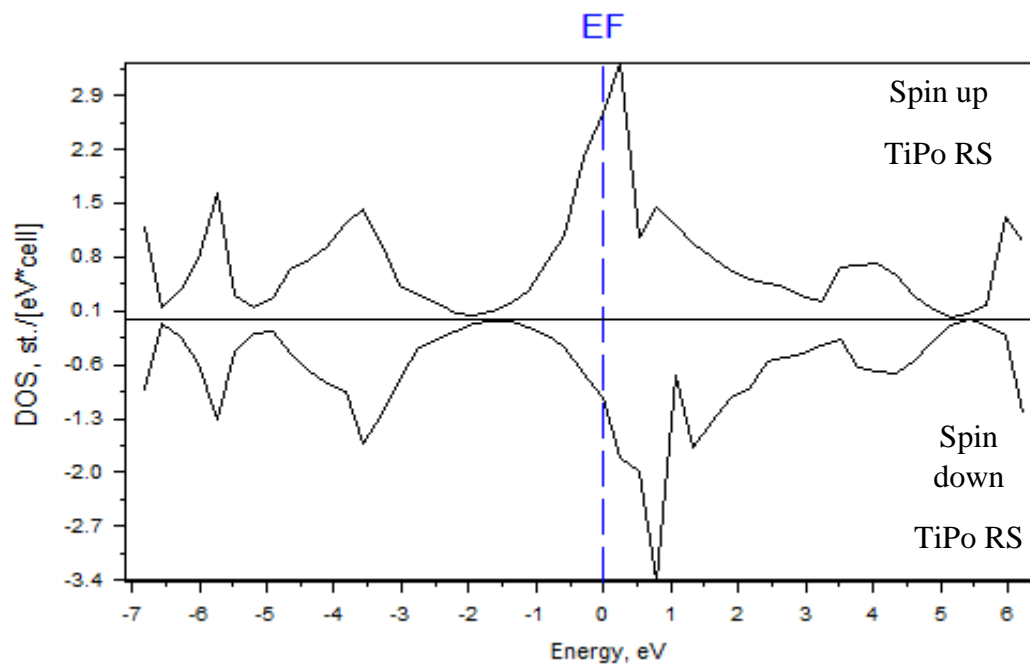


Figure III.16: Densités d'états électroniques totales des spins up et down de TiPo dans la phase ferromagnétique dans la structure Rocklsat obtenue par la LSDA

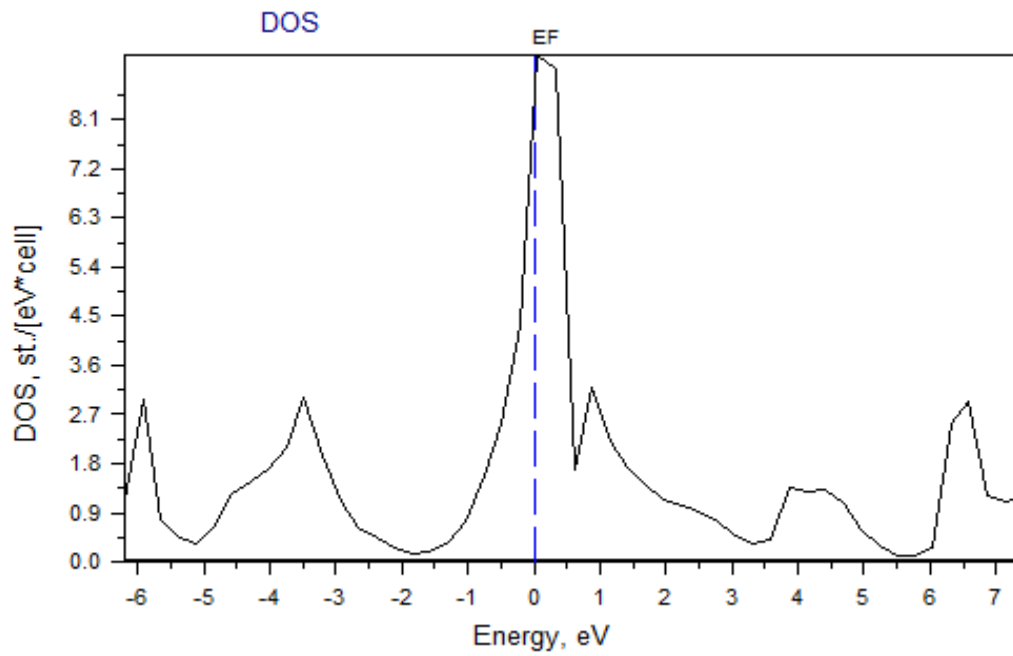


Figure III.17 : Densités d'états électroniques totales de VPo dans la phase non magnétique (NM) dans la structure Rocksalt obtenue par la LDA .

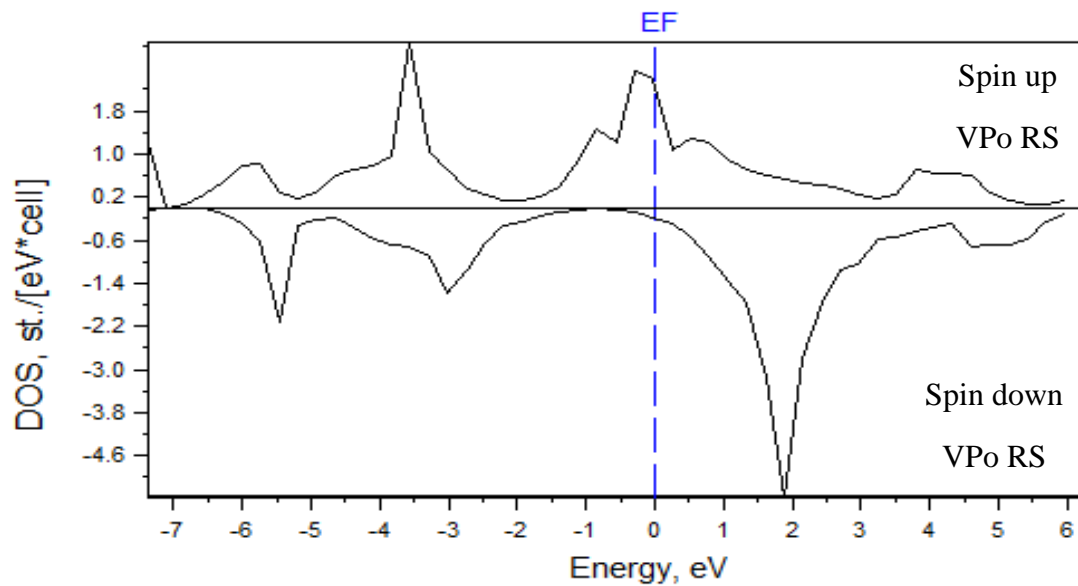


Figure III.18 : Densités d'états électroniques totales des spins up et down de VPo dans la phase ferromagnétique dans la structure Rocklsat obtenue par la LSDA

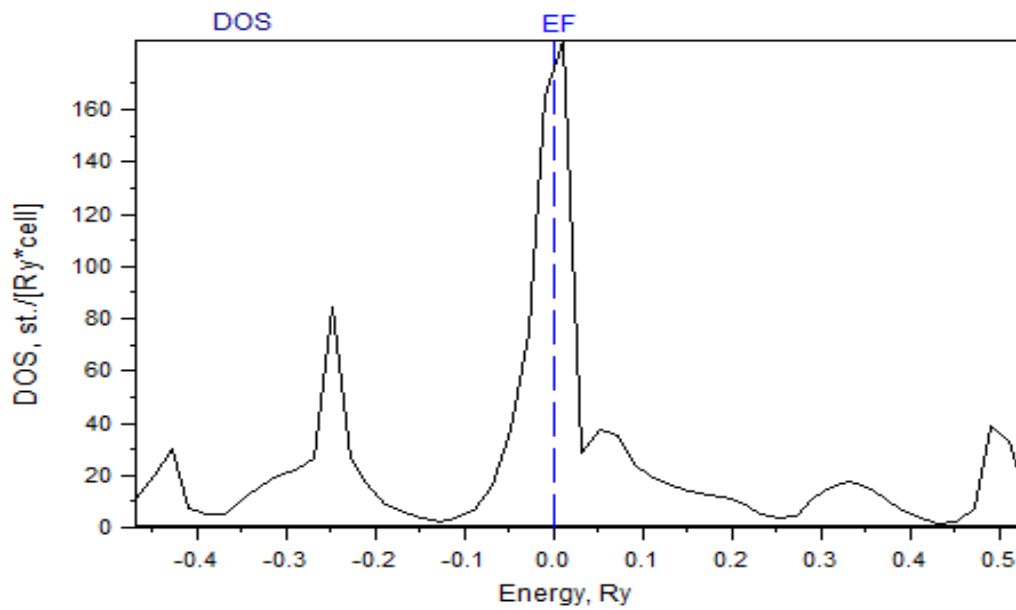


Figure III.19 : Densités d'états électroniques totales de CrPo dans la phase non magnétique (NM) dans la structure Rocksalt obtenue par la LDA .

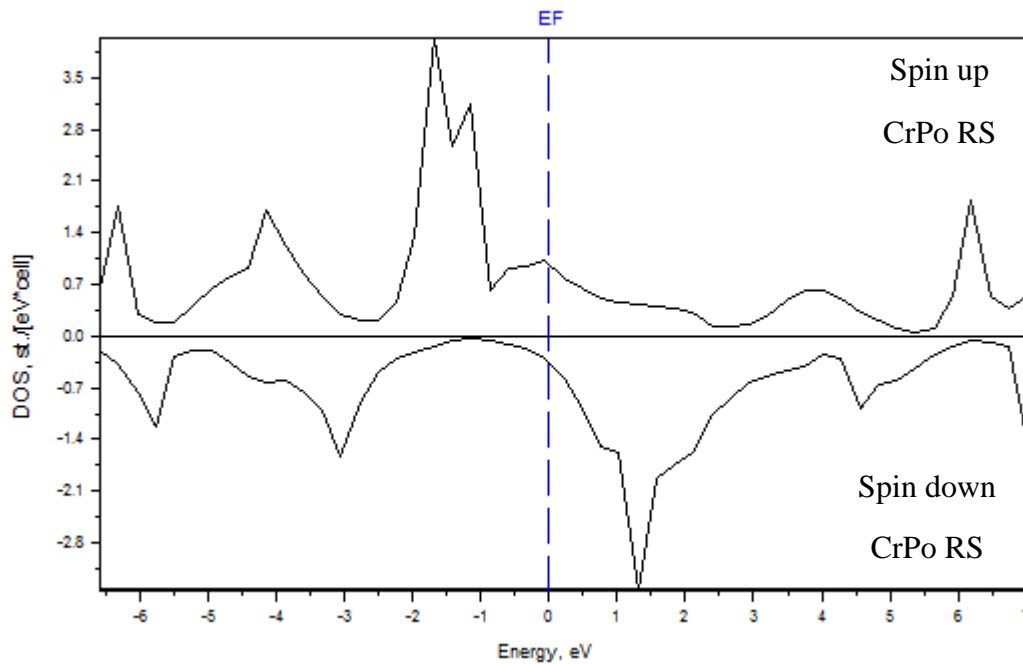


Figure III.20: Densités d'états électroniques totales des spins up et down de CrPo dans la phase ferromagnétique dans la structure Rocklsat obtenue par la LSDA .

Références

- [1] www.physics.ucdavis.edu/~mindlab
- [2] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964)
- [4] Hubbard J ,Proc. R. Soc. A 276 238, (1963), Soc. A 277 237, (1964) et Soc. A 281 401,(1964).
- [5] Anisimov V I, Zaanen J and Andersen O K , Phys. Rev. B 44 943 , (1991).
- [6] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let. 77(18), (1996) 3865-3868. 3] D.Singh,
- [7] Kahal, L., Zaoui, A., Ferhat, M.: Magnetic and half-metallic properties of MPo (M=Ti, V, Cr, Mn, Fe) compounds. J. Appl. Phys. 105, 063905 (2009)
- [8] G. Y. Gao and Kai-Lun Yao, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 111, 113703 (2012)
- Phys.Rev.B43,9881, (1991).
- [9] HADIBEL CHAHINEZ.M : Etude ab initio des composés ferromagnétiques X-Polonium (X=Ti, V, Cr) année (2017)

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons effectué une étude qui vise à compléter les données disponibles sur les composés binaire XPolonium (X= Ti, V et Cr) en appliquant des calculs du premier principe en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT. et après avoir maîtrisé l'outil informatique indispensable à savoir ici MindLABMstudio, qui est une interface graphique de LmtART. nous avons entamé une série de calculs et d'optimisation sur les trois composés, basée sur la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées avec un potentiel total (FP-LMTO) pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des trois binaires TiPo, VPo et CrPo. L'énergie d'échange et de corrélation a été traitée par l'approximation de la densité locale (LDA) pour les deux états spin et non spin. En premier lieu nous avons déterminé les propriétés structurales afin de pouvoir prédire les autres propriétés de ces alliages. Un calcul systématique a été effectué afin de d'obtenir le paramètre de réseaux, le module de compressibilité et leur dérivée première pour chaque alliage. En seconde lieu, nous avons étudié les propriétés électroniques pour préciser la nature de nos alliages. Les résultats des structures de bandes obtenues montrent bien un chevauchement entre les bandes d'énergie de valence et de conduction au niveau de l'énergie de Fermi E_F , ce qui affirme le caractère métallique de ces binaires. La particularité de ces composés est qu'ils sont à la fois ferromagnétiques et semi-métalliques. Les applications de ce type de matériaux font partie de la « Spintronique » c'est-à-dire l'électronique de spin puisqu'ici il y a un transport d'électrons avec un spin bien défini.

Concrètement, les ingrédients d'entrée sont les positions des divers atomes au sein de la cellule élémentaire supposée appartenir à une structure cristalline faisant interpénétrer autre cellules CFC, c'est la structure Rocksalt (B1) Nous avons choisi le paramètre de maille proche de la valeur théorique puisque celle-ci est connue, ceci nous a permis d'affiner l'optimisation structurale.

Dans le cadre de la théorie FP-LMTO, ou de toute autre formulation de la DFT, il y a une partie du potentiel d'interaction qu'il faut modéliser par une approximation, il s'agit de

l'influence de l'interaction d'échange et de corrélation des électrons : en général, deux formes standards sont utilisées : la LSDA et la LDA sous plusieurs variantes. Nous avons vu de près les résultats obtenus par chacune des deux approximations. Nous avons vérifié que la LDA était la plus performante ici, elle est plus proche de ce qui est expérimentalement acquis. D'un autre côté, nous avons comparé nos propres résultats avec d'autres publications, nous avons trouvé un bon accord.

En ce qui concerne les propriétés électroniques telles que la structure de bande et la densité d'états, nous avons utilisé, en plus de l'approche LDA, l'approche LSDA. Cette dernière permet de mieux prendre en compte les corrélations électroniques des systèmes fortement corrélés. Les résultats de la structure de bandes obtenus montrent bien un comportement métallique pour le cas des électrons qui ont un spin Up et down. De ce fait nos matériaux ont un aspect métallique, et pour la densité d'états une forte contribution des états d du Cobalt(Cr) et du (Ti). Nous avons aussi étudié les propriétés magnétiques, en particulier le moment magnétique total, interstitiels de chaque composé ainsi que le moment magnétique de chaque atome.

D'une façon générale, nous avons trouvé de bonnes valeurs pour chacune des propriétés physiques calculées. L'approximation LDA et LSDA de la méthode FP-LMTO semble très adaptée pour l'étude des composés binaire.

Résumé

Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux binaire $TiPo$, VPo et $CrPo$ dans la phase B1 (Rocksalt) sont étudiés. A cet effet, les calculs du premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT sont utilisés via la méthode full-potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO). Les énergies d'échange et de corrélation sont décrites dans l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de la densité locale de spin (LSDA). L'effet de la composition sur le paramètre de réseaux, le module de compressibilité et de la bande sont étudiées. Les paramètres structuraux d'équilibre pour X -Polonium sont obtenus à partir des calculs de minimisation de l'énergie. Les structures électroniques sont calculées et analysés en termes de la contribution de s et le $Po p$, $V s$, et $Cr s$ et les Etats p . La présence d'électrons d'état f dans ces matériaux induits de haute corrélation qui nous a conduit à étudier ces systèmes en utilisant l'approximation de densité locale (LDA) pour l'état paramagnétique et l'approximation de densité locale spin (LSDA) pour l'état ferromagnétique pour les deux structures cubiques. Nous avons démontré que ces binaires sont stables à l'état ferromagnétique dans la phase cubique NaCl, ce qui nous permet de déduire les moments magnétiques de ces composants. À partir des structures de bandes électroniques et de densité d'état, nous avons conclu que XPo ($X = Ti, V$ et Cr) sont métalliques dans la phase de NaCl. Les résultats obtenus dans ce travail montrent que les paramètres théoriques de l'état fondamental, la structure des bandes, la densité des états (DOS) et les propriétés magnétiques correspondent bien à d'autres données théoriques et expérimentales disponibles

Mots clés : ab initio, $TiPo$, VPo , $CrPo$, alliage binaire, FP-LMTO.

Abstract

The structural, electronic and magnetic properties of the binary materials $TiPo$, VPo and $CrPo$ in the B1 phase (Rocksalt) are studied. For this purpose, calculations from the first principle of density functional theory DFT are used via the full-potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) method. The exchange and correlation energies are described in the local density approximation (LDA) and the local spin density approximation (LSDA). The effect of composition on the networks parameter, compressibility and band modulus are studied. Equilibrium structural parameters for X -Polonium are obtained from energy minimization calculations. The electronic structures are calculated and analyzed in terms of the contribution of s and the $Po p$, $V s$, and $Cr s$ and p states. The presence of f -state electrons in these high-correlation induced materials led us to study these systems using the local density approximation (LDA) for the paramagnetic state and the local density spin approximation (LSDA) for the ferromagnetic state for the two cubic structures. We demonstrated that these binaries are stable in the ferromagnetic state in the cubic NaCl phase, which allows us to infer the magnetic moments of these components. From the electronic band structures and state density, we concluded that XPo ($X = Ti, V$ and Cr) are metallic in the NaCl phase. The results obtained in this work show that the theoretical parameters of the ground state, the band structure, the density of states (DOS) and the magnetic properties correspond well to other available theoretical and experimental data.

Keywords: ab initio, $TiPo$, VPo , $CrPo$, binary alloy, FP-LMTO.

المخلص

تمت دراسة الخصائص التركيبية والإلكترونية والمغناطيسية للمواد الثنائية $TiPo$ و VPo و $CrPo$ في طور B1 (Rocksalt). لهذا الغرض ، يتم استخدام الحسابات من المبدأ الأول لنظرية الكثافة الوظيفية DFT عبر طريقة المدار الخطي الكامل للفتائر (FP-LMTO) وصف طاقات التبادل والارتباط في تقريب الكثافة المحلية (LDA) وتقريب كثافة الدوران المحلي (LSDA). تمت دراسة تأثير التركيب على معامل الشبكات وقابلية الانضغاط ومعامل النطاق. يتم الحصول على المعلمات الهيكلية للتوازن لـ X -Polonium من حسابات تقليل الطاقة. يتم حساب الهياكل الإلكترونية وتحليلها من حيث مساهمة حالات s و $Po p$ و $V s$ و $Cr s$ و p . فقداننا وجود إلكترونات الحالة f في هذه المواد التي يسببها الارتباط العالي إلى دراسة هذه الأنظمة باستخدام تقريب الكثافة المحلية (LDA) للحالة البارامغناطيسية وتقريب الدوران للكثافة المحلية (LSDA) للحالة المغناطيسية للهياكل المكعبة. لقد أثبتنا أن هذه الثنائيات مستقرة في الحالة المغناطيسية الحديدية في طور NaCl المكعب ، مما يسمح لنا باستنتاج اللحظات المغناطيسية لهذه المكونات. من هياكل النطاق الإلكترونية وكثافة الحالة ، خلصنا إلى أن XPo ($X = Ti$ و V و Cr) معدنية في طور NaCl. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها في هذا العمل أن المعلمات النظرية للحالة الأرضية وبنية النطاق وكثافة الحالات (DOS) والخصائص المغناطيسية تتوافق جيداً مع البيانات النظرية والتجريبية الأخرى المتاحة.

الكلمات المفتاحية: ab initio، $TiPo$ ، VPo ، $CrPo$ ، binary alloy، FP-LMTO.