

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE

DE DOCTORAT

Présentée par

MERABIHA OMAR

Spécialité : PHYSIQUE

Option : PHYSIQUE DES MATÉRIAUX

Intitulé

*Etude des propriétés structurales, Electroniques,
Magnétiques et Thermodynamiques des ternaires à
base d'Uranium U_3XSb_5 avec ($X= Zr, Nb$ et Hf)*

Par FP-LAPW+lo

Devant le jury composé de :

<i>Président :</i>	M ^r . KHACHAI Houari	MCA	UDL de Sidi Bel-Abbès.
<i>Examineurs :</i>	M ^r . BALTACHE Hadj	Pr.	Université de Mascara
<i>Co-Encadreur</i>	M ^r . RACHED Djamel	Pr.	Université de Sidi Bel-Abbès.
<i>Encadreur :</i>	M ^r . KHENATA Rabah	Pr.	Université de Mascara.

Année universitaire 2014-2015

Abstract

The aim of this work is the investigation of the structural, magnetic, electronic and thermodynamic of Antimonide Uranium U_3XSb_5 with ($X = Zr, Nb$ and Hf) are crystallized in the hexagonal structure of space group ($P6_3 / mcm$) in the paramagnetic and ferromagnetic states. The calculation of these materials is carried out using the method of augmented plane wave, in total potential (FP-LAPW + lo) implemented in the program WIEN2k. When the potential exchange-correlation was treated with the approximation of the generalized gradient GGA Wu and Cohen. Furthermore, the approximation GGA + U (where U is Hubbard correlation terms) is used to treat f electrons properly. The thermodynamic properties are realized by the Debye model quasi-harmonic in which the lattice vibrations are taken into account. So our calculated on the structural parameters allowed to reproduce satisfactorily the major trends that are experimentally observed and with success. The magnetic study of these compounds indicates that these materials are ferromagnetic. In addition, we present a comparative study between the band structures, electronic structures, total and partial densities of states and local times calculated by the GGA and GGA + U approximation. Our band structure calculations show the behavior of this metal ferromagnetic compound. The relative change in volume of the heat capacities and Debye temperature with the temperature and pressure are obtained successfully.

Résumé

L'objectif de ce travail est l'investigation des propriétés structurales, magnétiques, électroniques et thermodynamiques des Antimonide à base d'Uranium U_3XSb_5 avec ($X= Zr, Hf, Nb$) sont cristallisés dans la structure hexagonale d'espace de group (P63 / mcm) dans les états paramagnétiques et ferromagnétiques. Le calcul de ces matériaux est réalisé en utilisant la méthode des ondes planes augmentées, à potentiel total (FP-LAPW+lo) implémentée dans le programme Wien2k. Lorsque, le potentiel d'échange-corrélation a été traité avec l'approximation du gradient généralisé GGA de Wu et Cohen. En outre, l'approximation GGA + U (où U est les termes de corrélation Hubbard) est utilisée pour traiter les électrons f correctement. Les propriétés thermodynamiques sont réalisées par le modèle de Debye quasi-harmonique, dans lequel les vibrations du réseau sont prises en compte. Ainsi notre calcul sur les paramètres structurales a permis de reproduire de manière satisfaisante les grandes tendances qui sont observées expérimentalement et avec un succès. L'étude magnétique de ces composés montre que ces matériaux est ferromagnétique. En outre, nous présentons une étude comparative entre les structures de bandes, structures électroniques, densités total et partielles des états et des moments locaux calculées par l'approximation GGA et GGA+U. Notre calcul de structure de bande montré le comportement métallique de ce composé est ferromagnétique. La variation relative de volume, de capacités thermiques et la température de Debye avec la température et la pression sont obtenus avec succès.

الملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص البنيوية ,الالكترونية ، المغناطيسية و الحرارية للانثيمونيدات باساس اليورانسيوم U_3XSb_5 مع $(X = Zr, Hf, Nb)$ تتبلور في بنية سداسية من مجموعة الفضاء (P63/mcm) في لامغناطيسية و المغناطيسية. قمنا بتطبيق طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا بكل الالكترونات (FP-LAPW+lo) والتي تنفذ في البرنامج Wien2k و باستعمال تقريب التدرج المعمم GGA وي وكوهين. علاوة على ذلك، يتم استخدام التقريب GGA+U (حيث U هي شروط الترابط هوبارد) لعلاج الإلكترونات 'أف' بشكل صحيح. تتحقق الخصائص الحرارية من خلال نموذج ديباي شبه التوافقي، حيث يتم أخذ الاهتزازات الشبكية في الاعتبار. كذلك من خلال حساب المعاملات الهيكلية يسمح لإعادة إنتاج مرضي ونجاح للاتجاهات الرئيسية. الدراسة المغناطيسية لهذه المركبات تشير إلى أن هذه المواد مغناطيسية. وبالإضافة إلى ذلك، فإننا نقدم دراسة مقارنة لتركيب النطاق، الهياكل الإلكترونية، الكثافة العامة و الجزئية و العزوم المحلية المحسوبة بواسطة GGA و GGA +U. وتبين من خلال حساب تركيب النطاق ان هذه المركبات من المعادن المغناطيسية. كما تم الحصول وبنجاح على تغير الحجم النسبي. درجة الحرارة ديباي بدلالة درجة الحرارة و الضغط.

Dédicace



à mes très chers parents ;



à mes très chers frères et soeurs ;



à tous mes amis ;

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé à la Faculté des Sciences et technologie de l'Université Mascara au sein de laboratoire de Physique Quantique de la Matière et Modélisation Mathématique(LPQ3M).

Je remercie vivement Professeur **RABAH KHENATA**, mon directeur de thèse, pour sa rigueur scientifique et rédactionnelle, et ses précieux conseils. Qu'il reçoit ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie Professeur **RACHED DJAMEL**, mon co-encadrant, pour son apport scientifique et également pour sa bonne humeur. Je le remercie aussi de m'avoir soutenu et encouragé dans mon travail.

J'exprime également mes profonds remerciements à Monsieur **KHACHAI HOUARI** Maître de conférences à l'université de de Sidi Bel-Abbès., qui, fort de ses connaissances et de leur expérience, a eu à juger ce travail.

Toute ma gratitude revient à Monsieur **BALTACHE HADJ**, Professeur à l'université de Mascara, qui a accepté de faire partie du jury.

Je ne saurais oublier mes amis qui ont contribué à l'excellente ambiance présente dans l'équipe.

Je remercie chaleureusement mes parents qui m'ont soutenu tout au long de mes études, parfois au prix de quelques sacrifices, et sans qui je n'aurais pas pu atteindre ce niveau.

Table des matières

Dédicace.....	ii
Remerciement.....	iii
Table des matières.....	iv
Acronymes.....	vi
Liste de figures.....	vii
Liste de tableaux.....	x

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Les propriétés magnétiques des matériaux

I.1. Magnétisme des atomes et des ions.....	4
I.1.2. Moment magnétique orbital m_l d'un électron.....	4
I.1.3. Moment magnétique de spin m_s d'un électron m_s	6
I.1.4. Moment magnétique total m_j d'un électron m_j	6
I.1.5. Magnétisme d'un atome ou d'un ion.....	7
I.1.5.1. Règle de Hund.....	7
I.1.5.2. Moments magnétiques atomiques.....	8
I.2. Approche classique du magnétisme.....	8
I.2.1. Le diamagnétisme.....	10
I.2.2. Le paramagnétisme.....	11
I.2.3. Le ferromagnétisme.....	12
I.2.4. Ferrimagnétisme et Antiferromagnétisme.....	13
I.2.4.1. Le ferrimagnétisme.....	13
I.2.4.2. L'Antiferromagnétisme.....	13
I.3. Approche quantique du magnétisme.....	14
I.3.1. Les interactions de Zeeman et d'échange.....	15
I.3.2. Les interactions dipolaires.....	16
I.4. Les effets magnétorésistifs.....	16
I.4.1. La magnétorésistance géante (GMR).....	16
I.4.2. La magnétorésistance tunnel (TMR).....	17
I.5. Références bibliographiques.....	18

Chapitre II : Le Cadre théorique

II.1. L'approche de Hartree	20
II.1.1. Formulation du potentiel effectif	21
II.1.2. L'équation d'onde dans l'approche de Hartree	21
II.2. Approximation de Hartree-Fock	22
II.2.1. Le principe d'exclusion de Pauli et l'échange	22
II.2.2. Problème de la corrélation, trou de Coulomb	24
II.3. Les débuts de la DFT	25
II.3.1. L'approche de Thomas-Fermi	25
II.3.2. La méthode X_α	26
II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité	27
II.4.1. Note sur les équations de Kohn-Sham	31
II.4.2. Formulation de l'échange-corrélation	32
II.5. Les fonctionnelles de la DFT	34
II.5.1. L'approche locale de la densité	34
II.5.2. L'introduction du spin (LSDA)	35
II.5.3. Améliorations sur l'approximation locale	36
II.5.3.1. Introduction d'un gradient (GGA)	36
II.5.3.2. L'approximation LSDA + U	36
II.5.4. Le cycle auto-cohérent	37
II.6. Méthode de calcul	39
II.6.1. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FPLAPW)	39
II.6.1.2. La méthode APW	39
II.6.1.2. Principe de la méthode FP-LAPW	42
II.6.1.3. La méthode LAPW+LO	43
II.6.1.4. La méthode APW+lo	44
II.6.1.5. Traitement des effets de couplage spin-orbite (SOC)	45
II.7. Le code WIEN 2K	46
II.7.1. Définition des programmes	46
II.8. Références bibliographiques	49

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Détails techniques	50
III.2. Propriétés structurales	51
III.3. Les propriétés électroniques à l'état ferromagnétique	58
III.3.1. Structure de bandes	58
III.3.2. Densité d'états	65
III.4. Les propriétés Magnétique	73
III.5. Les propriétés Thermodynamique	74
III.5.1. Modèle quasi harmonique de Debye	74
III.5.2. L'effet thermique sur les propriétés structurales	76
III.6. Références bibliographiques	81

Conclusion générale	83
---------------------------	----

Acronymes

Abréviations les plus couramment utilisées

BV : Valence Band ; Bande de valence.

BC : Conduction Band ; Bande de conduction.

DFT : Density Functional Theory ; Théorie de la fonctionnelle densité.

DOS: Density of States; Densité d'états.

FP : Full-Potential ; Tous les Electrons.

FM : Ferromagnetic ; Ferromagnétique.

GMR : Giant Magneto-Resistance ; Magnéto-résistance géante.

GGA : Generalized Gradient Approximation : Approximation du gradient généralisé.

GGA-PW/91 : Approximation du gradient généralisé de Perdew et Wang (1991).

GGA-PBE : Approximation du gradient généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof.

LDA : Local Density Approximation; Approximation de la densité locale.

LAPW : Linearized Augmented Plane Wave ; Onde plane augmentée Linéarisées.

LO : Local Orbital ; Orbital Locale

MT : Muffin-Tin ;

MRAM : Magnetic Random Access Memory ; Mémoire Magnétique non volatile.

PTA: Pouvoir Thermoélectrique Absolu.

PM : Paramagnetic ; Paramagnétique.

SOC : Spin-Orbit Coupling ; Couplage Spin-Orbite

TMR : Tunnel Magneto-Resistance ; Magnéto-résistance tunnel.

Liste des Figures

Figure (I.1) : Moment magnétique orbital m_ℓ	4
Figure (I.2): Différentes réponses de la susceptibilité magnétique.....	8
Figure (I.3): Arrangement des moments magnétiques dans un corps diamagnétisme.....	9
Figure (I.4): Arrangement des moments magnétiques dans un corps paramagnétisme.....	10
Figure (I.5): Arrangement des moments magnétiques dans un corps ferromagnétisme.....	11
Figure (I.6) : Réseau de spin d'un matériau ferrimagnétisme.....	12
Figure (I.7) : Réseau de spin d'un matériau antiferromagnétisme.....	13
Figure (II.1) : Organigramme d'un calcul <i>auto-cohérent</i> dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT.	38
Figure (II.2): Potentiel «Muffin-Tin».....	40
Figure (II.3): Organigramme du code WIEN 2k.....	48
Figure III-1 : a) Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les deux phases paramagnétique et ferromagnétique pour le composé U_3ZrSb_5 . b) Variation du moment magnétique par rapport à des valeurs différentes de U	55
Figure III-2 : a) Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les deux phases paramagnétique et ferromagnétique pour le composé U_3HfSb_5 . b) Variation du moment magnétique par rapport à des valeurs différentes de U	56
Figure III-3: a) Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les deux phases paramagnétique et ferromagnétique pour le composé U_3NbSb_5 . b) Variation du moment magnétique par rapport à des valeurs différentes de U	57
Figure III-4: Structure de bandes électroniques pour le composé U_3ZrSb_5 avec a) l'approximation GGA, b) l'approximation GGA+U.....	60
Figure III-5: Structure de bandes électroniques pour le composé U_3HfSb_5 avec a) l'approximation GGA, b) l'approximation GGA+U.....	61
Figure III-6 : Structure de bandes électroniques pour le composé U_3NbSb_5 avec a) l'approximation GGA, b) l'approximation GGA+U.....	62
Figure III-7 : Structure de bandes électroniques pour le composé U_3ZrSb_5 avec le couplage spin orbite par l'approximation GGA+U.	63
Figure III-8: Structure de bandes électroniques pour le composé U_3NbSb_5 avec le couplage spin orbite par l'approximation GGA+U.....	63

Figure III-9: Structure de bandes électroniques pour le composé U_3HfSb_5 avec le couplage spin orbite par l'approximation GGA+U.....	64
Figure III-10 : Densité d'état électronique totale et partielle pour le composé U_3ZrSb_5 avec a) l'approximation GGA, b) l'approximation GGA+U (U=4eV).....	68
Figure III-11: Densité d'état électronique totale et partielle pour le composé U_3NbSb_5 avec a) l'approximation GGA, b) l'approximation GGA+U (U=3eV).....	69
Figure III-12 : Densité d'état électronique totale et partielle pour le composé U_3HfSb_5 avec a) l'approximation GGA, b) l'approximation GGA+U (U=5eV).....	70
Figure III-13: Densité partielle des états électronique "5f " pour le composé U_3ZrSb_5 avec l'approximation a) GGA, b) GGA+U, c) GGA+U+SO.....	71
Figure III-14: Densité partielle des états électronique "5f " pour le composé U_3NbSb_5 avec l'approximation a) GGA, b) GGA+U, c) GGA+U+SO.....	71
Figure III-15: Densité partielle des états électronique "5f " pour le composé U_3HfSb_5 avec l'approximation a) GGA, b) GGA+U, c) GGA+U+SO.....	72
Figure III-16: Variation de a) relative volume, b) capacité thermique C_v , c) température de Debye, d) capacité calorifique CP pour le composé U_3ZrSb_5	77
Figure III-17: Variation de a) relative volume, b) capacité thermique C_v , c) température de Debye, d) capacité calorifique CP pour le composé U_3NbSb_5	79
Figure III-18 : Variation de a) relative volume, b) capacité thermique C_v , c) température de Debye, d) capacité calorifique CP pour le composé U_3HfSb_5	80

Liste des Tableaux

Tableau III-1: Nombres d'ondes planes (PW), nombres des fonctions de base ($R_{MT} * K_{max}$), nombre de point k et rayons muffin-tin (R_{MT}) utilisés pour U_3XSb_5 ($X= Zr, Nb$ et Hf).. (1u.a =0.529177 Å et $Ry =13.605814eV$).....	51
Tableau III-2 : Le volume d'équilibre de la cellule unitaire (V_0), les constantes de réseau a, c et c/a, le module de compressibilité, la dérivée première en fonction de la pression et les paramètres internes optimisés (x_U et x_{SbI}).....	54
Tableau III-3: Moment magnétique total, moment magnétique en interstitielle et le moment magnétique des atomes U, Zr, Sb (1) et Sb (2).....	74

Les calculs des structures électroniques effectués par les physiciens du solide ont d'abord constitué un outil très efficace de compréhension des relations existant entre structures cristallographiques et propriétés physico-chimiques.

La théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT » et les méthodes qui en découlent sont maintenant devenues incontournables pour l'étude des propriétés des matériaux. Les progrès considérables des dix dernières années, à fois dans le domaine de la théorie, des implémentations de cette théorie et des outils et méthodes informatiques, font que la modélisation des composés réels (à structures éventuellement complexes) devient parfaitement envisageable avec des moyens et dans des délais qui restent « raisonnables ».

Cette thèse rassemble un ensemble des travaux effectués par le biais de tels calculs des structures électroniques, magnétiques et thermodynamiques sur les composés à base d'Uranium U_3XSb_5 ($X= Zr, Nb$ et Hf). D'un point de vue global, pour chacun des composés, le présent travail vise à coupler les propriétés structurales aux propriétés magnétiques que nous avons pu obtenir grâce aux approches basées sur la DFT.

Les composés ternaires intermétalliques à base d'Uranium U_3XSb_5 ($X=$ métal de transition) ont pris l'attention croissante au cours de ces dernières années en ce qui concerne leur structure chimique intéressante, propriétés électriques, liaison (métallique et covalente) et en raison de leur utilisation possible en tant que nouveaux matériaux magnétiques.

La plupart de ces composés intermétalliques se caractérisent sur la base de la diffraction des rayons X et selon ces mesures il a été constaté qu'ils cristallisent dans la structure hexagonale anti-type Hf_5Sn_3Cu [1-5], avec le groupe d'espace $P63/mcm(N.193)$. Cette structure a un caractère unidimensionnel, elle est constituée des chaînes octaédriques MSb_6 à face partagée et des atomes de Sb alignés le long de la direction de c et séparés par des atomes d'Uranium. L'atome d'Uranium est situé dans les sites 6g (x_U de Wyckoff, 0, 1/4) et les atomes en métal de transition à 2b (0, 0, 0), alors que les atomes d'antimoine occupent la position 6g (x_{Sb} de deux Wyckoff, 0, 1/4) et 4d (1/3, 2/3, 0) respectivement, où le x_U et le x_{Sb} sont les paramètres de structure interne décrivant les positions des atomes d'Uranium et de Sb le long de l'axe x .

Tout d'abord, Les composés U_3MSb_5 où ($M = Ti, V, Cr$ et Mn) ont été synthétisés et caractérisés par M. Brylak et al [1, 2]. Plus tard, A.V. Tkachuk et al [4] ont rapporté des résultats expérimentaux sur la structure et les propriétés magnétiques d'une nouvelle série d'antimoniure d'Uranium ternaire U_3MSb_5 ($M = Zr, Hf$ et Nb). Ils soulignent que ces composés ont un ordre ferromagnétique à température de Curie $T_C = 135, 141$ et $107K$ pour U_3ZrSb_5, U_3HfSb_5 et U_3NbSb_5 respectivement. L'ordre ferromagnétique dans cette famille de composés résulte de l'hybridation des États " $5f$ " de l'Uranium avec des électrons de conduction, les composés U_3ScSb_5 et U_3TiSb_5 ont été explorés par Arthur Mar et al [5]. Ils ont constaté que l'ordre ferromagnétique se développe à $T_C = 130 K$ pour U_3ScSb_5 et à $160 K$ pour U_3TiSb_5 avec les moments ordonnés alignés le long de la direction $[1 2 0]$, soutenant la même remarque que dans Réf [4] à propos de l'importance des électrons de conduction dans la médiation de l'interaction d'échange magnétique. En raison de l'hybridation considérable des états $5f$ en Uranium avec les états de valence des atomes voisins dans le réseau cristallin, et par conséquent les électrons $5f$ sont simultanément impliqués dans la liaison chimique et le magnétisme, une pleine compréhension des aspects fondamentaux des propriétés de tels systèmes $5f$ est tout à fait souhaitable.

De manière générale, l'utilisation de la DFT pour ce travail s'effectue d'abord aux travaux d'optimisations des structures et de calculs d'énergie totale, réalisés dans le but de connaître la stabilité d'une phase et de confronter le résultat du calcul à l'expérience. L'intérêt principal de l'étude réside ensuite dans l'analyse des densités d'états, des dispersions de bandes et des populations électroniques, afin de permettre une interprétation physique des propriétés, qui constitue un premier pas vers une meilleure amélioration.

Dans un premier temps, une étude bibliographique succincte sur les propriétés magnétiques des matériaux (*cf. Chapitre I*). De façon à permettre une bonne compréhension des différentes méthodes des calculs des structures électroniques utilisées, nous avons rassemblés dans la deuxième partie les concepts spécifiques à la théorie de la fonctionnelle de la densité, ainsi que les principales caractéristiques des méthodes qu'y sont liées (*cf. Chapitre II*). La troisième partie est une application directe de la DFT aux matériaux à base d'Uranium dans les états paramagnétiques et ferromagnétiques (*cf. Chapitre III*).

Les objectifs de ce travail seront bien vérifier que les calculs des structures électroniques, magnétiques et thermodynamique permettent de reproduire de manière satisfaisante les grandes tendances qui sont observées expérimentalement.

Enfin, une conclusion générale sur l'ensemble des calculs de premiers principes, lorsqu'ils sont comparés aux résultats expérimentaux qui apporté à la connaissance des divers matériaux étudiés.

Références

- [1] M. Brylak, W. Jeitschko, Z. Kristallogr, Suppl. 5(1992) 34.
- [2] M. Brylak, W. Jeitschko, Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 49 (1994) 747.
- [3] A.V. Tkachuk, S.J. Crerar, X. Wu, C.P.T. Muirhead, L. Deakin, A. Mar, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 848 (2005) FF2.6.1.
- [4] A.V. Tkachuk, C.P.T. Muirhead, A. Mar, J. Alloys Comp. 418 (2006) 39.
- [5] A. Mar, O. Tougait, M. Potel, H. Noël, E.B. Lopes, Chem. Mater. 18(2006) 4533.

Les propriétés magnétiques des matériaux

I.1. Magnétisme des atomes et des ions	4
I.1.2. Moment magnétique orbital m_l d'un électron	4
I.1.3. Moment magnétique de spin m_s d'un électron	6
I.1.4. Moment magnétique total m_j d'un électron	6
I.1.5. Magnétisme d'un atome ou d'un ion	7
I.1.5.1. Règle de Hund	7
I.1.5.2. Moments magnétiques atomiques	8
I.2. Approche classique du magnétisme	8
I.2.1. Le diamagnétisme	10
I.2.2. Le paramagnétisme	11
I.2.3. Le ferromagnétisme	12
I.2.4. Ferrimagnétisme et Antiferromagnétisme	13
I.2.4.1. Le ferrimagnétisme	13
I.2.4.2. L'Antiferromagnétisme	13
I.3. Approche quantique du magnétisme	14
I.3.1. Les interactions de Zeeman et d'échange	14
I.3.2. Les interactions dipolaires	15
I.4. Les effets magnétorésistifs	16
I.4.1. La magnétorésistance géante (GMR)	16
I.4.2. La magnétorésistance tunnel (TMR)	17
I.5. Référence bibliographiques	18

Nous regroupons dans ce chapitre, diverses notions de physique qui seront utiles pour mener à bien les études qui vont suivre. Des aspects de magnétisme classique (paramagnétique, ferromagnétique, antiferromagnétique et ferrimagnétique) se mêleront avec des notions de la mécanique quantique (interaction d'Heisenberg, interaction de Zeeman, interaction dipolaires).

L'électronique classique, qui a envahi notre quotidien, est basée sur le contrôle de courants de charge, électrons de charge négative et trous de charge positive. Les composants, des plus simples (amplificateurs, filtres, ...) aux plus complexes (mémoires, microprocesseurs), sont réalisés avec des matériaux semi-conducteurs, majoritairement du silicium. Les phénomènes physiques à l'origine des fonctionnalités obtenues mettent en jeu des processus complexes d'injection et de recombinaison des porteurs (électrons et trous) dans le matériau semi-conducteur, dont les caractéristiques varient localement par dopage ou par la réalisation d'hétéro-structures en multicouches. Or, d'après le théorème d'Ampère, les électrons, charges électriques en mouvement de rotation sur eux-mêmes, possèdent également un moment magnétique propre appelé moment de spin ou spin, quantifié selon deux valeurs opposées $+1/2$ (up, vers le haut) et $-1/2$ (down, vers le bas). Dans les métaux usuels (cuivre, aluminium, ...), ce moment de spin ne joue aucun rôle. Dans les matériaux magnétiques, par contre, le spin des électrons peut être utilisé en plus de la charge électrique comme facteur discriminant des porteurs électriques [1-14].

I.1. Magnétisme des atomes et des ions

I.1.2. Moment magnétique orbital m_l d'un électron

Le magnétisme de la matière ne peut fondamentalement être expliqué sans recourir à la théorie quantique. Dans la présentation qui suit, nous ferons cependant appel à celle-ci le moins possible, dans une description semi-classique qui a le mérite de permettre une visualisation élémentaire des phénomènes physiques.

Montrons tout d'abord qu'une particule de charge q et de masse m , en mouvement orbital autour d'une centre \mathbf{O} , se comporte comme un moment magnétique que nous noterons m_l , proportionnel au moment cinétique de la particule Fig (I.1). Nous noterons ce moment cinétique $h\ell$, de manière que le vecteur ℓ soit sans dimensions. Si la particule effectue un mouvement circulaire à la vitesse v , le moment cinétique a pour module [15]:

$$\hbar \ell = mvr \quad (\text{I.1})$$

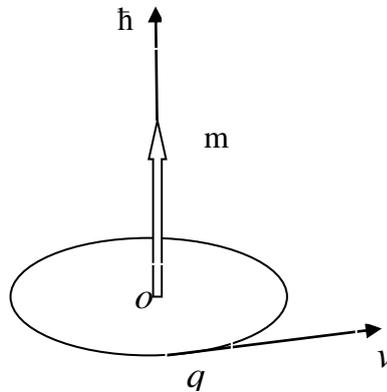


Figure (I.1) : Moment magnétique orbital m_ℓ .

Si r est le rayon du cercle. Par ailleurs, ce système est équivalent à une boucle de courant de moment magnétique:

$$m_\ell = \pi r^2 I \quad (\text{I.2})$$

Où $I = qv / 2\pi r$ est le courant dans la boucle, puisque $v / 2\pi r$ est le nombre des rotations par seconde. Il en résulte que m_ℓ est proportionnel à ℓ :

$$m_\ell = \frac{\hbar q}{2m} \ell \quad (\text{I.3})$$

Ce résultat reste vrai en théorie quantique: à tout mouvement orbital d'une particule chargée est associé un moment magnétique. Quelques remarques peuvent être faites:

- Si la charge q est positive, m_ℓ et ℓ sont parallèle; par contre, pour des électrons, m_ℓ et ℓ sont antiparallèles.
- Pour des électrons, on définit le magnéton de Bohr:

$$\mu_B = \frac{|q|\hbar}{2m} = 0,927 \cdot 10^{-23} \text{ Am}^2 \quad (\text{I.4})$$

qui est l'unité commode de mesure des moments magnétiques atomiques, de sorte que:

$$m_\ell = -\mu_B \ell \quad (\text{I.5})$$

- Quand on effectue une mesure de la composante z de ℓ , on obtient des valeurs entières: $\ell_z = 0$ (état 's'), $\ell_z = 1, 0$ ou -1 (état 'p'), $\ell_z = 2, 1, 0, -1, -2$ (état 'd'), etc.

- les protons interviennent également dans le magnétisme orbital, par leur mouvement dans le noyau. Cependant, la valeur du magnéton de Bohr nucléaire, qui fait intervenir la masse du nucléon, est environ deux mille fois plus faible que celle du magnéton de Bohr électronique.

Dans tout ce qui suit, nous n'étudierons donc que le magnétisme électronique, à l'exclusion du magnétisme nucléaire.

I.1.3. Moment magnétique de spin m_s d'un électron

L'électron possède également un moment cinétique intrinsèque $\hbar s$, que l'on appelle spin. A ce moment cinétique est également associé le moment magnétique de spin m_s , qui lui est proportionnel, le coefficient de proportionnalité étant $-2\mu_B$ au lieu de $-\mu_B$:

$$m_s = -2\mu_B s \quad (\text{I.6})$$

Quand on effectue une mesure de la composante s_z de s , on obtient pour un électron les valeurs expérimentales $s_z = +\frac{1}{2}$ ou $s_z = -\frac{1}{2}$. Le moment magnétique de spin de l'électron ne peut donc avoir que les composantes $-\mu_B$ ou $+\mu_B$ le long de l'axe O_z .

I.1.4. Moment magnétique total m_j d'un électron

Un électron en mouvement orbital autour d'un noyau possède un moment cinétique orbitale $\hbar\ell$ et un moment cinétique de spin $\hbar s$, donc un moment cinétique total:

$$\hbar J = \hbar\ell + \hbar s \quad (\text{I.7})$$

A ce moment cinétique total est associé un moment magnétique m_j . On a coutume d'écrire:

$$m_j = -g \mu_B J \quad (\text{I.8})$$

où g , appelé facteur de Landé, est égale à 1 pour un pur mouvement orbital, et 2 lorsque $\ell = 0$.

Plus généralement, on montre que:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + s(s+1) - \ell(\ell+1)}{2J(J+1)} \quad (\text{I.9})$$

ce qui permet de déterminer m_j lorsque J est connu.

Ces résultats restant valables pour un système d'électrons dont le moment cinétique total est $\hbar J$ et le moment magnétique est m_j .

I.1.5. Magnétisme d'un atome ou d'un ion

I.1.5.1. Règle de Hund

Le moment magnétique d'un atome résulte de la combinaison des moments magnétiques des électrons qui les composent. Les couches complètes d'un atome ne contribuent pas à son moment magnétique: par exemple, une couche complète de type d contient dix électrons dont les valeurs de ℓ_z sont -2, -1, 0, 1, 2 et dont les valeurs de s_z sont -1/2 et +1/2. Les moments magnétiques électroniques se composent donc mutuellement. Seuls les électrons des couches partiellement remplies interviennent donc dans les moments magnétiques est décrit par les Règles de Hund. Considérons un atome dont toutes les couches électroniques sont pleines, à l'exception de la dernière couche, caractérisée par le nombre quantique orbital ℓ . Cette couche est constituée de $2\ell + 1$ états orbitaux puisque ℓ_z peut varier de $-\ell$ à $+\ell$. Dans chacun de ces états, on peut placer deux électrons de spin +1/2 ou -1/2. La couche considérée offre donc $2(2\ell + 1)$ états aux n électrons qu'elle contient, et il existe un très grand nombre de possibilités de placer ces n électrons dans les $2(2\ell + 1)$ états disponibles. Les règles de Hund, fondées sur des calculs que nous ne justifierons pas, déterminent parmi ces possibilités celle qui a le minimum d'énergie;

- Première règle de Hund. Parmi les configurations possibles, celles qui ont l'énergie la plus faible sont celles qui ont le spin total S le plus élevé possible, tout en respectant le principe de Pauli qui interdit à deux électrons de même spin de se placer dans le même état orbital.
- Deuxième règle de Hund. Les états de plus faible énergie sont ceux pour lesquels le moment orbital total ℓ est maximal.
- Troisième règle de Hund. Les règles précédentes ne donnent que la valeur optimale de ℓ et S , mais ne précisent pas l'orientation relative des vecteurs ℓ et S , ce qui laisse encore une grande liberté de choix parmi les $(2\ell + 1)(2S + 1)$ états restants. En fait, ℓ et S sont couplés par ce que l'on appelle le couplage spin-orbite et les calculs montrent que ℓ et S s'orientent soit parallèlement, soit antiparallèlement, selon le remplissage de la couche, le moment cinétique total étant alors $J = \ell + s$ ou $J = \ell - s$. Plus précisément:

$$\begin{aligned}
 J &= |\ell - s| & \text{si } n \leq 2\ell + 1 \\
 J &= \ell + s & \text{si } n \geq 2\ell + 1
 \end{aligned}
 \tag{I.10}$$

I.1.5.2. Moments magnétiques atomiques

Les règles de Hund nous donnant la valeur de J , (I.8) fournit le moment magnétique m_j . Ce moment individuel peut être mesuré en déterminant l'aimantation à saturation M_z d'un système de N atomes ou ions de moment magnétique m_j .

On obtient ainsi:

$$M_z = +N g \mu_B J \tag{I.11}$$

lorsque tous les moments magnétiques sont alignés avec le champ appliqué.

Une autre méthode consiste à mesurer la susceptibilité magnétique, qui fournit alors une valeur du module de m_j , égal à :

$$m_j^{\text{eff}} = p^{\text{eff}} \mu_B \tag{I.12}$$

avec

$$p^{\text{eff}} = g \sqrt{J(J+1)}$$

Une mesure de susceptibilité magnétique permet donc d'obtenir p^{eff} , nombre effectif de magnétons de Bohr portés par l'atome ou l'ion. (I.12) décrit très bien le moment effectif des terres rares.

I.2. Approche classique du magnétisme

Tout d'abord, il est nécessaire de présenter les différentes relations décrivant un matériau magnétique soumis à un champ magnétique externe H . L'induction magnétique B à l'intérieur du matériau est liée au champ magnétique H , à l'aimantation M et à la densité de d'aimantation J de la façon suivante [16] :

$$B = \mu_0 (H + M) = \mu_0 \cdot (H + J) \tag{I.13}$$

où μ_0 représente la perméabilité magnétique du vide ($4\pi 10^{-7} \text{ V.s.A}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$).

Les grandeurs J et M représentent, en fait, la densité volumique de moments magnétiques dans la matière. De plus, par définition, un milieu magnétique placé dans un champ magnétique acquiert un vecteur aimantation M tel que :

$$M = \chi \cdot H \tag{I.14}$$

Où χ est la susceptibilité magnétique du milieu. Nous pouvons aussi exprimer la perméabilité magnétique relative du matériau à partir de cette susceptibilité :

$$\mu_r = 1 + \chi \tag{II.15}$$

A partir des valeurs de ce paramètre χ , il est possible de définir les grands groupes de matériaux magnétiques :

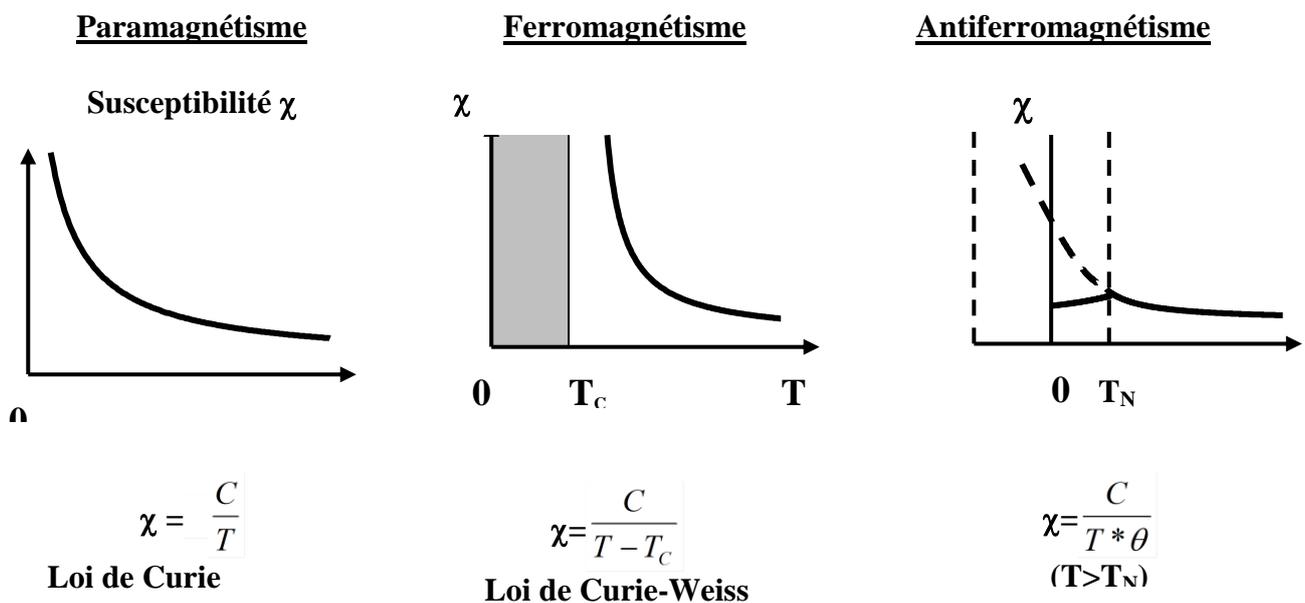


Figure (I.2): Différentes réponses de la susceptibilité magnétique.

I. Diamagnétiques : $\chi < 0$, de l'ordre de 10^{-6} .

II .Paramagnétiques : $\chi > 0$, très dispersé et inférieur à 10^{-3} .

III. Ferromagnétiques : existence d'une aimantation spontanée très grande, χ est très grand et varie avec H.

Il est important de noter que les corps ferromagnétiques deviennent paramagnétiques au-delà d'une certaine température dite température de Curie. Nous allons maintenant présenter de façon plus approfondie ces différents types de matériaux.

I.2.1. Le diamagnétisme

Le diamagnétisme caractérise en général des substances qui ne comportent que des atomes non magnétiques. Il se définit comme étant une réaction de la matière aux variations du champ magnétique extérieur. Il s'agit en fait du résultat de l'application de la loi de Lenz à l'édifice atomique en considérant les orbites électroniques comme des circuits dont la résistance serait nulle. L'application d'un champ crée donc un moment permanent dont le champ s'oppose au champ appliqué (fig I.3).



Figure (I.3): Arrangement des moments magnétiques dans un corps diamagnétique.

Le calcul de cet effet est basé sur l'utilisation du théorème de Larmor qui peut s'énoncer de la façon suivante : le mouvement des électrons d'un atome dans un champ magnétique est, si on ne considère que le premier terme de la perturbation apportée par le champ, le même qu'en l'absence de champ, avec, en plus, une précession angulaire ω telle que [15,16] :

$$\omega = \gamma_L H = \frac{\mu_0 e}{2m} H \quad (\text{I.16})$$

La valeur de γ_L correspond à 17 kilocycles par ampère par mètre.

Le sens de rotation par rapport à H se fait dans le sens positif. Le théorème de Larmor a été démontré dans le cas d'un ion en se basant sur le théorème du moment cinétique.

Il est aussi nécessaire de donner ici l'expression de la susceptibilité diamagnétique :

$$\chi_d = \frac{1}{\mu_0} \frac{M}{H} = -\mu_0 \frac{N.Z.e^2}{6m} \langle r^2 \rangle \quad (\text{I.17})$$

Il s'agit de l'expression de Langevin corrigée par Pauli. Z représente le numéro

atomique, $\langle r^2 \rangle$ est la valeur moyenne du carré de la distance des électrons au noyau et enfin N est le nombre d'atomes par unité de volume. Nous constatons bien que χ_d est négatif. Cela vient du signe du courant dû au sens de rotation des électrons.

Ce type de magnétisme existe aussi dans les substances possédant des atomes magnétiques (cas des substances ferromagnétiques) mais, il est si faible qu'il est alors totalement masqué par la contribution des atomes magnétiques.

I.2.2. Le paramagnétisme

Le paramagnétisme est un processus d'aimantation par passage d'un état désordonné à un état ordonné. Considérons un milieu contenant N atomes par unité de volume (fig.I.4), chaque atome ayant un moment magnétique μ . Si aucun champ directeur ne vient aligner les moments ceux-ci seront dirigés au hasard (direction de facile aimantation) et leur résultante sera nulle. Par contre, si un champ magnétique est appliqué dans le milieu, il va tendre à orienter les moments parallèlement à lui-même. Cette orientation est contrebalancée par l'agitation thermique qui disperse l'orientation des moments. Le moment résultant des N atomes est donc fonction du rapport H/T du champ à la température absolue T .

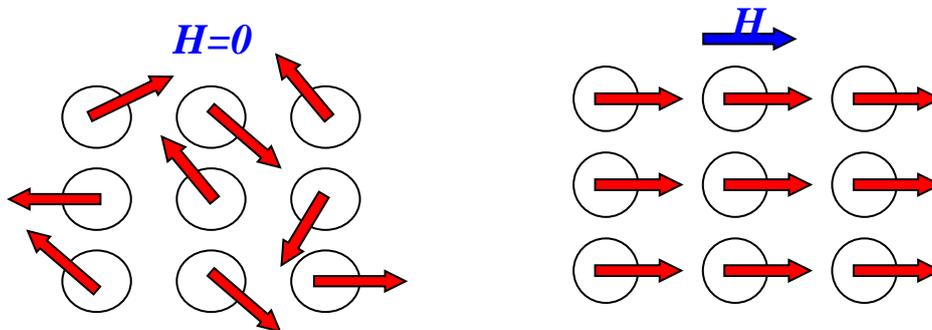


Figure (I.4): Arrangement des moments magnétiques dans un corps paramagnétique.

La susceptibilité magnétique des substances paramagnétiques a été calculée

respectivement par Langevin et Brillouin. L'expression qu'ils ont obtenue est la suivante :

$$\chi_p = \frac{\mu_0 N \mu^2}{3KT} = \frac{C}{T} \quad (\text{II. 18})$$

Où μ est le module du moment magnétique de l'atome et k la constante de Boltzmann ($k=1.38*10^{-23} \text{ J/K}$).

Dans cette expression C représente la constante de Curie. De plus, la relation (I.18) n'est valable que si $\mu H \ll kT$ [15,16].

I.2.3. Le ferromagnétisme

Dans une substance ferromagnétique les moments magnétiques d'atomes voisins sont parallèles entre eux (fig.I.5).

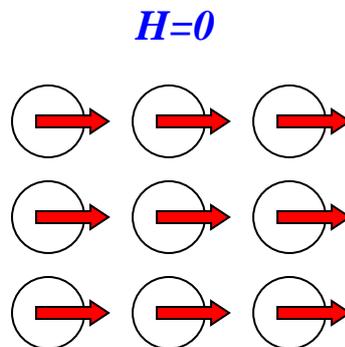


Figure (I.5): Arrangement des moments magnétiques dans un corps ferromagnétique.

Cet alignement des moments est dû au fait qu'il existe une interaction interne appelée champ d'échange ou champ moléculaire. Ce champ d'échange peut être considéré comme l'équivalent d'une induction magnétique (B_E). Son intensité peut atteindre 10^3 Tesla.

Dans l'approximation du champ moyen, chaque atome magnétique est donc soumis à un champ proportionnel à l'aimantation.

$$\vec{B}_E = \lambda . M \quad (\text{I. 19})$$

Où λ est une constante indépendante de la température et où l'aimantation M est, par définition, le moment magnétique par unité de volume. Donc, d'après (I.19) chaque spin subit l'aimantation moyenne due à tous les autres. En fait, il ne peut subir que l'influence de ses proches voisins.

I.2.4. Ferrimagnétisme et Antiferromagnétisme

I.2.4.1. Le ferrimagnétisme

Par définition, un matériau ferrimagnétique est un matériau qui possède deux sous-réseaux qui n'ont pas la même aimantation (fig.I.6) à l'intérieur d'un domaine. Les moments de spins des atomes de deux sous réseaux adjacents sont opposés. Le moment résultant peut donc être positif, négatif ou nul par contre, un matériau antiferromagnétique est un matériau.

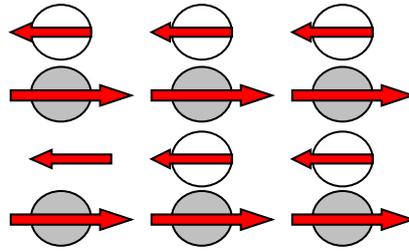


Figure (I.6) : Réseau de spin d'un matériau ferrimagnétique.

Le parallélisme ou l'anti-parallélisme des moments de spin est déterminé par la condition d'énergie d'échange minimale compte tenu de la valeur de l'intégrale d'échange. Tout ce qui a été exposé précédemment sur le ferromagnétisme reste valable pour l'étude des matériaux ferrimagnétiques [15, 17, 18].

I.2.4.2. L'Antiferromagnétisme

L'antiferromagnétisme est une propriété de certains milieux magnétiques. Les électrons responsables du magnétisme ne participent pas à la conduction électronique. Il est également possible d'observer un état analogue à l'antiferromagnétisme avec des électrons itinérants.

Dans un milieu antiferromagnétique, les interactions d'échange entre les spins électroniques localisés tendent à aligner les spins plus proches voisins dans la même direction mais avec des orientations opposées (fig: I.7). De nombreux oxydes et halogénures de métaux de transition sont antiferromagnétiques.

Il existe également des solides organiques qui sont antiferromagnétiques. Contrairement au cas du ferromagnétisme, l'état fondamental d'un système

antiferromagnétique dépend de sa dimensionnalité, du spin total des moments magnétiques électroniques, et de l'existence de frustration géométrique [19].

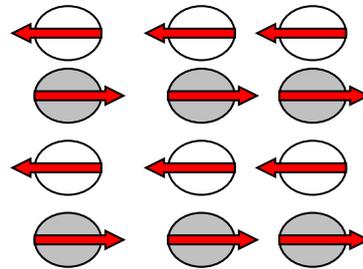


Figure (I.7) : Réseau de spin d'un matériau antiferromagnétisme.

I.3. Approche quantique du magnétisme

Dans un solide, les interactions entre électrons sont souvent importantes et d'une extraordinaire complexité. Heureusement, par l'intermédiaire du principe de Pauli, la mécanique quantique restreint tellement les fonctions d'ondes possibles d'un système d'électrons, qu'on peut dans la plupart des solides isolants ramener ce problème d'interaction électronique à un problème de spins couplés. Dans la partie précédente, nous avons traité le magnétisme de façon classique macroscopique. L'intérêt porté au magnétisme a nécessité de comprendre plus précisément comment et par quels mécanismes les différents sites magnétiques peuvent interagir. Les propriétés magnétiques de ces systèmes sont décrites par l'hamiltonien de spin. Celui-ci doit prendre en compte les interactions d'échange magnétique (Heizemberg) entre les spins ainsi que l'interaction de ces spins avec le champ magnétique appliqué (effet Zeeman) [20-21].

I.3.1. Les interactions de Zeeman et d'échange

Dans un métal, ce sont les électrons de conduction qui sont responsables des interactions d'échange ; cependant, les cas des métaux 3d et 4f sont différents : dans les métaux de transition, les électrons 3d sont à l'origine à la fois du moment magnétique et des interactions d'échange, alors que dans les terres rares le moment magnétique est celui des électrons 4f et l'interaction d'échange est due aux électrons de conduction (s, p et d).

Le terme "interaction d'échange" regroupe un grand nombre de mécanismes différents selon qu'il s'agit d'isolants ou de métaux et selon les ions magnétiques considérés (terres rares ou métaux de transition). Ce sont les mécanismes microscopiques qui déterminent le signe, l'ordre de grandeur et la portée des interactions.

Pour un système isotrope, un Hamiltonien de spin s doit être introduit pour une interprétation correcte des propriétés magnétiques. Cet Hamiltonien \hat{H} se décrit donc :

$$\hat{H} = \hat{H}_{Zee} + \hat{H}_{ech} \quad (\text{I. 20})$$

L'Hamiltonien Zeeman se développe selon

$$\hat{H}_{Zee} = \beta g \hat{S} \vec{H} \quad (\text{I. 21})$$

Où β est le magnéton de bohr et g le rapport de gyromagnétique de l'électron libre. \hat{S} est l'opérateur du moment de spin tel que :

$$\hat{S} = \sum_I \hat{s}_i \quad (\text{I. 22})$$

Avec \hat{s}_i le moment individuels de spin du système.

Les interactions magnétiques entre les spins ont été décrites par Heisenberg selon l'Hamiltonien d'échange

$$\hat{H}_{Ech} = -2J \hat{S}_A \hat{S}_B \quad (\text{I. 23})$$

Cet Hamiltonien rend compte des interactions qui s'établissent entre deux centres A et B de spin respectifs \hat{S}_A et \hat{S}_B . J est appelée la constante de couplage ou encore constante d'échange et a donc la dimension d'une énergie. Son signe va nous renseigner sur le type d'interaction existant entre deux spins. D'après l'écriture de cet Hamiltonien, les interactions seront ferromagnétiques si $J > 0$ et antiferromagnétiques si $J < 0$.

I.3.2. Les interactions dipolaires

Ces interactions trouvent leur origine dans l'action du champ magnétique local créée par chaque moment magnétique individuel sur les autres moments magnétiques présents dans le système envisagé. Elles dépendent de la distance R_{AB} entre les spins électroniques \hat{S}_A et \hat{S}_B , puisqu'elles varient en $1/R_{AB}^3$ mais également de leur orientation relative.

I.4. Les effets magnétorésistifs

Les composés magnétiques font l'objet d'études nombreuses et diverses étant donnée l'importance de ces composés dans le stockage des informations par lecture optique; la supraconductivité peut être liée à l'ordre de spin; magnétorésistance géante, antennes, transformateurs, moteurs, capteurs.

I.4.1. La magnétorésistance géante (GMR)

La première manifestation d'un effet caractéristique de spintronique a été la magnétorésistance géante (Giant Magneto-Resistance, ou GMR), découverte en 1988 à Orsay par l'équipe d'A. Fert [21]. Dans des structures artificielles alternant un métal magnétique et un métal non magnétique, un changement de résistance important est observé lorsque, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné. Les amplitudes observées sont d'un, voire de deux ordres de grandeurs supérieures aux valeurs usuelles observées dans des métaux simples (fig : I.3). Des structures artificielles plus complexes, appelées vannes de spin, ont ensuite été développées à IBM-Almaden pour augmenter la sensibilité de l'élément magnétorésistif, afin de pouvoir l'utiliser dans les disques durs d'ordinateurs. Dans la géométrie usuelle où le courant électrique circule parallèlement au plan des couches, la magnétorésistance géante est directement lié au phénomène de diffusion dépendant du spin. Cependant, dans le cas particulier où le courant circule perpendiculairement au plan des couches, l'effet d'accumulation de spin devient également important.

La magnétorésistance géante est un outil de choix pour détecter des champs magnétiques de très faible amplitude. L'application principale développée dans les années 90

concerne les têtes de lecture pour disques durs d'ordinateurs. Un petit élément magnétorésistif détecte la variation de champ magnétique généré par les transitions entre bits de données dans un support d'information (e.g. disque dur, floppy, bande, ...) et transcrit l'information sous la forme de pulses électriques images du changement de résistance.

Aujourd'hui, la totalité de la production mondiale des têtes de lecture/écriture pour disques durs (environ 1 milliard de têtes par an) est constituée de têtes magnétorésistives de type vanes de spin. En parallèle, les applications comme capteurs de champ ultra sensibles pour l'automobile et l'aéronautique sont également en plein essor.

I.4.2. La magnétorésistance tunnel (TMR)

Un effet de magnétorésistance similaire à la magnétorésistance géante, appelé magnétorésistance tunnel, a été observé dans des jonctions tunnel métal/isolant/métal, dans lesquelles les deux électrodes métalliques sont magnétiques [22]. Un comportement similaire est observé, à savoir une variation importante de la résistance de la jonction lorsque les directions relatives des aimantations des couches ferromagnétiques varient. La forte variation de magnétorésistance à température ambiante, trois fois supérieure à la magnétorésistance géante, soit une variation relative proche de 50%, associée l'impédance élevée (de 0.1 à 100k Ω), proche de l'impédance caractéristique des composants semi-conducteurs usuels, permettent d'envisager utiliser ces structures comme cellules de stockage dans des mémoires non volatiles à accès aléatoire.

Dans ces mémoires, appelées MRAM (Magnetic Random Access Memories), l'information n'est plus stockée sous la forme d'une charge dans une capacité, comme c'est le cas des mémoires semi-conductrices de type DRAM ou Flash, mais sous la forme d'une direction d'aimantation dans la jonction tunnel magnétique. La nature intrinsèquement stable du magnétisme permet d'envisager la réalisation de mémoires qui combindraient la rapidité des SRAM, la densité des DRAM et le caractère non volatile des Flash. Des prototypes fonctionnels de MRAM ont déjà démontré la validité de l'approche et la plupart des grands groupes industriels du domaine de la microélectronique projettent la mise sur le marché rapide de composants fonctionnels.

Références bibliographiques

- [1] H. Ohno, Science **281** (1998)951.
- [2] A. T. Filip, P. Leclair, C. J. P. Smits, J. T. Kohlhepp, H. J. M. Swagten, B. Koopmans and W. J. M. De Jonge, Appl. Phys. Lett **81** (2002)1815.
- [3] P. Leclair, J. K. Ha, H. J. M. Swagten, J. T. Kohlhepp, C. H. Van De Vin and W. J. M. De Jonge, Appl. Phys. Lett **80** (2002)625.
- [4] D. Ferrand, J. Cibert, A.Wasiela, C. Bourgoignon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszynski, S. K. T. Dietl, B. Barbara and D. Dufeu, Phys. Rev. B **63** (2001)085201.
- [5] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y. M. D'Aubigné and S. Tatarenko, Phys. Rev. Lett **79** (1997)511.
- [6] S. Cho, S. Choi, S. C. Hong, Y. Kim, J. B. Ketterson, B.-J. Kim, Y. C. Kim and J.-H. Jung, Phys.Rev. B **66** (2002)033303.
- [7] Y. D. Park, A. T. Hanbicki, S. C. Erwin, C. S. Hellberg, J. M. Sullivan, J. E. Mattson, T. Ambrose, A. Wilson, G. Spanos and B. T. Jonker, Science. **295** (2002) 651.
- [8] Y. D. Park, A. Wilson, A. T. Hanbicki, J. E. Mattson, T. Ambrose, G. Spanos and B. T. Jonker, Appl. Phys. Lett **78** (2001)2739.
- [9] S. Choi, S. C. Hong, S. Cho, Y. Kim, J. B. Ketterson, C.-U. Jung, K. Rhie , B.-J. Kim and Y. C. Kim, Appl. Phys. Lett **81** (2002) 3606.
- [10] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. G. Wilson, J. M. Zavada and Y. D. Park, J. Vac. Sci. Technol. A **20** (2002)579.
- [11] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang and L. Esaki, Phys. Rev.
- [12] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar and L. L. Chang, Phys. Rev. Lett **68** (1992)2664.
- [13] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye, Appl. Phys. Lett.**69**, (1996) 363.
- [14] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert and D. Ferrand , Science **287** (2000) 1019. "Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic semiconductors".
- [15] Mautrice Gerl et Jean-Paul Issi. Physique des matériaux (TM volume 8).Presses Polytechniques et Universitaires RomandesCH 1015 Lausanne ; première édition, 1997.

[16] Stéphane MALLEGOL. 'Caractérisation et application de matériaux composites nanostructures a la réalisation de dispositifs hyperfréquences non réciproques' Thèse de doctorat STIC, 2003.

[17] Marc VERITE. 'Etude de dépôts de ferrite pour dispositifs intégrés micro-ondes non réciproques' Thèse de Doctorat IRCOM, 2002.

[18] Matthieu VALETAS. Couches minces magnétiques pour applications hyperfréquences : étude des Samarium Cobalt et des Néodyme-Fer-Bore par pulvérisation radiofréquence magnétron, Thèse de doctorat, université de LIMOGES, 2003.

[19] Le Bas J. (1967), Les propriétés Magnétiques des Couches Minces Ferromagnétiques, Publication de l'Université de Rouen, 54 pages.

[20] T. Dietl, H. Ohno and F. Matsukura, Phys. Rev. B **63** (2001) 195205.

[21] Fert, Baibich

[22] M. Jullière, Phys. Lett. A 54, 225 (1975).

Le Cadre théorique

II.1. L'approche de Hartree	20
II.1.1. Formulation du potentiel effectif	21
II.1.2. L'équation d'onde dans l'approche de Hartree	22
II.2. Approximation de Hartree-Fock	22
II.2.1. Le principe d'exclusion de Pauli et l'échange	22
II.2.2. Problème de la corrélation, trou de Coulomb	24
II.3. Les débuts de la DFT	25
II.3.1. L'approche de Thomas-Fermi	25
II.3.2. La méthode X_α	26
II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité	27
II.4.1. Note sur les équations de Kohn-Sham	31
II.4.2. Formulation de l'échange-corrélation	32
II.5. Les fonctionnelles de la DFT	34
II.5.1. L'approche locale de la densité	34
II.5.2. L'introduction du spin (LSDA)	35
II.5.3. Améliorations sur l'approximation locale	36
II.5.3.1. Introduction d'un gradient (GGA)	36
II.5.3.2. L'approximation LSDA + U	36
II.5.4. Le cycle auto-cohérent	37
II.6. Méthode de calcul	39
II.6.1. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	39
II.6.1.2. La méthode APW	39
II.6.1.2. Principe de la méthode FP-LAPW	42
II.6.1.3. La méthode LAPW+LO	43
II.6.1.4. La méthode APW+lo	44
II.6.1.5. Traitement des effets de couplage spin-orbite (SOC)	45
II.7. Le code WIEN 2K	46
II.7.1. Définition des programmes	46
II.8. Références bibliographiques	49

Une description complète d'un système quantique à N électrons requiert le calcul de la fonction d'onde correspondante : $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ (le spin est omis ici pour raison de simplicité). En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, $H\Psi = E\Psi$; mais en pratique le potentiel subi par chaque électron est imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'une équation de Schrödinger avec $\sim 10^{23}$ équations différentielles simultanées. En général, il n'est pas possible de résoudre cette équation et le recours à des approximations s'impose. Dans la suite du chapitre nous nous efforcerons de suivre avec le lecteur l'acheminement des différentes approches conduisant à la formulation et la mise en oeuvre de la théorie de la fonctionnelle densité - électronique (DFT).

II.1. L'approche de Hartree

Partant du constat -presque trivial- qu'un atome avec un cortège électronique pouvant atteindre une centaine d'électrons est un système complexe à étudier, et sachant que l'on sait traiter le cas d'un atome avec un seul électron (l'atome d'hydrogène), il devient presque intuitif de chercher une méthode permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur la base du cas mono-électronique : H_{11} . Une des premières tentatives fut celle de Hartree qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques. Dans l'approximation de Born Oppenheimer découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, on écrit :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2), \dots, \psi_N(r_N) \quad (\text{II.1})$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques s'écrivent :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(r) + V(r)\psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II.2})$$

Dans (II.2) le premier terme correspond à l'énergie cinétique et $V(r)$ est le potentiel que subit l'électron. Le choix de ce potentiel est tel que l'équation (II.2) a une solution. Celle-ci est basée sur le principe variationnel. Mais revenons pour l'instant sur la définition du potentiel.

II.1.1. Formulation du potentiel effectif

Dans (II.2) le choix du potentiel $V(r)$ doit tenir compte de l'interaction électron-noyau :

$$V_N(r) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|r-R|} \quad (\text{II.3})$$

et de l'action des autres électrons. Ce dernier effet est plus délicat à prendre en compte et dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative $\rho(r')$. C'est-à-dire que l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(r)$ provenant de l'ensemble des électrons voisins. Le potentiel résultant est exprimé par le terme direct :

$$V_H(r) = -e \int d^3r' \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} \quad (\text{II.4})$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

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

Il est important de signaler que Le terme (II.3) est à un seul centre, en r , alors que (II.4) est à deux centres, en r et r' . Nous en verrons la conséquence dans les approches suivantes.

II.1.2 L'équation d'onde dans l'approche de Hartree

Avec le potentiel effectif exprimé en (II.5), l'équation de Schrödinger pour un électron indépendant i s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(r) + V_{\text{eff}}(r) \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (\text{II.6})$$

Les fonctions propres résultant de la solution permettent de calculer une nouvelle densité électronique.

$$\rho(r) = \sum_i \psi_i(r)^* \psi_i(r) \quad (\text{II.7})$$

La relation "densité -potentiel" est obtenue par l'équation de Poisson :

$$\nabla V_H(r) = -\rho(r)/\epsilon_0 \quad (\text{II.8})$$

Où $V_H(r)$ est le potentiel de Hartree au lieu de l'électron en r et $\rho(r)$ est la densité électronique. ϵ_0 est le constant diélectrique du vide. Ceci sous-tend bien le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont inter-dépendantes. Un grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

II.2. Approximation de Hartree-Fock

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit. Ainsi peut-on présenter la différence entre l'énergie du système multi-électronique réel et celle obtenue dans l'approximation de Hartree comme celle qui représente le restant des interactions électroniques. Une des interactions ainsi manquantes est l'échange. C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité

$$\psi(r_1, \dots, r_a, \dots, r_b, \dots, r_N) = -\psi(r_1, \dots, r_b, \dots, r_a, \dots, r_N) \quad (\text{II.9})$$

dans laquelle ont été interverties les positions de a et de b . $\Psi(r_1, \dots, r_b, \dots, r_a, \dots, r_N)$ est la fonction d'onde du système à N corps résultant de la combinaison linéaire de fonctions mono-électroniques. Ceci est parce que les électrons sont des Fermions (spin $1/2$), contrairement aux Bosons de spin $1/2$ et obéissent à une statistique (distribution) de Fermi-Dirac.

II.2.1 Le principe d'exclusion de Pauli et l'échange

Le principe d'exclusion de Pauli est la conséquence directe de cette antisymétrie. La conséquence essentielle en est que le mouvement des paires d'électrons de même spin est corrélé. On peut montrer l'antisymétrie de la fonction d'onde par une séparation spatiale entre les électrons de même spin.

Elle est illustrée par un espace (dont la forme reste à définir mais que nous considérons comme sphérique) entourant l'électron dans la distribution des spins parallèles qualifié de trou de Fermi. C'est une sphère de densité électronique constante équivalente à la charge d'un électron. De cet espace vide autour de l'électron une charge équivalente à $(+1/2 e)$ est exclue. Ce trou qui accompagne l'électron dans son déplacement rend donc bien compte de l'échange.

Sur le plan du bilan énergétique, ceci conduit à une réduction de l'énergie électrostatique de Coulomb d'une quantité appelée énergie d'échange E_{ech} . Elle rend compte du fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas se rapprocher indéfiniment. E_{ech} est incluse dans les calculs tels que ceux basés sur l'approximation de Hartree-Fock (HF).

L'approximation de Hartree-Fock constitue la base de presque toutes les méthodes de chimie quantique, ab initio et semi-empiriques, d'où son succès confirmé dans ce domaine depuis plusieurs décennies [1]. Tout comme dans l'approche de Hartree, la fonction d'onde d'un système à N électrons est décrite par une combinaison linéaire de fonctions mono électroniques avec en plus la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble. Ceci ne peut être obtenu avec un produit de fonctions comme celui donné dans l'équation (II.1). Une généralisation permettant d'incorporer l'antisymétrie est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater. Ce déterminant comprend des fonctions d'onde mono-électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree dans lesquelles des permutations de r_i modulées des poids ± 1 sont effectuées de manière à obéir au principe d'exclusion de Pauli (II.8). Suivant une procédure variationnelle la meilleure fonction satisfait les équations de Hartree-Fock :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(r) + V_N(r) \psi_i(r) + V_H(r) \psi_i(r) - \sum_j \int \left[\frac{d^3 r'}{|r-r'|} \psi_j^*(r') \cdot \psi_i^*(r') \right] \psi_j(r') = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II.10})$$

Les équations de Hartree-Fock (II.9) diffèrent de celles de Hartree par le terme d'échange (dernier terme avant le signe d'égalité). Avec une forme intégrale d'opérateur, il est non linéaire en ψ_i : La complexité ajoutée par la prise en compte de l'échange est considérable. Elle rend les calculs de type Hartree-Fock difficiles à mener pour des systèmes dépassant les petits ensembles de molécules.

II.2.2 Problème de la corrélation, trou de Coulomb

Nous venons de décrire l'échange par une séparation spatiale entre les 'électrons de même spin, entre spins $\uparrow\text{-}\uparrow$ ou $\downarrow\text{-}\downarrow$, illustrée par le trou de Fermi.

Avec l'approximation de Hartree-Fock rien ne s'oppose à leur présence dans la même région de l'espace, ils se déplacent comme si leurs mouvements étaient indépendants et peuvent par conséquent pénétrer le trou d'échange de Fermi. Ainsi les paires d'électrons de même spin et celles de spins opposés sont traitées d'une manière dissymétrique.

Les corrélations ne sont donc pas bien prises en compte (quoique dans des méthodes HF plus récentes les corrélations soient extrapolées à partir de calculs de dynamique moléculaire). De ce qui a été plus haut, la contribution à l'énergie totale due à la corrélation (E_{corr}) apparaît comme la différence entre l'énergie totale exacte du système électronique Exacte et celle de Hartree-Fock (calculs non relativistes).

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \quad (\text{II.11})$$

E_{HF} étant toujours supérieure à l'énergie exacte, E_{corr} est une quantité négative. Donc tout comme on a postulé un trou d'échange (de Fermi) excluant les électrons de spins parallèles (\uparrow ou \downarrow) dans une même région de l'espace, un trou de corrélation doit être ' "imaginé" pour les 'électrons de spins opposés (\uparrow , \downarrow) car les mouvements de ceux-ci sont corrélés par des interactions Coulombiennes. Intuitivement le trou de corrélation doit être plus petit que celui d'échange puisque la règle d'exclusion de Pauli est déjà obéie mais on parlera d'un même trou d'échange-corrélation dont on exclura les autres électrons de même spin ainsi que de spin opposé. Ayant exposé que l'approximation de Hartree rend compte du système sans échange ni corrélations, et en stipulant que l'on peut mettre toute l'information sur ces deux dernières quantités dans un terme que l'on qualifiera de E_{XC} (énergie d'échange et de corrélation), on peut donner l'expression de l'énergie totale E_{exacte} que l'on souhaite atteindre.

$$E_{exacte} = E_{Hartree} - E_{XC} \quad (\text{II.12})$$

En écrivant, pour l'instant, que la variable est la densité électronique ρ , qui elle-même dépend de la position r , on en arrive à l'expression de l'énergie telle qu'elle proposée dans la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) :

$$E_{\text{exacte}}[\rho(r)] = E_{\text{Hartree}}[\rho(r)] - E_{\text{XC}}[\rho(r)] \quad (\text{II.13})$$

La tâche de la DFT est donc de proposer la meilleure fonctionnelle possible pour exprimer $E_{\text{XC}}[\rho(r)]$.

I.3. Les débuts de la DFT

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [2] et Fermi [3].

L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé en leitmotive depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham [4]. Notons qu'il est attractif d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des 3 coordonnées spatiales ou à la limite de 6 coordonnées si l'on considère deux populations de spins (\uparrow et \downarrow) pour décrire les systèmes magnétiques. En revanche si l'on s'en tient à la description d'un système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons, pour N électrons celle-ci dépendrait de $3N$ variables pour un système sans spin et de $4N$ variables pour un système magnétique, tâche impraticable.

II.3.1. L'approche de Thomas-Fermi

La théorie de Thomas et Fermi est une véritable théorie de la fonctionnelle densité (DFT) en ce sens que toutes les contributions énergie électronique totale (cinétique aussi bien qu'électrostatique) sont exprimées en termes de la densité électronique. Elle consiste à subdiviser le système inhomogène en "petites boites", en volumes élémentaires d^3r , dans lesquelles les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité constante. Afin de rester dans cette limite, le potentiel effectif V_{eff} doit être une fonction de r variant lentement à l'échelle de la longueur d'onde de Fermi $1/k_F$, c'est-à-dire devant rester dans le domaine des vecteurs d'onde inférieurs à k_F .

Le potentiel est défini par l'action des noyaux ($V_{\text{ext}}(r) = -z/r$) ainsi que par l'action électrostatique des électrons en r_2 sur ceux en r_1 . S'agissant ici de deux électrons 1 et 2 :

$$V_{eff} = v_{ext}(r) + v_{ee}(r_1, r_2) \quad (II.14)$$

La complexité de la solution de Thomas-Fermi provient du terme de répulsion inter-électronique, le terme d'énergie potentielle due à V_{ext} étant quant à lui à un centre où mono-électronique -ici, noter le parallèle avec la remarque formulée dans l'approche de Hartree-:

$$E_V = \int \rho(r) v(r) d^3r \quad (II.15)$$

En effet, $V_{ee}(r_1, r_2)$ donne un terme bi-électronique :

$$v_{ee}(r_1, r_2) = \iint \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r_2 \quad (II.16)$$

difficile à calculer. Pour ce faire le remplacement de ce terme par une intégrale de Coulomb traduisant l'interaction de deux densités électroniques a été tenté par Thomas et Fermi. Cette intégrale s'écrit :

$$J_{12}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \rho(r) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \rho(r_2) d^3r_1 d^3r_2 \quad (II.17)$$

C'est un pas de plus par rapport au terme direct de Hartree [4] mais ce ne fut pas une issue satisfaisante pour la solution du problème car $J_{12}[\rho]$ ignore l'influence réciproque de la position instantanée des électrons et donc les effets d'échange-corrélation comme on l'explicitera plus loin suivant une description probabiliste .

II.3.2. La méthode $X\alpha$

Le prédécesseur aux approches modernes basées sur la DFT est sans aucun doute la méthode $X\alpha$ de Slater formulée en 1951 [5]. Elle fut développée comme une solution approchée aux équations de HF. Dans cette méthode l'énergie d'échange dans l'approche Hartree-Fock est donnée par :

$$E_{x\alpha}[\rho] = -\frac{9}{4}\alpha \left(\frac{3}{4\pi}\right) \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) d^3r \quad (\text{II.18})$$

L'énergie d'échange $E_{x\alpha}[\rho]$ est donnée ici comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ et contient un paramètre ajustable. Ce paramètre α a été optimisé empiriquement pour chaque atome [6] et sa valeur se situe entre 0,7 et 0,8 pour la plupart des atomes. Pour le gaz d'électrons homogène, sa valeur est exactement [7].

Avec la méthode $X\alpha$, Slater [5] a permis d'exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction proportionnelle à la puissance de la densité électronique $\rho(r)$. Le potentiel (dit de Kohn-Sham-Gaspàr [8]), est donné par :

$$V_x(r) = -\frac{2}{3}6\alpha \left[\frac{3}{4\pi}\rho(r)\right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.19})$$

Deux points essentiels sont soulevés par cette expression : Premièrement la simplicité de ce potentiel par rapport à la méthode de Hartree-Fock (due au fait qu'il est local). Deuxièmement, il a été démontré [8] qu'il contient une partie de corrélation d'où sa supériorité par rapport à cette méthode.

Considérant cette méthode comme une véritable pré-DFT, elle a eu le mérite de donner la possibilité de conduire des calculs sur des systèmes physiques réels (dont des métaux et alliages magnétiques) avec des temps de calculs raisonnables dans le contexte des ordinateurs des années 60 et 70. Les deux méthodes type-DFT décrites ci-dessus se basent sur l'hypothèse que l'énergie peut s'exprimer en termes de la densité électronique du système. La preuve de cette assumption ne vint qu'en 1964 avec la première formulation de la DFT avec Hohenberg et Kohn [9].

II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [10, 4]. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions et fournit une base théorique principale pour le calcul de structure de bande.

Comme on l'a exprimé plus haut, son idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système fermé, il ne sera pas question de réactions chimiques ..., formé de noyaux positionnés dans des sites fixes et d'électrons les entourant, sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. Malgré sa formulation exacte du système électronique, la DFT ne prétend pas à calculer la vérité. Elle ne fournit que l'existence d'une preuve que des résultats fiables seront obtenus si l'on sait établir les relations nécessaires entre la densité et l'énergie.

L'hamiltonien général (II.20) est écrit dans l'approximation de Born-Oppenheimer [13], en négligeant les interactions entre les coeurs d'atomes. Il est composé de trois parties relatives respectivement aux énergies cinétiques (II.21), potentielle (II.22) et d'interaction de Hartree (II.23).

$$H = T + V + U \quad (\text{II.20})$$

$$T = -\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (\text{II.21})$$

$$V = \sum_{i=1}^N v_{ext}(r_i) \quad (\text{II.22})$$

$$U = \sum_{i \neq j=1}^N v_{el-el}(r_i - r_j) \quad (\text{II.23})$$

Où

$$v_{el-el}(r_i - r_j) = \frac{1}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.24})$$

Les deux premiers termes (cinétique et potentiel) sont à un seul centre alors que le troisième terme (interaction Coulombienne) est à deux centres. Cette remarque verra son importance dans la suite du développement.

Théorème 1: L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe $V_{ext}(r)$ donné. Ce théorème peut être prouvé grâce au principe variationnel en considérant un état fondamental non dégénéré. Considérons qu'il existe un potentiel différent $V_{ext}(r)$ permettant de générer la même densité $\rho(r)$. L'hamiltonien pour le nouveau potentiel serait.

$$\begin{aligned}
H' &= T + V + V' \\
E' &= \langle \psi' | H | \psi' \rangle = \langle \psi | H' | \psi \rangle = \langle \psi | H + |V' - V| \psi \rangle \\
E' &\langle E + \int \rho(r) [v(r)v'(r)] d^3r
\end{aligned} \tag{II.25}$$

Le même argument tient pour

$$E \langle E' + \int \rho(r) [v(r)v'(r)] d^3r \tag{II.26}$$

Ceci conduit à l'impossibilité que $E + E' < E + E'$, i.e. à l'absurdité de notre hypothèse, par conséquent il existe une seule densité électronique pour l'état fondamental. D'où l'unicité dans un potentiel $v(r)$ de la fonction d'onde Ψ comme fonctionnelle de la densité de l'état fondamental. Ceci est parce que la fonction d'onde est uniquement déterminée par le potentiel. Mais puisque l'énergie est aussi obtenue à partir potentiel, alors c'est une fonctionnelle unique de la densité $\rho(r)$. C'est le résultat fondamental de la théorie de la fonctionnelle densité DFT. Ainsi si le potentiel externe change, la densité change aussi :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r) v_{ext}(r) d^3r \tag{II.27}$$

Où

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho(r)] \tag{II.28}$$

$F[\rho(r)]$ est une fonctionnelle universelle in connue à cause du 3^{eme} terme de l'égalité, $E_{xc}[\rho(r)]$. En fait tel qu'on a exprimé l'énergie totale précédemment, toutes les autres quantités peuvent être calculées exactement parce qu'elles correspondent à un système d'électrons sans interaction (nous retrouvons les termes précédemment décrits (II.28) pour les parties énergie cinétique $T[\rho(r)]$ et celle de répulsion Coulombienne (terme de Hartree) :

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \tag{II.29}$$

Le troisième terme de l'égalité dans (II.28), l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$, apparait comme la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un gaz d'électrons sans interaction d'une part et la différence entre la vraie énergie d'interaction et celle de Hartree, d'autre part, comprenant ainsi toutes les contributions multicorps. Cette énergie rend compte des aspects physiques essentiels de l'énergie d'échange d'une part : $E_x \leq 0$, qui corrige l'interaction d'un électron avec lui même et rend compte du principe d'exclusion de Pauli ; de l'énergie de corrélation d'autre part $E_c = E_{xc} - E_x \leq 0$, qui prend en compte les effets des corrélations Coulombiennes sur la fonction d'onde du système multicorps. Notons au passage une légère complication provenant de ce que le terme $E_{xc}[\rho(r)]$ contient une portion de l'énergie cinétique et ne correspond par conséquent pas exactement $+E_c$.

Malgré le fait que $E_{xc}[\rho(r)]$ représente une petite partie de l'énergie totale ce qui a permis à certains auteurs de stipuler que c'est en fait la raison du succès de la DFT, elle regroupe né an moins toute l'information manquante sur les interactions. En fait on peut lui donner l'important rôle de "liant" ou de "colle" [11] dans le système physico-chimique réel qui est mal décrit dans l'approximation de Hartree. Par conséquent son évaluation est la base même de la solution à une particule dans un champ effectif des méthodes modernes de calcul ab initio de structure électronique.

Ainsi, dans sa formulation la DFT est exacte, puisque tous les effets multicorps sont sous-jacents du terme $E_{xc}[\rho(r)]$. Mais nous n'avons pas encore l'outil pour résoudre le problème tant qu'on n'a pas le moyen d'évaluer l'énergie $E_{xc}[\rho(r)]$ qui devra être approchée. Un aspect essentiel du premier théorème est que l'énergie totale et les propriétés physiques qui en découlent sont indépendantes de la base de fonctions d'onde utilisée pour construire la densité.

Théorème 2: La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond l'état fondamental et a la densité de particules de l'état fondamental. Ce théorème sous-tend le principe variationnel. On peut écrire l'équation d'onde pour des fonctions mono-électroniques comme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(r) + \int \frac{1}{|r_i - r_j|} \rho(r_j) + v_{xc}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II.30})$$

Ou bien comme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{eff}(r) - \varepsilon_i \right] \psi_i(r) = 0 \quad (\text{II.31})$$

dans laquelle le potentiel effectif est exprimé par :

$$v_{eff}(r) = v_{ext}(r) + \int \frac{1}{|r_i - r_j|} \rho(r_j) + v_{xc}(r) \quad (\text{II.32})$$

C'est l'ensemble (pour tous les i) des équations dites de Kohn-Sham.

La densité de charge ρ est donnée par :

$$\rho(r) = 2 \sum_i f_i |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II.33})$$

Le nombre 2 précédant la sommation sur les états i rend compte de la double occupation de chaque orbitale (spatiale) due à la dégénérescence de spin et f_i est pour l'occupation partielle de l'orbitale. Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu par différentiation de l'énergie d'échange-corrélation par rapport à la densité $\rho(r)$:

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.34})$$

Ainsi a-t-on $v_{xc}(r) = v_{xc}(\rho(r))$, signifiant que le potentiel d'échange-corrélation qui contient tous les effets 'multi-corps' (ou à plusieurs particules) est uniquement fonction de la densité de charge ρ .

Enfin dans la mesure où le potentiel effectif dépend de la densité des particules qui, elle-même d'état ψ_i d'une particule, on arrive au un problème dit auto-cohérent ou self consistent.

II.4.1. Note sur les équations de Kohn-Sham

L'objectif atteint est celui d'avoir substitué au système réel à plusieurs particules en interaction un autre système modèle où les particules sont sans interaction mais dont la densité est la même que celle du système réel.

L'équation de Schrodinger est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn-Sham (II.35) qui est en fait une équation de Schrodinger avec un potentiel effectif dans lequel des quasi-particules se déplacent. Les équations de Kohn-Sham sont couplées par la densité électronique :

$$\rho(r) = \sum_i \psi_i(r)^* \psi_i(r) \quad (\text{II.35})$$

Ce couplage inclus dans la solution obtenue d'une manière itérative. Pour l'expansion d'orbitales en termes de base de fonctions d'ondes, différentes bases peuvent être utilisées en fait le choix de la base n'est pas aussi crucial que celui de la fonctionnelle pour l'énergie d'échange-corrélation. Une fois ce choix fixé, les orbitales sont utilisées pour trouver une meilleure densité ρ au travers du cycle auto-cohérent. Un premier exemple de base est un ensemble d'ondes planes. Son efficacité n'est certes pas la meilleure car il y a un besoin d'un grand nombre de fonctions planes pour l'expansion. Cela présente tout de même l'avantage de permettre l'utilisation de transformées de Fourier rapides entre les espaces direct et réciproque. Une base plus efficace serait bien entendu les orbitales de Kohn-Sham elles mêmes mais elles présentent le grand inconvénient de ne pas être connues au début du calcul. Une alternative est l'utilisation d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1].

II.4.2. Formulation de l'échange-corrélation

Le principe d'exclusion de Pauli et la corrélation inter-électronique jouent le rôle d'interdire la présence d'électrons de spin σ ($\sigma = \pm 1/2$) dans une même région de l'espace au moyen du trou d'échange-corrélation (XC). Cette section qui précède le détail des fonctionnels est destinée à expliciter davantage les propriétés de cet espace d'échange-corrélation. En termes de 'probabilité' d'occupation spatiale, ceci s'écrit :

$$\rho(r_2^{\sigma'}, r_1^{\sigma}) = \rho(r_{2/1}) \quad (\text{II.36})$$

Signifiant que la probabilité de trouver l'électron désigné par "2" de spin σ' en r_2 est affectée en fait diminuée de celle de trouver l'électron "1" de spin σ en r_1 par rapport à un gaz d'électrons indépendants.

Si l'on développe $\rho(r_{2/1})$ on obtient la matrice densité à deux corps, impliquant deux centres d'intégration.

$$\begin{aligned}\rho(r_{2,1}) &= \rho(r_1) \cdot [\rho(r_2) + \rho_{xc}^{trou}] \\ &= \rho(r_1)\rho(r_2) + \rho(r_1) \cdot \rho_{xc}^{trou}\end{aligned}\quad (\text{II.37})$$

Dans l'équation (II.37) on reconnaît dans le premier terme l'interaction Coulombienne entre deux densités électroniques comme celle décrite dans l'approximation de Thomas-Fermi. La nouveauté est dans le deuxième terme qui de par sa formulation, traduit l'interaction d'une densité électronique avec celle d'un trou appelé trou d'échange-corrélation. Tout en étant moins aisé à imaginer que le premier terme, nous introduisons par là l'expression mathématique du trou d'échange-corrélation. La matrice densité ainsi définie est normalisée pour les paires d'électrons dont la désignation est généralisée à r et r' de spins σ et σ' :

$$\sum_{\sigma, \sigma'} \iint d^3r d^3r' \rho(r_{\sigma}, r'_{\sigma'}) = N(N-1) \quad (\text{II.38})$$

En toute rigueur il faut formuler la densité du trou d'échange-corrélation comme suit :

$\rho_{xc}^{trou}(r_1, r_2)$ ou bien $\rho_{xc}^{trou}(r, r')$. Pour généraliser, car il tient compte des deux centres. A partir de cette écriture on peut exprimer à nouveau l'énergie inter-électronique pour deux centres r et r' de la manière suivante :

$$\begin{aligned}V_{ee} &= \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\rho(r, r')}{|r - r'|} \\ &= \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} + \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\rho(r)\rho_{xc}^{trou}(r, r')}{|r - r'|} \\ &= U + E_{xc}\end{aligned}\quad (\text{II.39})$$

On voit apparaître le terme attendu d'énergie électrostatique U et un nouveau terme, celui d'échange-corrélation que l'on peut définir comme l'interaction d'une densité électronique avec celle probabiliste d'un trou d'échange-corrélation. Les propriétés d'un tel trou font encore l'objet de plusieurs travaux de recherche [12].

De plus nous introduisons un paramètre λ supplémentaire, susceptible de mieux aider à définir l'amplitude de la corrélation [13]. Dans la limite $\lambda=0$ la corrélation est nulle et le système ne subit que l'interaction d'échange ; en revanche pour $\lambda=1$ le système est entièrement corrélié.

Ceci permet de réécrire la densité probabiliste en reprenant le premier terme de (II.36), généralisé à r et r' de spins σ et σ' , et en introduisant le paramètre de corrélation λ :

$$\rho_\lambda(r_\sigma, r'_{\sigma'}) \equiv \rho(r_\sigma) n_\lambda(r_\sigma, r'_{\sigma'}) \quad (\text{II.40})$$

La probabilité de trouver un électron de spin σ' dans le volume élémentaire r en r' pour vu qu'un électron de spin σ soit dans le volume d^3r en r .

II.5. Les fonctionnelles de la DFT

La première fonctionnelle propre-DFT ayant permis la solution du problème est l'approximation locale (LSDA : local spin density approximation). Elle est en fait basée sur des idées de Félix Bloch [14], considérant une statistique de Fermi d'un gaz d'électrons uniforme pour exprimer l'échange. Ces développements ont été ensuite étendus à la prise en compte de la corrélation.

II.5.1. L'approche locale de la densité

Dans une densité électronique variant "lentement", Kohn et Sham ont proposé un développement pour l'énergie d'échange-corrélation :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho \epsilon_{xc}(r) d^3r + \int [(\nabla \rho)]^2 \epsilon_{xc}(r) d^3r + \dots \quad (\text{II.41})$$

Où $\epsilon_{xc}(r)$ est la contribution à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz homogène. Notons qu'elle est fonction de r d'où la localité (contrairement à l'échange non local dans HF). La LDA consiste à considérer $E_{xc}[\rho(r)]$ comme une fonctionnelle locale de la densité électronique $\rho(r)$, c'est-à-dire qu'elle dépend de la densité en r :

$$\epsilon_{xc}(r) = \epsilon_{\text{hom}}[\rho(r)] \quad (\text{II.42})$$

Le terme en gradient $\delta(r)$ au premier ordre ainsi que ceux d'ordre supérieur sont alors omis, conduisant à la formulation :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho \epsilon_{xc}(r) d^3r \quad (\text{II.43})$$

II.5.2. L'introduction du spin (LSDA)

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit naturellement à la LSDA où S désigne le spin électronique. Sur ce dernier point nous nous attardons quelques lignes afin d'en expliquer les implications. Introduire le spin considérer deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice de densité à considérer est à formuler le potentiel dépendant du spin (α) pour l'échange et la corrélation : $v_{xc}^\alpha(\mathbf{r})$, avec $\alpha = \uparrow$ ou \downarrow . Le système est décrit par deux fonctions dans un espace à 3 dimensions. ϵ_{xc} est maintenant fonction des deux spins : $\epsilon_{xc}(\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r))$. Il existe pour cette énergie différents schémas de paramétrisations comme on le verra plus loin. Ainsi définissons l'approximation de la LSDA à l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{trou}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) \quad (\text{II.44})$$

Où $\epsilon_{xc}^{hom}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. L'équation d'onde est réécrite pour les deux canaux de spins :

$$\left[-\nabla^2 + v_{eff}^\uparrow(\mathbf{r}) - \epsilon_i^\uparrow \right] \psi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{II.45})$$

$$\left[-\nabla^2 + v_{eff}^\downarrow(\mathbf{r}) - \epsilon_i^\downarrow \right] \psi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{II.46})$$

Dans (II.45) et (II.46) le potentiel effectif ne montre pas une dépendance en spin pour ses composantes de potentiel extérieur et d'interaction électrostatique, mais uniquement pour

la contribution 'échange-corrélation' : On écrit. $v_{eff}^{(\uparrow, \downarrow)}(\mathbf{r})$:

$$v_{eff}^\uparrow(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}(\uparrow, \downarrow)}{\delta \rho^\uparrow(\mathbf{r})} \quad (\text{II.47})$$

$$v_{eff}^\downarrow(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}(\uparrow, \downarrow)}{\delta \rho^\downarrow(\mathbf{r})} \quad (\text{II.48})$$

Enfin le nombre d'électrons de valence Z_v et le moment magnétique m sont donnés par :

$$Z_v = n(\uparrow) + n(\downarrow) \quad (\text{II.49})$$

$$m = n(\uparrow) - n(\downarrow) \quad (\text{II.50})$$

Clairement on a un moment non nul si $n(\uparrow) \neq n(\downarrow)$, si non on a un moment magnétique nul.

II.5.3. Améliorations sur l'approximation locale

II.5.3.1 Introduction d'un gradient (GGA)

La manière la plus "naturelle" d'améliorer la LSDA est d'introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation; ceci introduisant une correction non-locale. Ce type d'expansion donnant ce que l'on appelle la GEA (gradient expansion approximation) ne permet pas du tout d'apporter d'amélioration, au contraire, les résultats sont encore moins bons. Une des raisons évoquées est que le trou d'échange-corrélation associé avec cette expansion ne correspond pas à une situation physique quelconque. En revanche la GGA (generalized gradient approximation) [15] qui introduit une combinaison entre les termes locaux et en gradient dans (II.12), donne de meilleurs résultats pour les énergies d'atomisation des molécules ainsi que pour les systèmes étendus (cristaux) où les gaps énergétiques et les éclatements de bande dans les oxydes ou les fluorures des métaux de transition sont mieux reproduits.

II.5.3.2. L'approximation LSDA + U

Une tentative pour améliorer les résultats a été proposée dans le cadre de la correction dite "LSDA+U". U est un paramètre de répulsion électrostatique. L'idée fondamentale consiste à rapprocher le système magnétique itinérant d'un système plus localisé (type Hubbard) en considérant les électrons " d " comme plutôt localisés donc que les corrélations électroniques sont trop importantes pour être traitées dans le cadre strict de la LSDA. Un terme supplémentaire au potentiel LSDA pour chacune des cinq orbitales " d " est ajouté utilisant un paramètre ajustable, l'interaction de Coulomb " U ", afin d'obtenir le bon gap.

II.5.4. Le cycle auto-cohérent

Ce processus commence par une superposition de densités atomiques pour construire la densité cristalline initiale, cette densité est utilisée par la suite pour calculer le potentiel qui est utilisé dans la résolution des équations de Kohn et Sham d'une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi. Après cette étape, une nouvelle densité de sortie est créée et testée suivant certaines conditions de convergence. Si cette densité obéit à ces conditions, on s'arrête, sinon on mixe les densités de sortie et d'entrée suivant l'équation (II.37) et le processus se répète jusqu'à la convergence.

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.51})$$

On peut présenter ce cycle par le schéma ci-après:

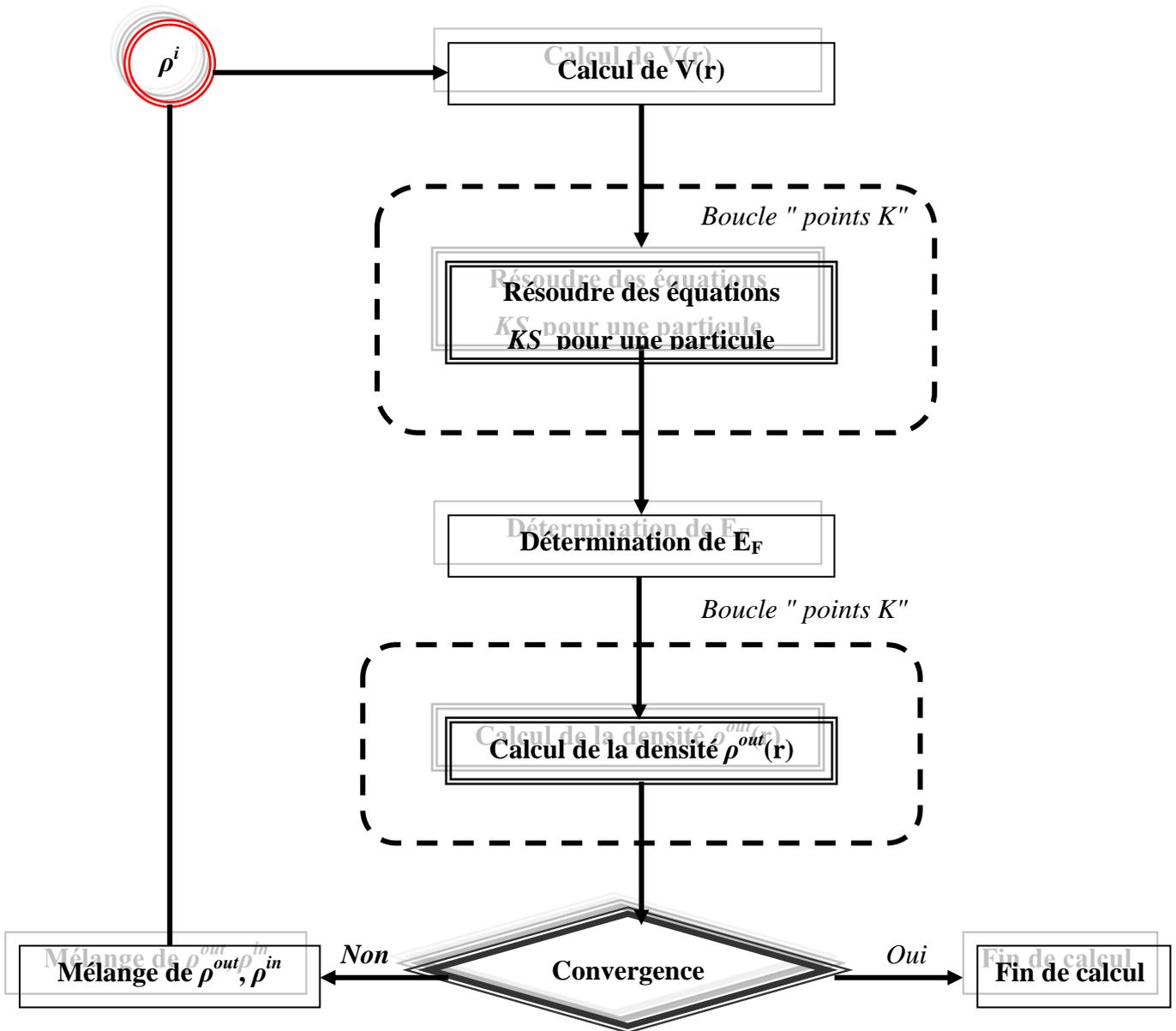


Figure (II.1) : Organigramme d'un calcul *auto-cohérent* dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT.

II.6. Méthode de calcul

Il existe plusieurs méthodes de calcul de la structure électronique des solides. Celles-ci possèdent des avantages et inconvénients, des différentes précisions et détails numériques (vitesse de calcul et mémoire de stockage d'informations) et sont basées sur différentes approximations. Parmi ces méthodes, la méthode du pseudo-potential *ab-initio*. Nous avons choisi d'utiliser la méthode LAPW pour l'optimisation géométrique.

II.6.1. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [16], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [17] [18] (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [19]).

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [20] à été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin-tin » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r \in S \quad \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{ikr} & r \in I \quad \text{à l'intérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.52})$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « *full-potential* LAPW ». Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

II.6.1.2. La méthode APW

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [8]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_a . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses.

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II.1).

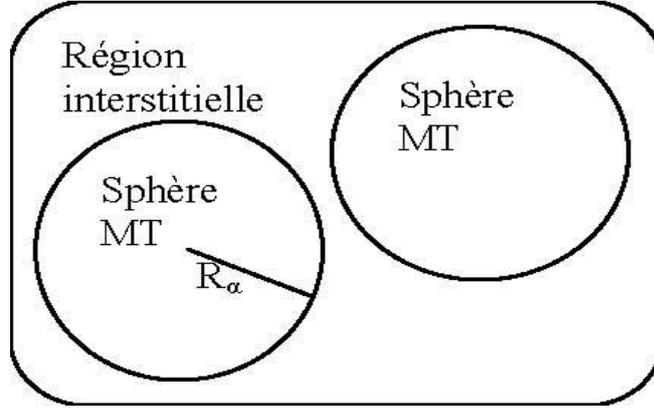


Figure (II.2): Potentiel «Muffin-Tin»

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_K C_G e^{i(G+K).r} & \text{pour } r > R_\alpha \quad (i.e. \vec{r} \in II) \\ \sum_{l,m} A_{lm}^\alpha U_l^\alpha(r) Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \quad (i.e. \vec{r} \in I) \end{cases} \quad (II.53)$$

Où R_α représente le rayon de la sphère MT , Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r U_l^\alpha(r) = 0 \quad (II.54)$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.53) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [16] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.55})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.54) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(\mathbf{r})$ à la surface de la sphère MT , les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm}^\alpha = \frac{4\pi^l}{\Omega^{1/2}U_l^\alpha(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(K+G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{II.56})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent. Ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs). Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.55). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT , entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [21] et par Andersen [16].

La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.6.1.2. Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (II.28) et la fonction $U_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.57})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère MT , la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum \left[A_{lm}^{\alpha} U_l(r) + B_{lm}^{\alpha} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.58})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction U_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O[(E - E_l)^2] \quad (\text{II.59})$$

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

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT . Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée U_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW.

Takeda et Kubler [22] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [23] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II.1.6.1.3. La méthode LAPW+LO

Une première façon de remédier à cette déficience de la méthode LAPW consiste à utiliser deux fenêtres d'énergie et à résoudre séparément les équations séculaires associées. Cependant, il existe, pour cette méthodologie, un risque de rencontrer des problèmes d'orthogonalité entre les fonctions propres des deux fenêtres.

Une seconde méthode, plus intéressante, appelée LAPW+LO [24], correspond à l'utilisation d'une troisième catégorie de fonctions de base. Ces fonctions sont des orbitales locales notées « LO » :

$$\phi_{\alpha',LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} \left(\text{i.e. } \vec{r} \in II \right) \\ \left(A_{lm}^{\alpha',LO} U_l^{\alpha'}(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha',LO} \dot{U}_l^{\alpha'}(r, E_l) + C_{lm}^{\alpha',LO} u_l^{\alpha'}(r, E_{LO}) \right) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \left(\text{i.e. } \vec{r} \in I \right) \end{cases} \quad (\text{II.60})$$

Cette méthodologie permet de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une fenêtre d'énergie unique. Une orbitale locale est définie pour un l et un m données et également pour un atome α' donné. L'indique que tous les atomes dans la cellule unitaire sont considérés et non plus uniquement les atomes inéquivalents. Au-delà du traitement des états de semi-cœur, ces orbitales locales « lo » peuvent être également utilisées pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.1.6.1.4. La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW concernait la dépendance de la base vis-à-vis de l'énergie. Cette dépendance a été éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes deux caractérisées par une limitation importante. Sjustedt, Nordstrom et Singh [25] ont récemment apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant maintenant $uL(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Etant donné qu'il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité vibrationnelle au niveau des fonctions de base radiales. Une base «APW+ lo» est donc définie par l'association des fonctions suivantes :

Des fonctions APWs pour un jeu d'énergies fixées:

$$\phi_K^G(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{l,m} A_{lm}^\alpha U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \begin{matrix} \left(\text{i.e. } \vec{r} \in II \right) \\ \left(\text{i.e. } \vec{r} \in I \right) \end{matrix} \quad (\text{II.61})$$

Des orbitales locales :

$$\phi_{\alpha',lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \left(A_{lm}^{\alpha',lo} U_l^{\alpha'}(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha',lo} \dot{U}_l^{\alpha'}(r, E_l) \right) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \begin{matrix} \left(\text{i.e. } \vec{r} \in II \right) \\ \left(\text{i.e. } \vec{r} \in I \right) \end{matrix} \quad (\text{II.62})$$

Les orbitales locales ne sont plus notées « lo » comme dans le cadre de la méthode LAPW+LO mais « lo » de manière à les différencier. Les orbitales locales « lo » sont relativement similaires aux orbitales « LO » mais elles se distinguent de ces dernières par le fait que les coefficients A_{lm} et B_{lm} ne dépendent plus de E_l et sont désormais déterminés par la condition que ces orbitales « lo » sont nulles en limite de sphère et normalisées. Ainsi, les orbitales APW et les orbitales « lo » sont toutes deux continues en limite de sphère tandis que leurs dérivées premières sont discontinues. Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que la méthode LAPW+LO tout en permettant de réduire le produit $R\alpha_{min} \cdot K_{max}$ d'une valeur environ égale à un. Cela correspond à une diminution de la taille de base d'environ 50% qui permet d'abaisser le temps de calcul d'un ordre de grandeur comparativement à la méthode LAPW+LO.

II.1.6.1.5. Traitement des effets de couplage spin-orbite (SOC):

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [26]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie:

Par exemple, les matériaux avec des orbitales $4f$ et les éléments des métaux de transition. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Il existe des moyens pour traiter cette situation, comme l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

Le terme de spin-orbite est important pour le calcul de la structure de bandes et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou les substances magnétiques. Les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère peuvent être calculés, à priori, comme suit:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_G^\sigma | H^{so} | \varphi_{G'}^{\sigma'} \rangle = & \sum_{lm l'm'} \left[A_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle B_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \right. \\ & \left. + A_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle B_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \right] \end{aligned} \quad (\text{II.63})$$

Soit :

$$\langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi \delta_{ll'} (X_\sigma^+ Y_{lm}^* \sigma L Y_{l'm'} X_{\sigma'}) \int dr P_l P_{l'} \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad (\text{II.64})$$

Où P_l est la partie la plus importante de la fonction radiale U_l et V la partie sphérique du potentiel.

II.7. Le code WIEN 2K

Une application réussite de la méthode FP-APW+lo est le code WIEN 2K, un code développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [27]. WIEN 2K consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le SHELL SCRIPT.

II.7.1. Définition des programmes

L'usage des différents programmes est utilisé dans la figure (II-3).

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

LSTART : C'est une version modifiée du code LSDA de Desclaux. Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

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

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brouillon.

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

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

LAPW0 : Ce programme utilise la densité d'électron pour calculer le potentiel

$$V_{coul} = V_{Ne} + V_{ee}, V_{xc} \text{ et } V_{total} = V_{coul} + V_{xc} \quad (\text{II.65})$$

LAPW1 : Dans ce programme, la matrice H de l'hamiltonien de Kohn et Sham et la matrice de chevauchement S sont construits, les valeurs propres et les vecteurs propres sont aussi obtenus (dans des fenêtres prédéfinies).

LAPW2 : Ce programme Calcule les valeurs et les vecteurs propres (solution de l'équation de Kohn et Sham) trouvées par LAPW1, et les utilisent pour calculer l'énergie de Fermi et le développement de la densité du spin. Ceci est fait pour chaque état occupé et à chaque point k dans la zone de Brillouin. A partir de ces développements, les charges correspondantes (partielles) sont obtenues par intégration.

LAPWSO : l'interaction spin-orbite (aussi appelée effet spin-orbite ou couplage spin-orbite) qualifie toute interaction entre le spin d'une particule et son mouvement.

LCORE : Il est utilisé dans la résolution des états du cœur de la partie sphérique du potentiel total.

MIXER : Dans ce programme, les densités d'électron (d'entrée et sortie) sont combinées et mixées.

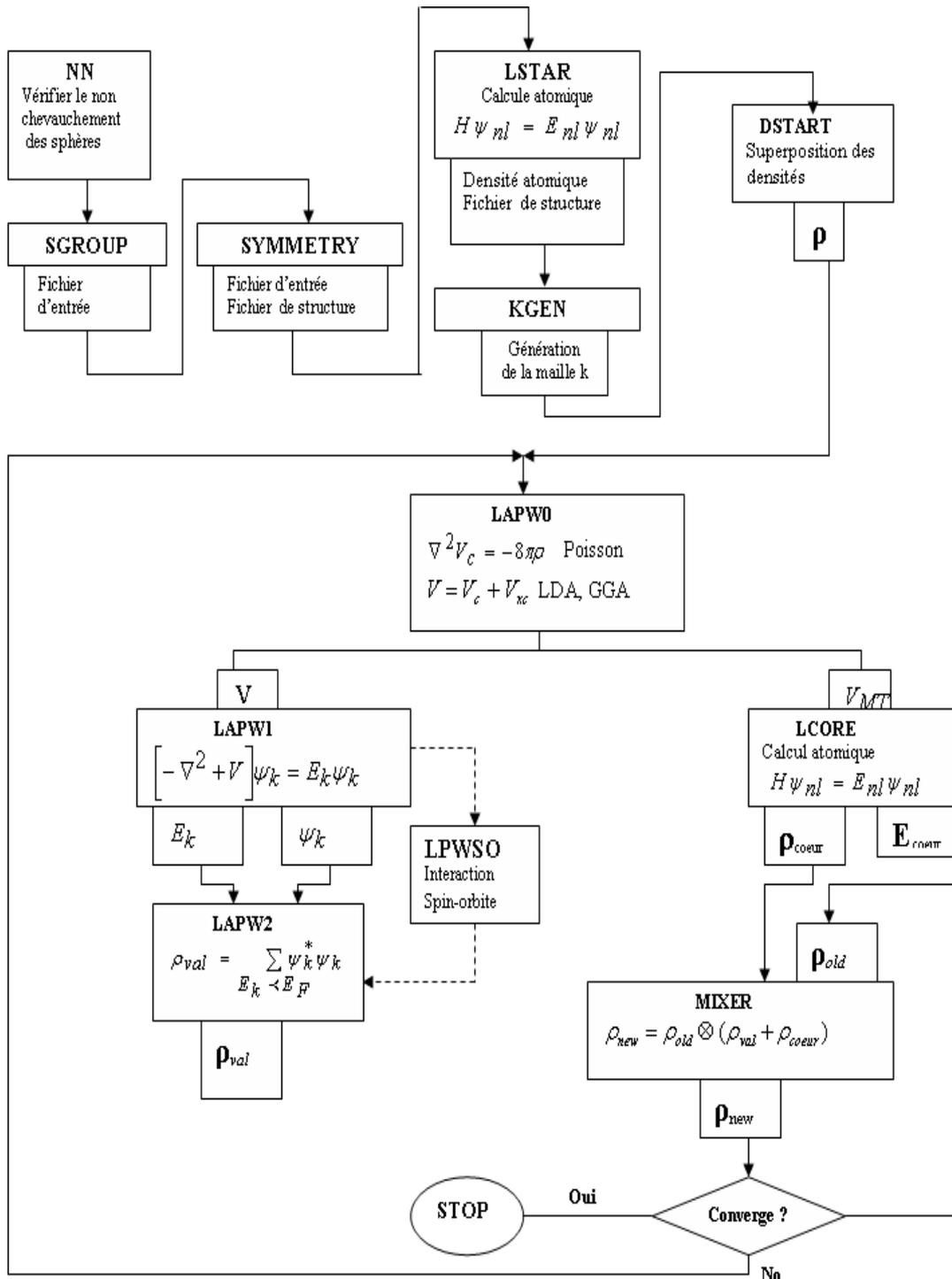


Figure (II.3) : Organigramme du code WIEN 2k [4].

Références bibliographiques:

- [1] A. Szabo et N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Theory*, Ed. McGraw-Hill, New York (1989).
- [2] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23 (1927) 542.
- [3] E. Fermi, *Z. Phys.* 48 (1928) 73.
- [4] W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [5] S. F. Matar, A. Houari, M. A. Belkhir et M. Zakhour, *Phys. Rev. B* 62 b (2007) 881.
- [6] A. R. Williams, R. Zeller, V. L. Moruzzi et C. D. Gelatt, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 2067.
- [7] P. Mohn et K. Schwarz, *Physica B* 130 (1985) 26.
- [8] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge. Philos. Soc.* 24 (1928) 328.
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 867.
- [10] B. Chevalier et S. F. Matar, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 174408.
- [11] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [12] W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [13] M. Born et R. Oppenheimer, *Ann. Phys. (Leipzig)* 84 (1927) 457.
- [14] J. Kurth et J. Perdew, *Int. J. Quantum Chemistry* 77 (2000) 814.
- [15] J. H. N. Van Vucht, F. A. Kuijpers et H. C. A. M. Bruning, *Phillips Res.Rep.* 25 (1970) 133.
- [16] N. W. Ashcroft et N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Ed. Holt-Saunders, Japan (1981).
- [17] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 7(1996) 3865.
- [18] REVOIR P.A.M. Dirac. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 26(1930)376.
- [19] V. Leuwen a citer...REVOIR P.A.M. Dirac. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 26(1930)376.
- [20] M. Uhl, L.M. Sandratskii, J. Kübler, *J. Magn. Magn. Mat.* 103 (1992)314.
- [21] J. P. K. Burke, J.P. Perdew, and M.Ernzerhof. *Journal of Chemical Physics* 109 (1990)3760.
- [22] J.P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, *Physical Review B* 54 (1996)16533.
- [23] I.V. Solovyev, N. Hamada, K. Terakura. *Phys. Rev. B* 53 (1996)7158.
- [24] D. Singh, *Phys. Rev.*, B43, 6388 (1991).
- [25] E. Sjöstedt, L. Nordström et D.J. Singh, *Solid State Commun.*, 114(2000)15.
- [26] O. K. Andersen, *Phys. Rev.*, B12 (1975).
- [27] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2K, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Détails techniques	50
III.2. Propriétés structurales	51
III.3. Les propriétés électroniques à l'état ferromagnétique	58
III.3.1. Structure de bandes	58
III.3.2. Densité d'états	65
III.4. Les propriétés Magnétique	73
III.5. Les propriétés Thermodynamique.....	74
III.5.1. Modèle quasi harmonique de Debye.....	74
III.5.2. L'effet thermique sur les propriétés structurales	76
III.6. Référence bibliographiques	81

III.1. Détails techniques

Nous avons calculé par la méthode FP-LAPW : GGA [1 -4] les propriétés physiques des composés à base d'Uranium dans les deux états (paramagnétique, ferromagnétique).

Les Antimonide à base d'Uranium U_3XSb_5 avec ($X=Zr, Nb$ et Hf) sont cristallisés dans la structure hexagonale d'espace de groupe $P63/mcm$ (N.193), il est caractérisé par trois paramètres indépendants: le paramètre du réseau a , les paramètres internes de la structure (x_U et x_{Sb1}) et le rapport c/a .

La différence entre les fonctions $spin\uparrow$ et les fonctions $spin\downarrow$ apparaît au niveau de la partie radiale des fonctions. En effet celles-ci sont obtenues par la résolution de l'équation de Schrödinger avec un potentiel d'échange différent pour les fonctions $spin\uparrow$ et $spin\downarrow$.

Il est important de rappeler que le code utilisé dans ce mémoire est basé sur une théorie *ab-initio*. Il est donc naturel que leur utilisation nécessite des réglages et que leurs résultats ne soient pas considérés comme absolus.

En pratique, il apparaît que quelques mises au point sont absolument essentielles. Pour un calcul *ab-initio*, nous avons suivi l'étape suivante pour l'optimisation structurale: à partir des paramètres des réseaux expérimentaux et des coordonnées internes, nous avons optimisé les paramètres internes en relaxant les coordonnées x des atomes d'Uranium et antimonide jusqu'à ce que les forces sur les ions étaient moins d'une valeur de tolérance d'environ 0,001 eV / Å. Ensuite, en utilisant les paramètres internes optimisés, l'énergie totale est calculée à différents volumes V et différents rapports c/a pour obtenir le minimum absolu de l'énergie totale pour chaque structure. Le nombre de points k -points et la valeur de E_{cutoff} sont déduits par des tests de convergence sur l'énergie totale. La variation de l'énergie totale des composés U_3XSb_5 avec ($X=Zr, Nb$ et Hf) en fonction du nombre de points k dans la première zone irréductible de Brillouin. Il apparaît très clairement que l'on aboutit à une convergence sur l'énergie totale du système à compter d'un nombre de points k spéciaux de l'ordre de 72, qui assure la convergence. Nous avons estimé cette dernière à 115 eV pour une convergence de l'énergie totale. Au-delà de cette valeur, l'énergie totale devient quasi constante. Les valeurs du nombre des ondes planes, le nombre des points k spéciaux et du rayon de la sphère muffin-tin R_{MT} utilisées sont illustrées dans le tableau (III.1).

Tableau III-1: Nombres d'ondes planes (PW), nombres des fonctions de base ($R_{MT} * K_{max}$), nombre de point k et rayons muffin-tin (R_{MT}) utilisés pour U_3XSb_5 (X= Zr, Hf, Nb). (1u.a =0.529177 Å et Ry =13.605814eV).

	PW	$R_{MT} * K_{max}$	k-pionts	R_{MT} (u.a)
U_3ZrSb_5	2835	7	72	2.5 (U), 2.3 (Zr), 2.50 (Sb)
U_3NbSb_5	4620	7	72	2.5 (U), 2.4 (Hf), 2.45 (Sb)
U_3HfSb_5	4461	7	72	2.5 (U), 2.4 (Nb), 2.45 (Sb)

III.2. Propriétés structurales

Les propriétés de l'état fondamental de nos systèmes sont obtenues en employant un calcul totalement relativiste basé sur la FP-LAPW+lo (c.f *chapitre II*). Une méthode *ab-initio* basée sur l'approximation du potentiel total «*tout électron*», est actuellement une des meilleures approches pour traiter un système fortement corrélé. Nous utilisons le code WIEN2k [5] qui fait référence pour le traitement de la méthode FP-LAPW+lo.

Ce genre d'étude présente un intérêt majeur car il permet de recueillir des informations sur la structure microscopique des matériaux et aura donc un impact relativement important sur d'étude des autres propriétés.

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à une équation d'état semi empirique. Dans le présent travail nous avons utilisé l'équation de Murnaghan (1944) [6] qui est donnée par l'expression suivante :

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

Où V_0 est le volume à l'état fondamental. Il est caractérisé par trois paramètres indépendants: les paramètres du réseau a , les paramètres internes de la structure (x_U et x_{SbI}) et le rapport c/a . Le paramètre de réseau à l'équilibre a est donné par le minimum de la courbe d'énergie totale $E_{tot}(V)$ (équation III-2). Le module de compression B est déterminé par la courbure de cette courbe (équation III-3) et la dérivée du module de compression B' est déterminée à partir de l'équation III-4 :

$$V = V_0 \left[1 + \frac{B'P}{B_0} \right]^{-\frac{1}{B}} \quad (\text{III.2})$$

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

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.4})$$

L'approximation de fonctionnelle de la densité électronique locale de spin LSDA est devenue un outil majeur des méthodes dite « *premier principes* » et elle a contribué à la compréhension des propriétés physiques à partir du niveau microscopique. Cependant il y a quelques désaccords systématiques qui ont été relevés en utilisant cette méthode tels que la surestimation de l'énergie de cohésion de la plupart des solides élémentaires, la surestimation de l'énergie de liaison des molécules, ainsi que la sous-estimation des paramètres de réseau à l'équilibre. Par ailleurs la théorie LSDA ne donne pas une prévision correcte de l'état fondamentale des systèmes fortement corrélés et elle échoue souvent car elle ne décrit pas correctement cet état fondamental et surtout pour les composés qui contiennent les orbitales d et f partiellement remplies comme les antimonide d'Uranium. L'origine physique de l'échec de la théorie LSDA est la sous-estimation du potentiel de corrélation électron-électron pour les systèmes électroniques fortement corrélés. Pour réduire le désaccord survenant lors d'application de la théorie de Kohn-Sham dans le cadre de l'approximation LSDA, plusieurs tentatives ont été entreprises. Le mérite revient à Perdew et Wang GGA96 [7] qui ont introduit une densité non uniforme. Diverses formes de potentiel d'échange ou de corrélation ont été proposées récemment par de nombreux auteurs Hubbard, Engel Vosko [8].

Les figures suivantes III.1-3 (a) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans la structure hexagonale à l'état non-magnétique et ferromagnétique et la variation de moment magnétique en fonction de terme de répulsion coulombien U dans les figures III.1-3 (b). Les résultats obtenus (les paramètres de réseaux à l'équilibre a , c et c/a , le module de compressibilité B et sa dérivée première B') sont reportés dans le tableau (III.2).

À notre connaissance, il existe peu des travaux sur les propriétés physiques des antimonides d'Uranium dans la littérature [9-13]. Il est clair que l'état ferromagnétique (FM) est la plus stable pour les trois composés vu que l'énergie correspondante est la plus basse. L'énergie totale calculée en fonction du volume d' U_3XSb_5 avec ($X=Zr$, Nb et Hf) dans les deux phases non magnétiques et ferromagnétiques est présenté dans les figures suivantes III.1-3 (a). On voit clairement que la phase ferromagnétique est la phase la plus stable par rapport à la phase non magnétique. Les énergies totales calculées en fonction des volumes ont été ajustées à l'équation d'état de Murnaghan [14] afin d'obtenir les paramètres structurels telle que le volume d'équilibre de la cellule unitaire (V_0), les constantes de réseau a , c et c/a , le module de compressibilité B ainsi que sa dérivée première en fonction de la pression B' .

Les résultats déduits sont présentées dans le tableau III.2 avec les résultats expérimentaux existants afin de faire la comparaison. Notre paramètres des réseaux calculée a , c et c/a ainsi que les paramètres internes optimisés (x_U et x_{Sb}) sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles. La différence entre les présentes valeurs calculées dans la phase ferromagnétique pour les constantes des réseaux (a , c et c/a) et celles mesurées disponibles [12] est d'environ (0.16%, 0.87% et 0.03%), (0.9%, 0.36% et 0.47%) et (0.74%, 0.16% et 0,49%) pour les trois composés (U_3ZrSb_5 , U_3NbSb_5 et U_3HfSb_5), respectivement, ce qui confirme la validité et la fiabilité de présent calculs effectué. A notre connaissance, il n'existe pas des données expérimentales ou théoriques pour le module de compressibilité de ces composés dans la littérature pour vérifier nos résultats.

Tableau III-1 : Le volume d'équilibre de la cellule unitaire (V_0), les constantes de réseau a , c et c/a , le module de compressibilité, la dérivée première en fonction de la pression et les paramètres internes optimisés (x_U et $x_{Sb(I)}$).

		V_0	a	c	c/a	B	B'	x_U	$x_{Sb(I)}$	
U₃ZrSb₅	PM	Present	445.63	9.139	6.160	0.674	85.43	4.19	0.6113	0.2748
	FM	Present	460.04	9.237	6.225	0.673	78.93	4.16	0.6113	0.2748
		Expt.[12]	454.38	9.222	6.169	0.668	-	-	0.61705	0.2720
U₃NbSb₅	PM	Present	422.94	9.014	6.009	0.6666	106.87	4.44	0.6167	0.2721
	FM	Present	433.26	9.057	6.057	0.6666	94.27	4.39	0.6167	0.2721
		Expt.[12]	440.45	9.137	6.090	0.6665	-	-	0.6193	0.2681
U₃HfSb₅	PM	Present	434.90	9.102	6.061	0.6659	94.94	4.42	0.6114	0.2732
	FM	Present	450.73	9.211	6.133	0.6659	76.12	3.42	0.6114	0.2732
		Expt.[12]	452.57	9.208	6.162	0.6692	-	-	0.6167	0.2697

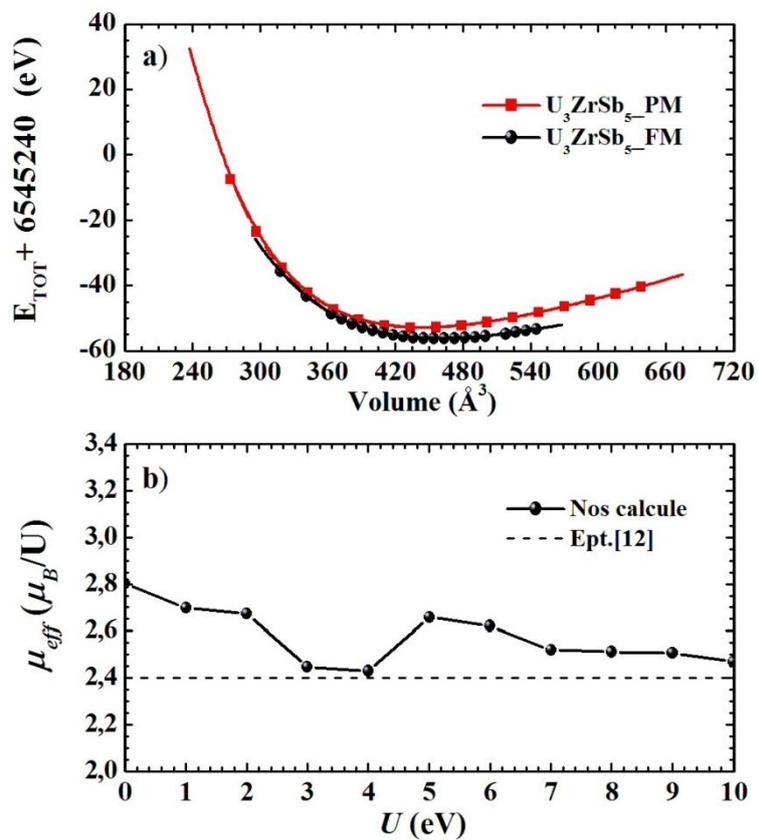


Figure III-1 : a) Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les deux phases paramagnétique et ferromagnétique. b) Variation du moment magnétique par rapport à des valeurs différentes de U pour le composé U_3ZrSb_5 .

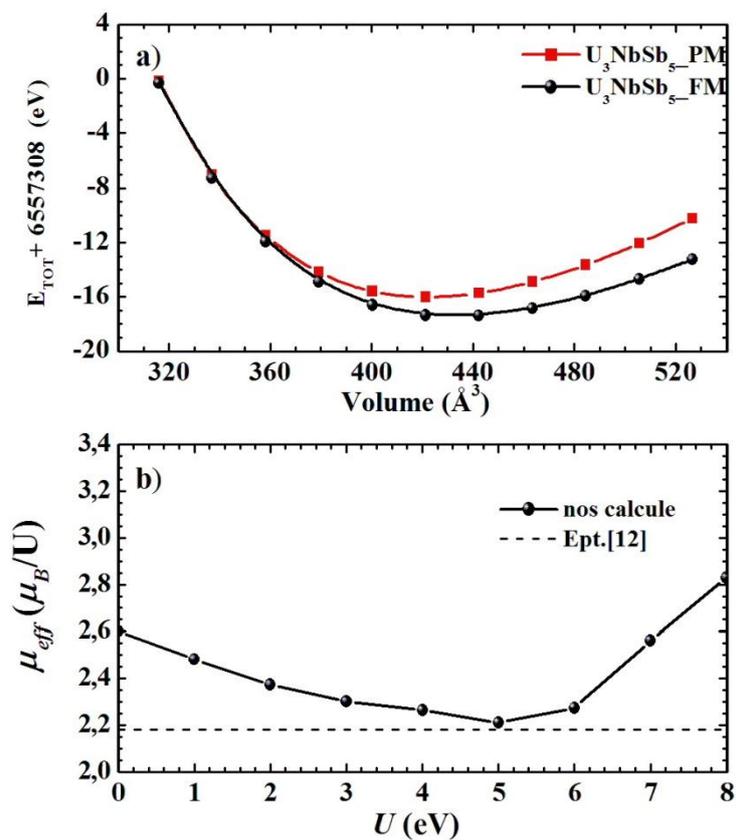


Figure III-2 : a) Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les deux phases paramagnétique et ferromagnétique. b) Variation du moment magnétique par rapport à des valeurs différentes de U pour le composé U_3NbSb_5 .

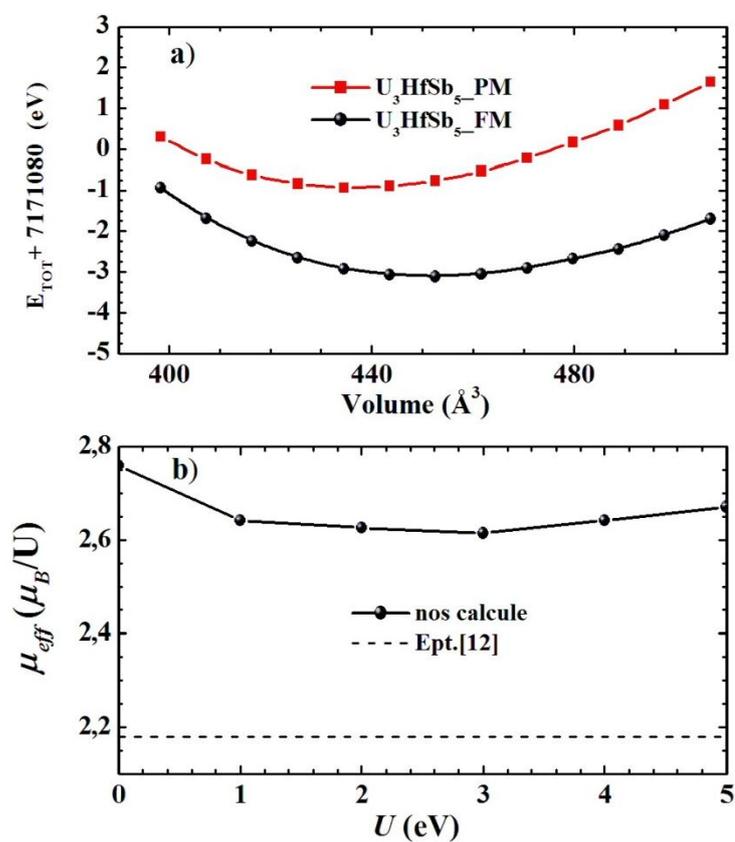


Figure III-3 : a) Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les deux phases paramagnétique et ferromagnétique. b) Variation du moment magnétique par rapport à des valeurs différentes de U pour le composé U_3HfSb_5 .

III. 3. Les propriétés électroniques à l'état Ferromagnétique

III.3.1. Structure de bandes

Dans les calculs de structures électroniques basées sur l'approximation GGA et GGA+U, il est possible d'obtenir des propriétés électroniques plus ou moins précises (structures de bande, densité d'état,...).

Pour les trois matériaux, on a adopté pour notre calcul les configurations électroniques suivantes :

U : $[Rn] 7s^2 5f^3 6d^1$

Zr: $[Kr] 4d^2 5s^2$

Nb: $[Kr] 4d^4 5s^1$

Hf: $[Xe] 4f^{14} 5d^2 6s^2$

Sb: $[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^3$

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bande de valence et de bande de conduction qui sont séparées par une bande interdite dite gap électronique.

Dans cette section, nous nous concentrons sur l'étude des propriétés électroniques d' U_3XSb_5 avec ($X=Zr, Nb$ et Hf) via le calcul de la structure de bande d'énergie et la densité d'états. Les figures III.4-6 (a) présente la structure de bande calculée le long de certaines lignes de haute symétrie dans la zone de Brillouin par l'approximation GGA. Le niveau de Fermi est réglé à zéro. Les deux bandes de valence et de conduction se chevauchent considérablement et il n'y a pas d'écart de bande au niveau de Fermi dans les deux structures de bande majoritaire et minoritaire indiquant la nature métallique de ce composé. Ce résultat est similaire aux résultats rapportés dans Ref. [12] et à ceux de monocristaux Re_3TiSb_5 ($Re = La, Ce, Pr$ et Nd), qui présentent un comportement métallique [15]. Comme on peut le voir sur les figures III.4-6 (a), la plus basse bande de valence située entre 11.5 et 8 eV et dominé principalement de l'état '5s' de Sb (1) et Sb (2) et séparé de l'état '5p' de Sb (1) et Sb (2) par un intervalle d'énergie d'environ 2.5 eV au-dessous du niveau de Fermi.

En plus dans la structure de bande de spin majoritaire, les bandes d'énergie '5f' d'Uranium sont situés dans la gamme d'énergie de 1.5 eV à 2.5 eV avec une petite contribution des états U '6d' et '4d' (Zr, Nb et Hf). Cependant, cette '5f' états sont tous au-dessus du niveau de Fermi jusqu'à 4 eV dans la structure de bande de spin minoritaire. Les figures III.4-6 (b) représente la structure de bande calculée par l'approximation GGA+U des composés U_3ZrSb_5 , U_3NbSb_5 et U_3HfSb_5 dans sa phase ferromagnétique avec ($U = 4, 5$ et 3 eV) respectivement. On constate que le terme de répulsion coulombienne U influe fortement sur la structure électronique de U_3XSb_5 avec ($X= Zr, Nb$ et Hf) en divisant les bandes d'énergie '5f' d'Uranium à des états $f7/2$ et $f5/2$ juste au-dessous et au-dessus de l'énergie de Fermi E_F dans la structure de bande de spin majoritaire comme on peut le voir dans les figures III.4-6 (b). En outre, les états U '5f' sont poussés à de leurs positions trouver par l'approximation GGA dans la structure de bande de spin minoritaire. De plus, l'inclusion du couplage spin-orbite (SOC) influe sur les structures de la bande et provoquant le fractionnement des bandes pour les éléments lourds [16,17] comme indiqué sur les figures III.7-9. Les bandes aux niveaux de Fermi sont poussées vers le haut de leur emplacement trouvé par l'approximation GGA+U conduisant à aucune bande traversés le niveau de Fermi le long de Γ -K et K-M directions dans la structure de bande de spin majoritaire. Par contre ce couplage spin-orbite a un effet négligeable dans la structure de bande de spin minoritaire pour le composé U_3ZrSb_5 . Dans le cas d' U_3NbSb_5 , les bandes de basse énergie dans la bande de valence sont poussées vers le haut de leur emplacement trouvé par l'approximation GGA+U menant à une condensation des bandes au niveau de Fermi le long de Γ -K et K-M directions dans la structure de bande de spin minoritaire. D'autre part moins de chevauchement des bandes est observé dans la structure de bande de spin majoritaire. Cependant, les bandes croisées par le niveau de Fermi pour le composé U_3HfSb_5 , sont poussés vers le haut de leur emplacement trouvé par l'approximation GGA+U résultant l'absence des bandes chevaucher au niveau de Fermi le long de Γ -K et K-M directions dans le cas de spin majoritaire. Au contraire dans le spin minoritaire il y a présence des bandes au niveau de Fermi.

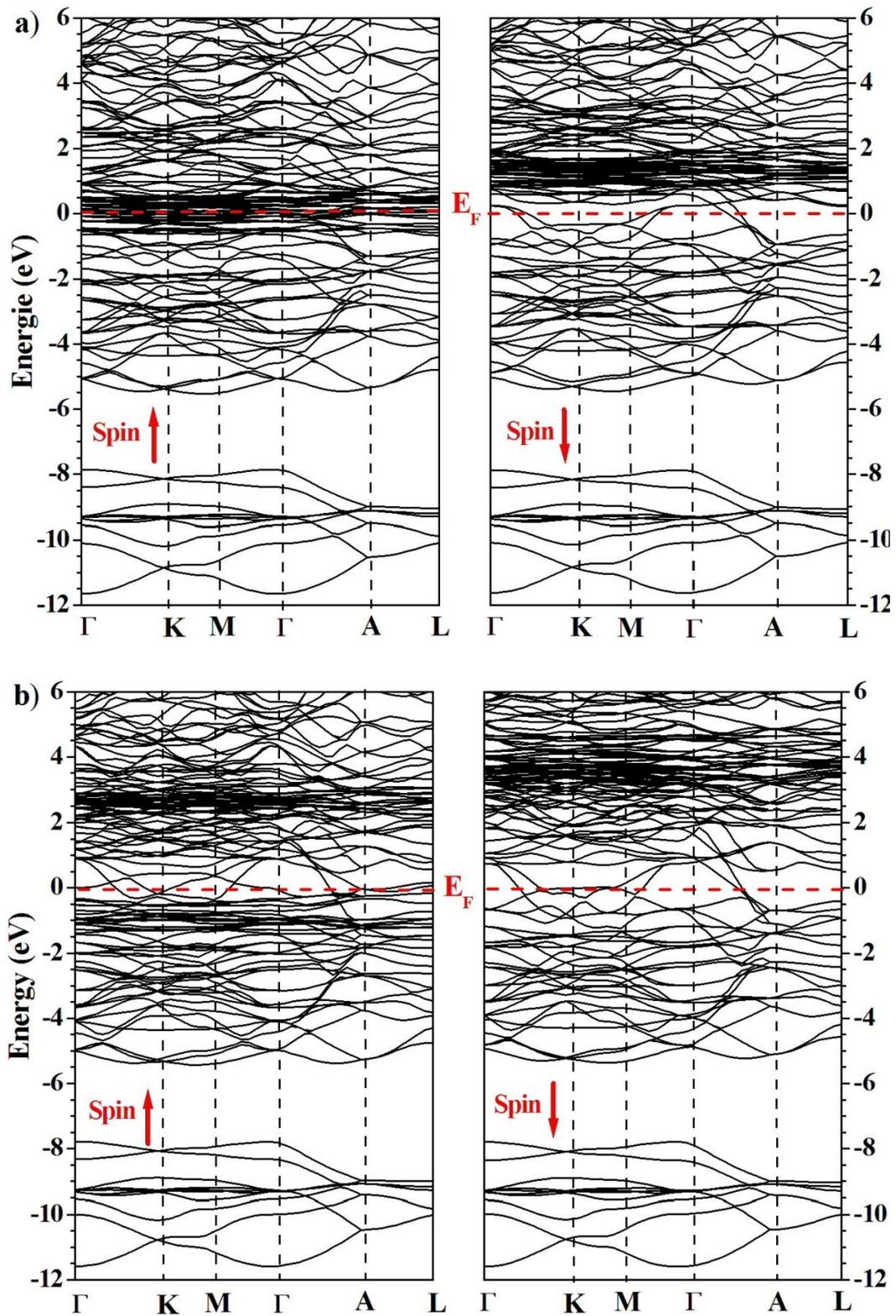


Figure III-4 : Structure de bande électronique pour le composé U_3ZrSb_5 avec a) l'approximation GGA, b) l'approximation GGA+U.

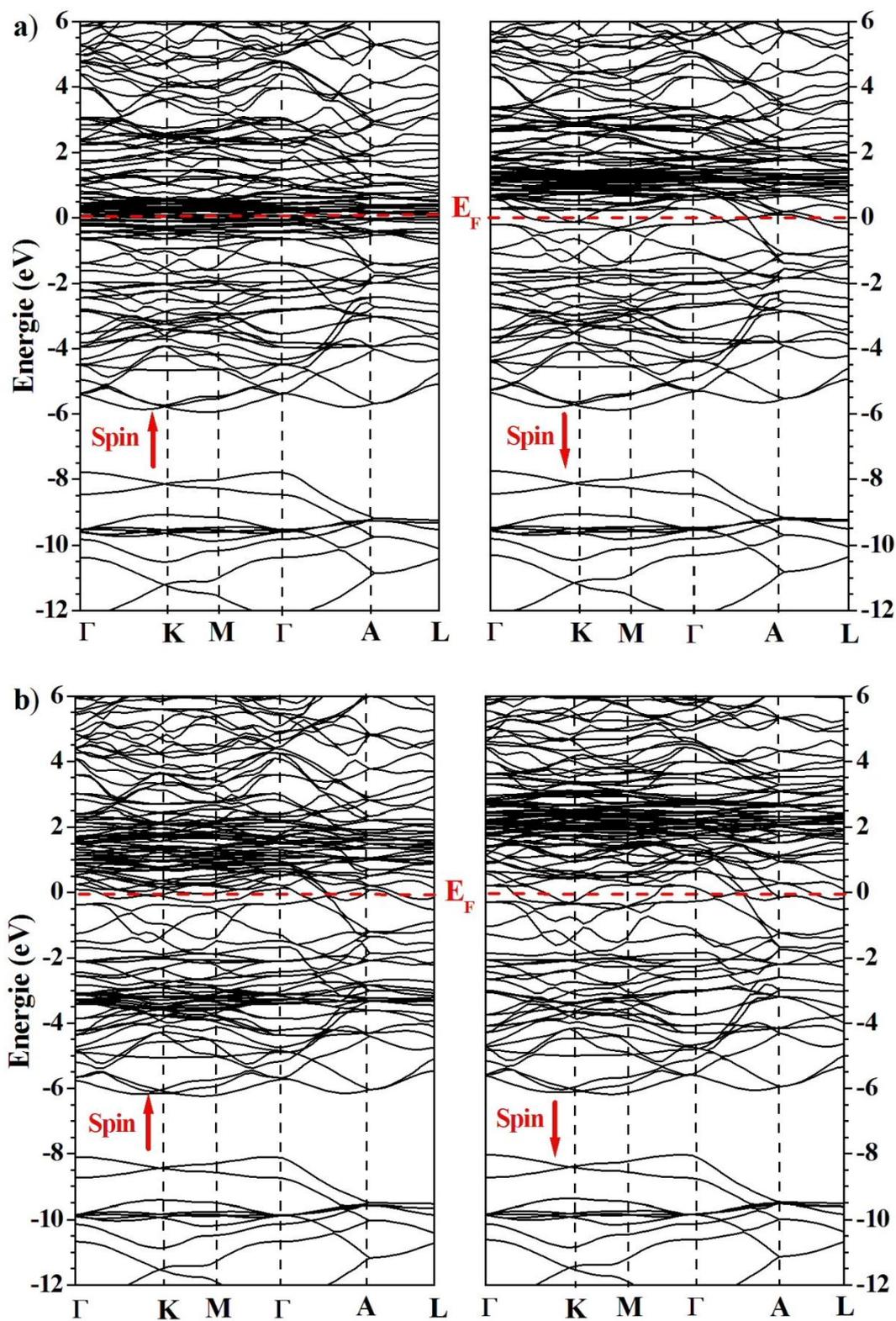


Figure III-5 : Structure de bande électronique pour le composé U_3NbSb_5 avec a) l'approximation GGA, b) l'approximation GGA+U.

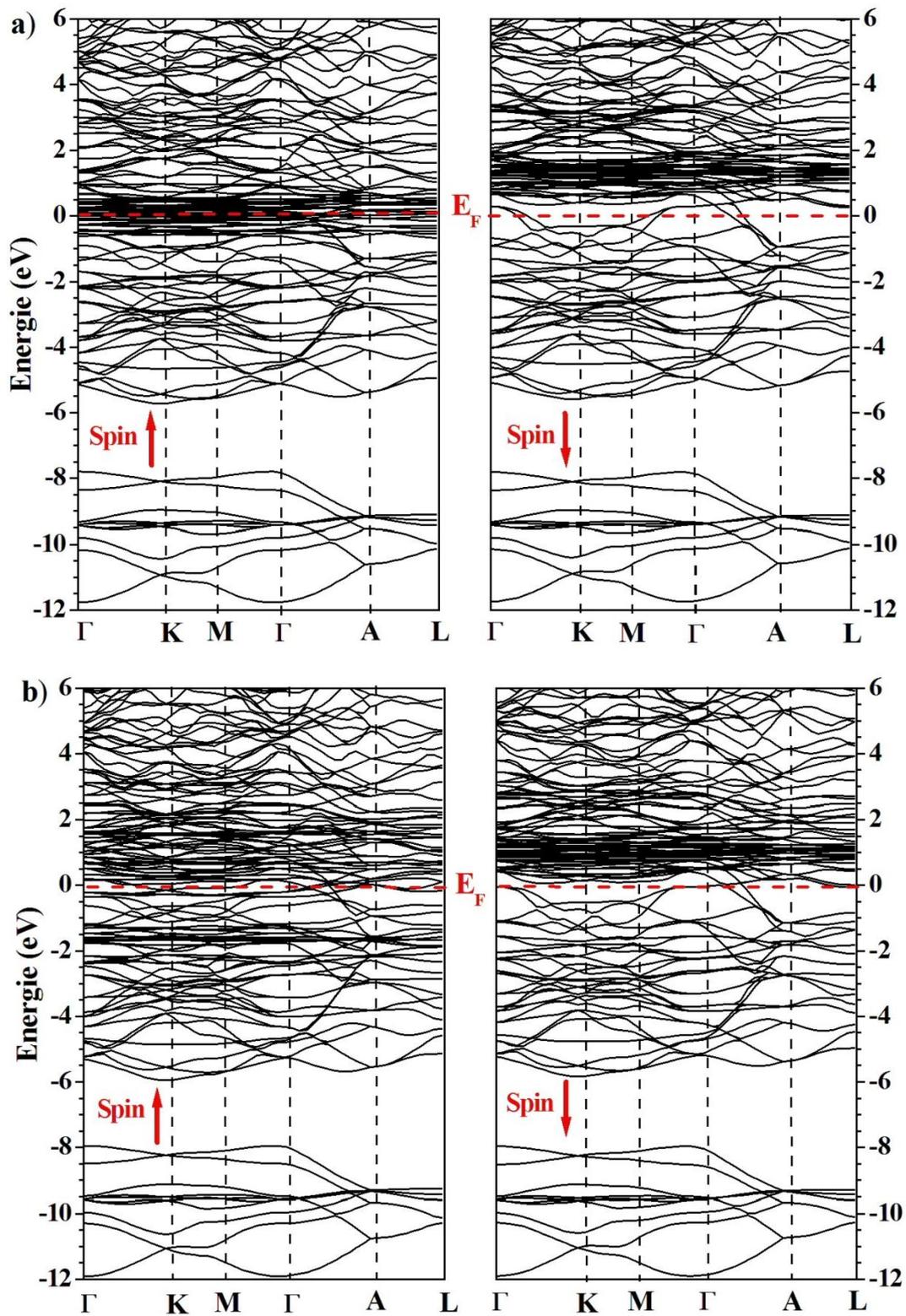


Figure III-6 : Structure de bande électronique pour le composé U_3HfSb_5 avec a) l'approximation GGA, b) l'approximation GGA+U.

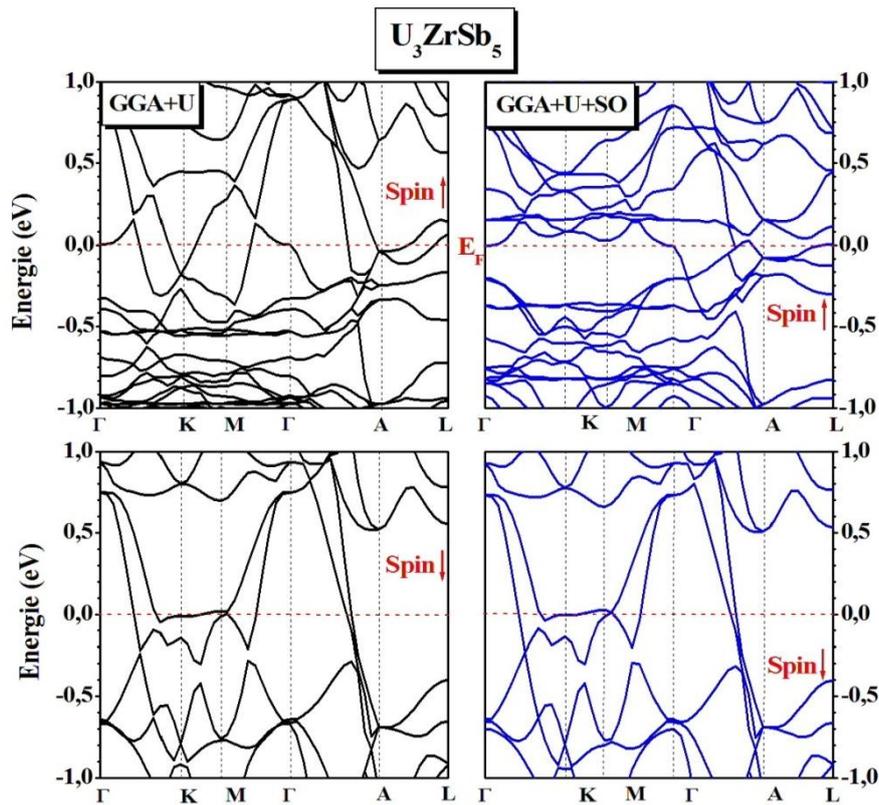


Figure III-7 : Structure de bande électronique pour le composé U_3ZrSb_5 avec le couplage spin orbite par l'approximation GGA+U.

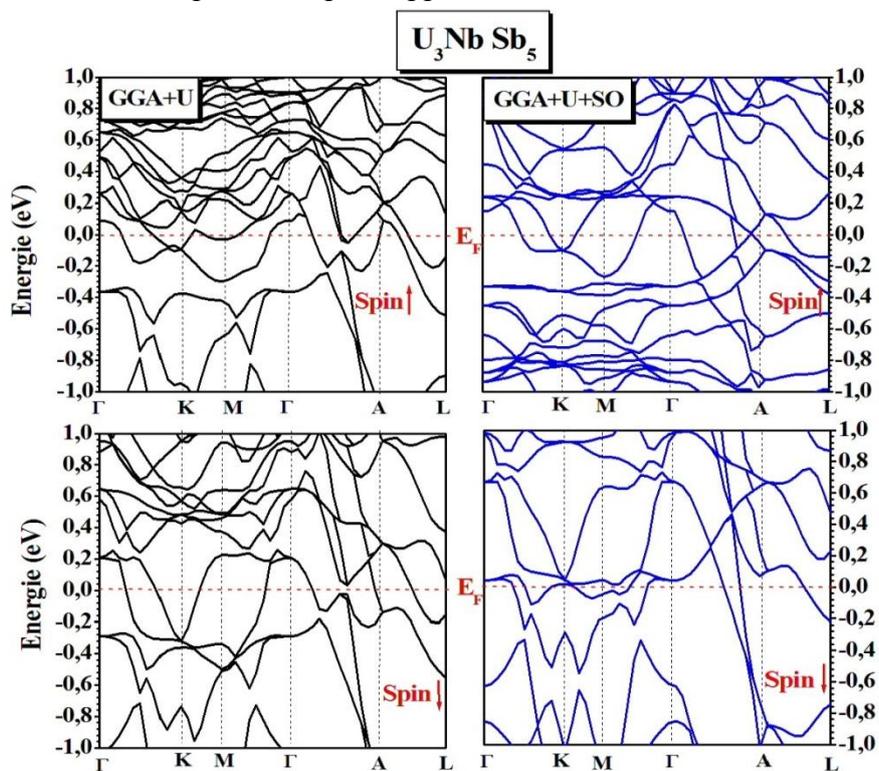


Figure III-8 : Structure de bande électronique pour le composé U_3NbSb_5 avec le couplage spin orbite par l'approximation GGA+U.

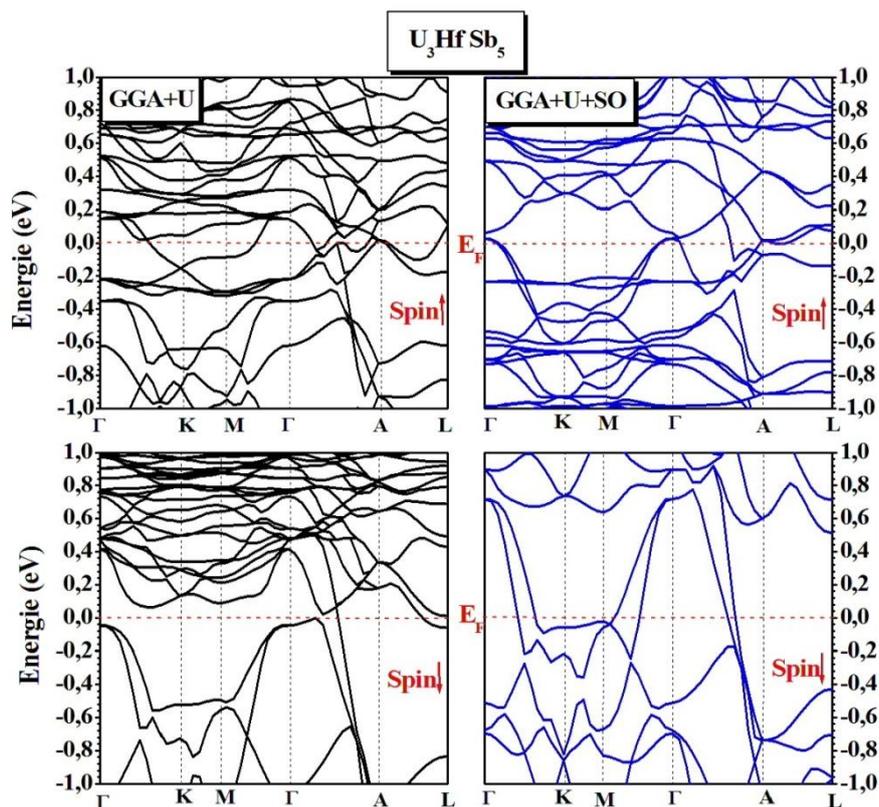


Figure III-9 : Structure de bande électronique pour le composé U_3HfSb_5 avec le couplage spin orbite par l'approximation GGA+U.

III.3.2. Densité d'états

Dans la méthode LAPW la densité d'états totale peut être décomposée en deux DOS partielles ce qui permet de l'exprimer de la manière suivante :

$$g(E) = g^{\text{out}}(E) + \sum_{t,l} g_l^t(E) \quad (\text{III.19})$$

Où $g_l^t(E)$ est le nombre des états disponibles par unité d'énergie dans une cellule unité à l'énergie E à l'intérieur de la sphère t présentant des harmoniques sphériques de nombre quantique azimutal (l). De la même façon, on définit la densité d'états $g^{\text{out}}(E)$.

Afin de fournir une image bien claire des contributions élémentaires de la structure électronique des composés U_3XSb_5 ($X = \text{Zr, Nb et Hf}$), nous avons également calculé les densités d'états totales et partielles (DOS et PDOS) de ce composé en utilisant les approximations GGA et GGA+ U avec $U = 4, 5$ et 3 eV. Ils sont représentés dans les figures III.10-12 (a) et (b). On peut facilement voir sur les figures III.10-12 (a) que les états électroniques des atomes (Zr, Nb et Hf), Sb (1) et Sb (2) présentent le même profil de DOS pour la structure électronique de spin majoritaire et de spin minoritaire, sauf que pour l'atome U, où il y a un décalage entre le spectre de la structure électronique de spin majoritaire et de spin minoritaire près du niveau de Fermi, ce décalage est d'environ 0.9 eV, confirmant la nature magnétique des composés U_3XSb_5 ($X = \text{Zr, Nb et Hf}$). Les bandes les plus basses comprises entre 11.5 à 8 eV sont formées principalement par les états '5s' Sb(1) et Sb (2). On outre dans la structure de bande majoritaire, les bandes d'énergie '5f' de l'Uranium sont situés dans la gamme d'énergie d'environ 2.5 eV. La bande de valence à une largeur de 5.5 eV et elle est divisé en deux régions dans le spin majoritaire. La première région de -5.5 eV à -1.5 eV est composé d'une grande partie des états '5p' de Sb (1) et Sb (2) avec une contribution mineure des états '4d' des atomes (Zr, Nb et Hf) et les états '6d' de U. La deuxième région de -1.5 eV jusqu'à E_F , provient des états '5f' de U avec une petite contribution des états '4d' (Zr, Nb et Hf) et '6d' U. D'autre part dans le spin minoritaire la largeur de bande de valence est dominée par les états '5p' de Sb (1) et Sb (2) avec un mélange des états '4d' (Zr, Nb et Hf) et '6d' U. Nous notons que les états '5p' de Sb (1) et Sb (2) hybrident fortement avec les états '4d' des (Zr, Nb et Hf) et les états '6d' et '5f' de U et occupent une large gamme d'énergie à partir de -5.5 jusqu'à 7 eV.

La densité d'état calculé par l'approximation GGA au niveau de Fermi $N(E_F)$ est 33.41, 34.22 et 30.29 États/eV pour les composés U_3ZrSb_5 , U_3NbSb_5 et U_3HfSb_5 respectivement dans la bande de spin majoritaire d'autre part cette densité $N(E_F)$ est 1.10, 5.68 et 1.25 États/eV pour les composés U_3ZrSb_5 , U_3NbSb_5 et U_3HfSb_5 respectivement dans la bande de spin minoritaire. Les états inoccupés juste au-dessus de E_F ont principalement un '5f' U caractère avec une petite contribution des états '4d' (Zr, Nb et Hf) et '6d' U, alors que les états à haute énergie dans la bande de conduction se compose de Sb (1) et Sb (2) '5p' mixtes avec les états '4d' (Zr, Nb et Hf) et '6d' U. La faible hybridation entre U '5f' et (Zr, Nb et Hf) '4d' en raison des états '5f' de U qui sont situées au minimum local des (Zr, Nb et Hf) '4d' conduit à la réduction des moments magnétiques total des atomes d'Uranium de sa valeur de charge d'espace libre et de produire des petits moments locaux dans le site des atomes (Zr, Nb et Hf) non magnétique (tableau III-3). Les figures III.10-12 (b) montre la distribution des densités d'états calculées par l'approximation GGA + U. On observe un effet remarquable de paramètre d'Hubbard U sur les états '5f' d'Uranium par rapport à celui de l'approximation GGA. A cette effet on résulte un déplacement des deux états occupés et inoccupés '5f' de U et le degré de U '5f' - (Zr, Nb et Hf) '4d' hybridation augmente allant de l'approximation GGA à GGA+U dans le spin majoritaire. En outre, la densité d'états au niveau de Fermi dans le spin majoritaire, $N(E_F) = 4.86, 6.52$ et 11.12 États/eV pour U_3ZrSb_5 , U_3NbSb_5 et U_3HfSb_5 respectivement, est largement réduite par rapport à celle de GGA, tandis que $N(E_F)$ dans le spin minoritaire est un peut monter.

Parmi les changements importants dans les états électroniques '5f' d'Uranium, nous pouvons voir sur les figures III.13-15 (b) que l'introduction de paramètre d'Hubbard U dans les calculs divise les états '5f' d'Uranium à des états U 'f5/2' déplacé vers le bas par une valeur de 1 eV en dessous du niveau de Fermi et d'autre états U 'f7/2' déplacé vers le haut par 2.3 eV au-dessus du E_F dans le spin majoritaire. La séparation entre les états f5/2 et f7/2 est d'environ 3.6 eV. Dans le cas de spin minoritaire les états U '5f' sont poussés vers le haut de sa position trouver par l'approximation GGA de 2.4 eV au-delà du E_F . Dans le spin majoritaire, la distribution des états U '5f' est élargi entre -1.5 et 2.5 eV par l'approximation GGA et -2.5 et 5 eV par l'approximation GGA+U. L'inclusion de couplage spin-orbite dans les figures III.10-12 (c) conduit à une diminution de la densité d'états de U '5f' par rapport à leur valeur sans SOC.

De plus, les états U ' $f_{5/2}$ ' sont décalé vers le bas par une valeur de 0.52 et 0.67 eV pour les deux composé U_3NbSb_5 et U_3HfSb_5 respectivement de même sorte les états U ' $f_{7/2}$ ' sont décalés vers le haut par la même quantité. Par contre dans le composé U_3ZrSb_5 ce décalage est resté presque le même.

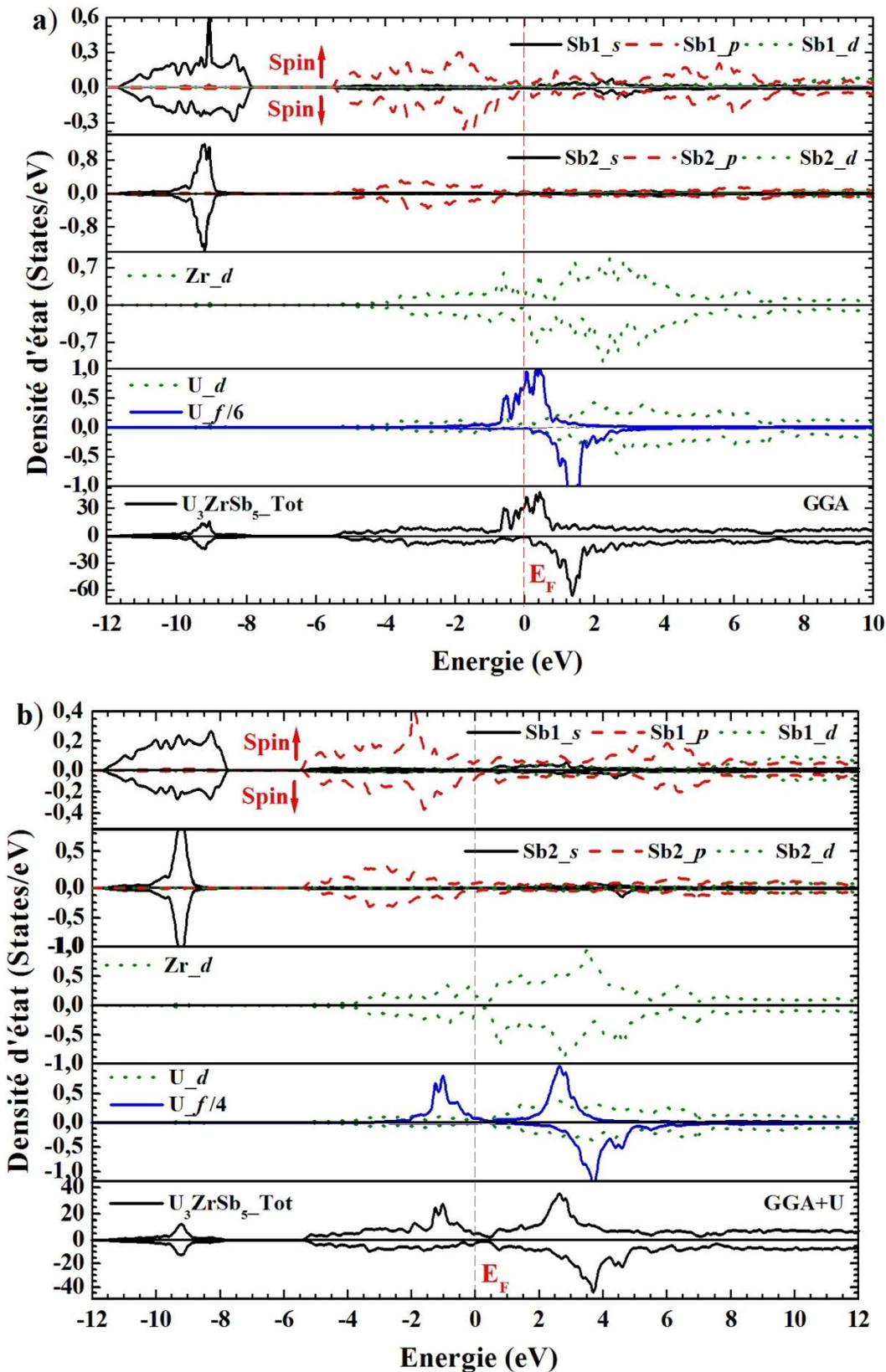


Figure III-10 : Densité d'état électronique totale et partielle pour le composé U_3ZrSb_5 avec a) l'approximation GGA, b) l'approximation GGA+U ($U=4eV$).

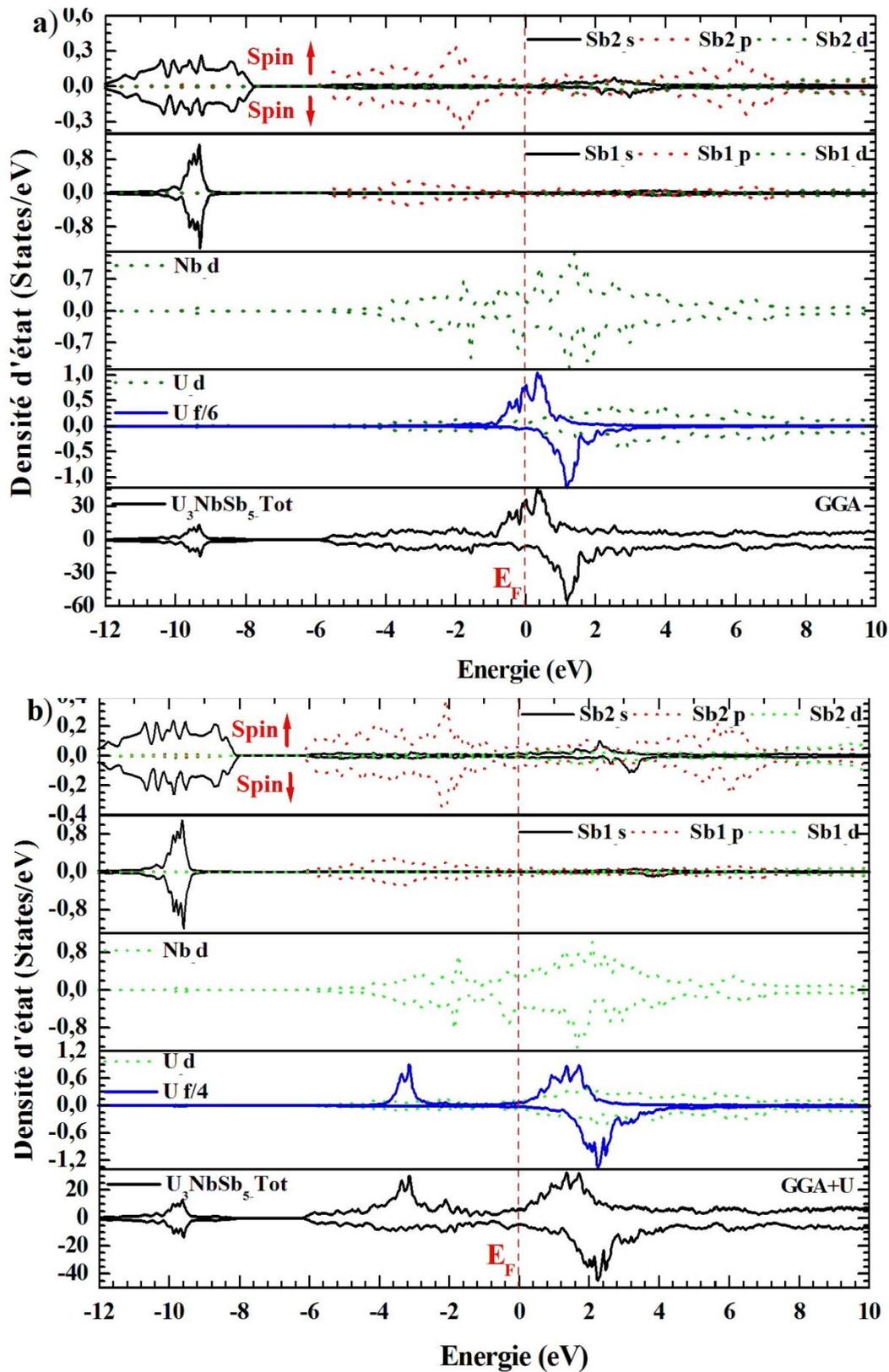


Figure III-11 : Densité d'état électronique totale et partielle pour le composé U_3NbSb_5 avec a) l'approximation GGA, b) l'approximation GGA+U ($U=5\text{eV}$).

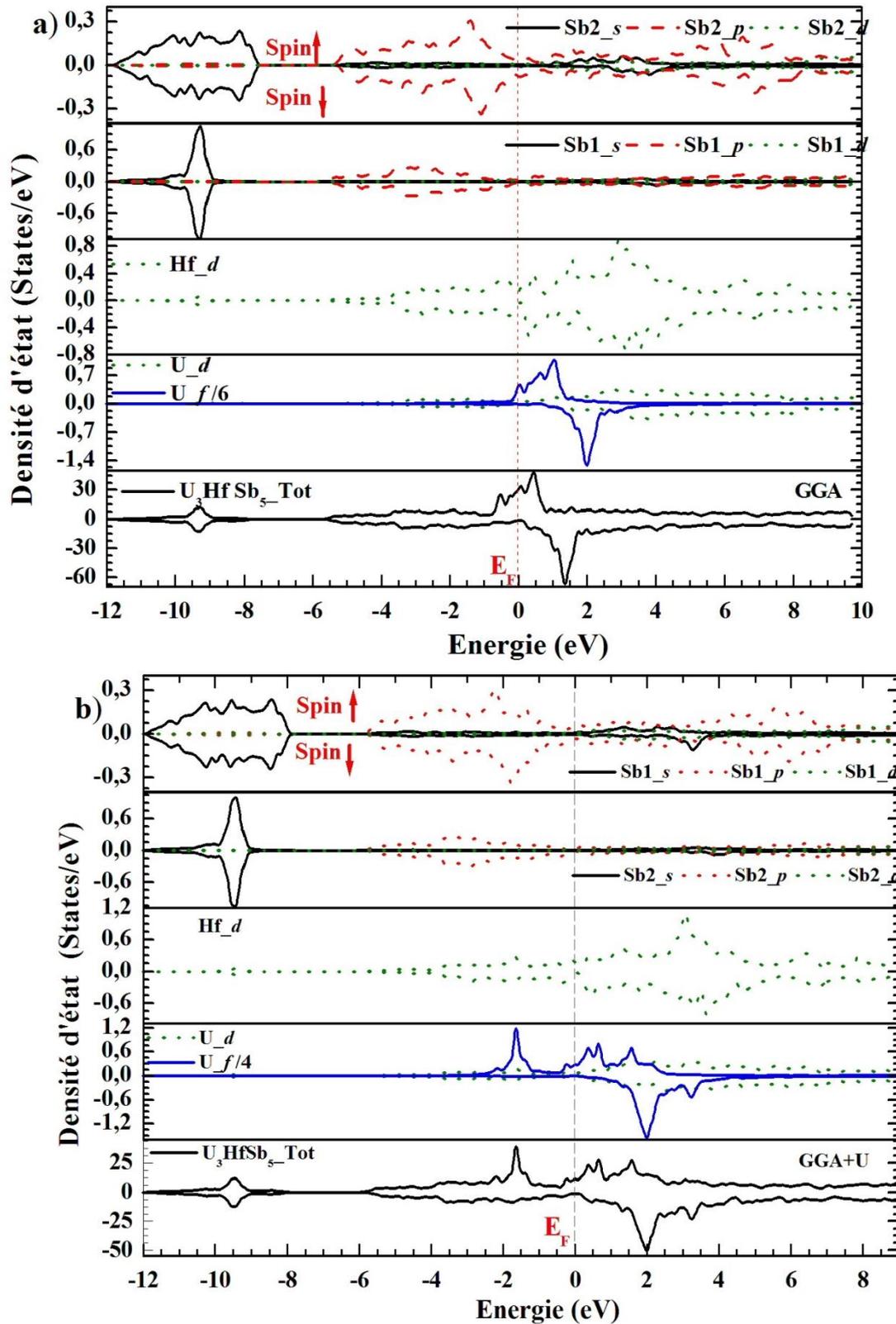


Figure III-12 : Densité d'état électronique totale et partielle pour le composé U_3HfSb_5 avec a) l'approximation GGA, b) l'approximation GGA+U ($U=3\text{eV}$).

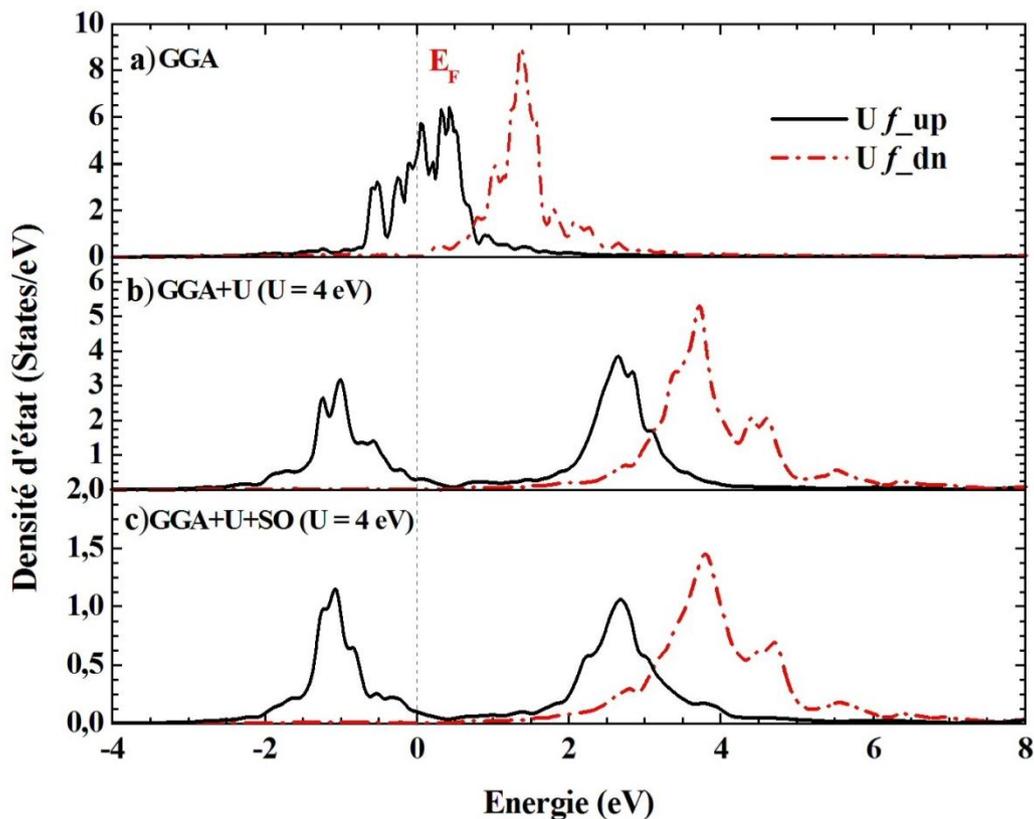


Figure III-13 : Densité partielle des états électroniques "5f " pour le composé U_3ZrSb_5 avec l'approximation a) GGA, b) GGA+U, c) GGA+U+SO.

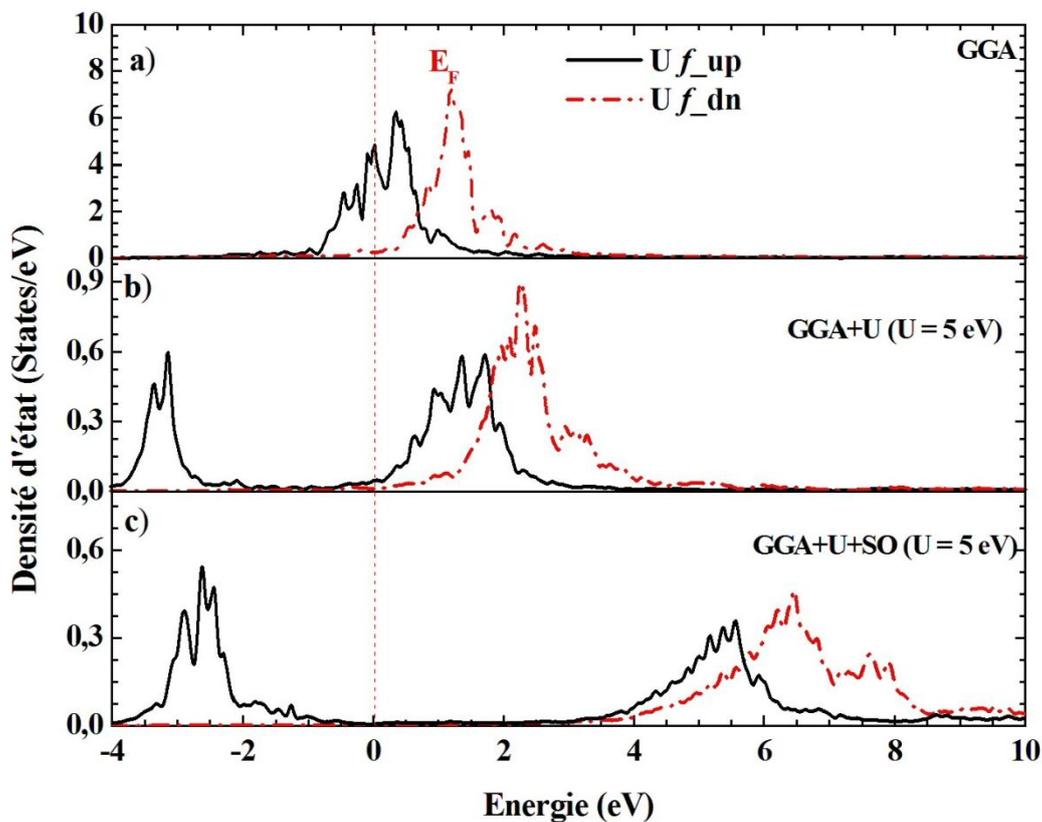


Figure III-14 : Densité partielle des états électroniques "5f " pour le composé U_3NbSb_5 avec l'approximation a) GGA, b) GGA+U, c) GGA+U+SO.

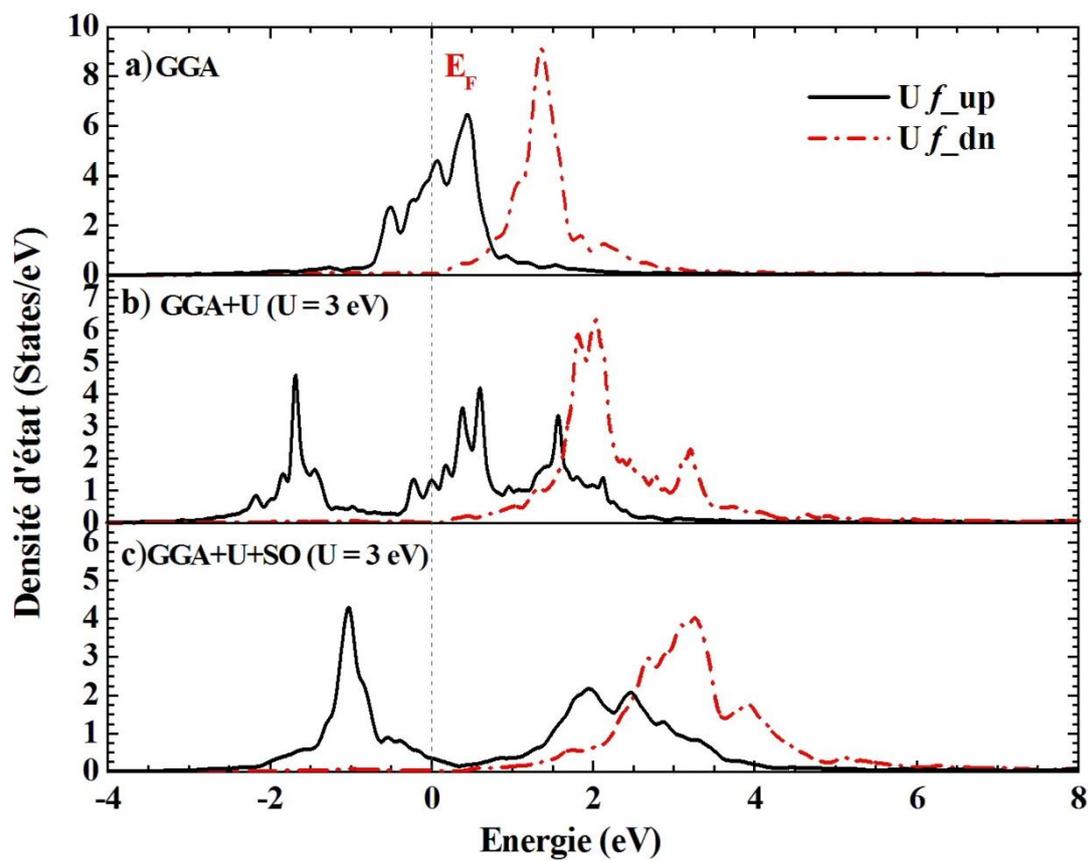


Figure III-15 : Densité partielle des états électroniques "5f " pour le composé U_3HfSb_5 avec l'approximation **a)** GGA, **b)** GGA+U, **c)** GGA+U+SO.

III.4. Les propriétés Magnétique

Pour étudier les propriétés magnétiques des U_3ZrSb_5 , U_3NbSb_5 et U_3HfSb_5 nous avons calculé le moment magnétique total dans la phase ferromagnétique au sein de l'approche GGA. Nos résultats montrent que le moment magnétique total viennent souvent des ions d'uranium U avec une petite contribution des atomes X (Zr, Nb et Hf). Les moments magnétiques calculées sont données dans le tableau III.3 ensemble avec les valeurs expérimentales [12]. Le mauvais accord remarquer entre nos valeurs calculées pour le moment magnétique et les data expérimental peut être attribuée à la non pertinence de l'approximation GGA a la manipulation des électrons $5f$ dans les composés d'actinides. Pour cette raison et pour obtenir des meilleurs résultats, nous avons aussi calculée le moment magnétique on utilisant l'approximation GGA + U.

Dans le présent calcul, on raison de trouver la valeur appropriée du terme de répulsion coulombien U , nous avons calculé le moment magnétique en utilisant les différentes valeurs de U (allant de 1 à 10 eV) figure III.1-3 (b). Le meilleur ajustement de notre moment magnétique calculé est donné à ($U=4, 5$ et 3 eV) pour les composés U_3XSb_5 ($X= Zr, Nb$ et Hf) respectivement. GGA+U augmente le moment magnétique d'Uranium pour le composé U_3ZrSb_5 par contre diminue dans les composés U_3NbSb_5 et U_3HfSb_5 . Pour les atomes Zirconium et Niobium dans les composés étudié cette approximation diminue le moment magnétique et augmente celui de l'atome de Hafnium dans U_3HfSb_5 ces résultats sont énumérés dans le tableau III.3.

Tableau III-3 : Moment magnétique total, moment magnétique en interstitielle et le moment magnétique des atomes U, Zr, Sb (1) et Sb (2)

		μ_{eff} (μ_B/U)	U	X	Sb(1)	Sb(2)	Int.
U₃ZrSb₅	GGA	2.802	2.189	0.085	-0.061	-0.069	2.874
	GGA+U	2.429	2.527	0.010	-0.068	-0.078	1.982
	Expt. [12]	2.42	-	-	-	-	-
U₃NbSb₅	GGA	2.263	2.407	-0.127	-0.130	-0.092	1.866
	GGA+U	2.177	2.200	-0.213	-0.100	-0.086	1.015
	Expt. [12]	2.22	-	-	-	-	-
U₃HfSb₅	GGA	2.386	2.636	0.031	-0.213	-0.157	2.550
	GGA+U	2.341	2.578	0.041	-0.173	-0.137	2.282
	Expt. [12]	2.18	-	-	-	-	-

III.5. Les propriétés Thermodynamique

Un réseau cristallin au zéro absolu est dans son état de base, aucun mode de phonon n'est excité. D'après les lois de la thermodynamique, lorsqu'un réseau cristallin est à une température supérieure au zéro absolu, son énergie n'est pas constante mais elle fluctue de manière aléatoire autour d'une valeur moyenne. Ces fluctuations d'énergie sont dues à des vibrations aléatoires du réseau, qui peuvent être vues comme un gaz de phonons (le mouvement aléatoire des atomes du réseau correspond à la chaleur). Comme ces phonons sont liés à la température du réseau, ils sont parfois nommés « phonons thermiques ».

III.5.1. Modèle quasi harmonique de Debye

Le modèle de Debye permet d'améliorer le comportement à basse température, la bonne variation de la température des propriétés thermiques ne peut être obtenue en traitant les vibrations quantifiées (phonon). Les investigations des effets thermiques dans cette étude sont effectuées avec la théorie quasi-harmonique de Debye [18], sans avoir à faire d'extension et à de calculs dynamiques compliqués. L'approximation isotropique utilisée pour déterminer la température de Debye est donnée par l'équation (III.5).

Nous appliquons le modèle quasi-harmonique de Debye [18-22] dans lequel la fonction non équilibrée de Gibbs $G^*(V, P, T)$ peut s'écrire sous la forme :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta(V), T] \quad (\text{III.5})$$

Où $E(V)$ est l'énergie total par unité de cellule, PV correspond à la constante de la pression hydrostatique, $\theta(V)$ est la température de Debye et A_{vib} est l'énergie vibrationnelle libre de Helmholtz qui peut être déterminée, de manière rigoureuse, par un calcul statistique, celui-ci nécessite la connaissance exacte des niveaux vibrationnels ; c'est pourquoi, il est usuel d'introduire l'approximation quasi-harmonique pour décrire A_{vib} . [23,24]

$$A_{vib}(\theta, T) = nKT \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}} \right) - D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right] \quad (\text{III.6})$$

Où n est le nombre d'atomes dans la cellule unitaire, $D\left(\frac{\theta}{T}\right)$ représente l'intégral de Debye pour le solide, θ est exprimée comme suit [24].

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[6\pi^2 V^{\frac{1}{3}} n \right]^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (\text{III.7})$$

Où le M est la masse moléculaire par unité de cellule et B_s est le module de compression adiabatique, estimé par la compressibilité statique [25] :

$$B_s \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dv^2}; \quad B_T(P, T) = B(V) = V \left(\frac{d^2 G^*(V, P, T)}{dv^2} \right)_{P, T} \quad (\text{III.8})$$

$f(\sigma)$ est donné par [26,27] :

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[\left(\frac{2}{3} \frac{1+\alpha}{1-2\alpha} \right)^{\frac{3}{2}} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\alpha}{1-\alpha} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^{-1} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III.9})$$

Par conséquent, le minimum de la fonction de Gibbs non-équilibrée, $G^*(V, P, T)$, peut être obtenu en dérivant par rapport au volume V :

$$\left. \frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial v} \right]_{P, T} = 0 \quad (\text{III.10})$$

En résolvant l'équation (III.8), on peut obtenir l'équation thermique de l'équation (EOS) $V(P, T)$. La capacité calorifique à volume constant C_V , la capacité thermique à température constante C_P et le coefficient de dilatation thermique α sont donnés par [25] :

$$C_v = 3nK\left[4D\left(\frac{\theta}{T}\right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T}-1}\right], C_p = C_v(1 + \alpha\gamma T) \quad (\text{III.11})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_v}{B_T V} \quad (\text{III.12})$$

Où γ est le paramètre de Gruneisen, est un paramètre sans dimension décrivant la relation entre une variation de fréquence d'un mode de vibration d'un réseau cristallin (phonon) et une variation de volume [25,28]. Il est défini comme suit :

$$\gamma = \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (\text{III.13})$$

La dilatation thermique est provoquée par l'augmentation de l'espacement moyen interatomique lorsque la température monte. Les atomes vibrent dans un état d'énergie potentielle minimale. La courbe d'énergie potentielle espacement est asymétrique (car il est plus facile pour les atomes de s'éloigner que de se rapprocher). Etant donné que les vibrations atomiques augmentent en croissant la température, l'espacement moyen augmente également [18-22,29-30].

En 1818, Dulong et Petit ont constaté que les chaleurs atomiques des solides, c'est-à-dire C_v ou C_p étaient de l'ordre de $3R$ soit $25J.K^{-1}.mol^{-1}$. Cette loi a joué un grand rôle dans la détermination des masses atomiques [31]. Cependant, elle n'est qu'une loi limite et n'est plus vérifiée à basse température. Einstein en 1907 a proposé un modèle qui rend compte du fait que la capacité thermique tend vers zéro quand la température tend vers le zéro absolu. Cette théorie a ensuite été reprise et améliorée par Debye [31].

III.5.2. L'effet thermique sur les propriétés structurales :

Les propriétés thermiques sont déterminées dans la plage de température de 0 à 800 K et de l'effet de la pression est étudié dans la gamme de 0 à 20 GPa.

Les figures III.16-18 (a) présente la variation relative du volume en fonction de la température à des pressions différentes. À très basse température le changement relatif est négligeable et les courbes commencent avec une pente nulle. La pente augmente fortement entre 20 et 100 K. au-dessus de 200 K le changement relatif à un comportement linéaire. D'autre part, lorsque la pression augmente, la variation relative $(V-V_0 / V_0)$ diminue à une température donnée.

La dépendance des deux chaleurs spécifique à volume constant C_V et à pression constante C_P en fonction de la température des composés U_3XSb_5 avec ($X=Zr, Nb$ et Hf) à des pressions différentes sont présentés dans les figures III.16-18 (b) et (d). A basse température limite, les deux chaleurs spécifiques C_V et C_P obéies au comportement de la loi de Debye T^3 . Cependant à haute température, C_V devient lisse et approche de la limite asymptotique classique de Dulong-Petit $C_V = 3nNk_B$ (224.54, 221.14 et 219.90 J/molK) pour les trois composés U_3ZrSb_5 , U_3NbSb_5 et U_3HfSb_5 , respectivement, alors que C_P suit une augmentation linéaire. A zéro pression et une température $T = 300$ K, nos valeurs calculées de C_V et C_P pour U_3ZrSb_5 , U_3NbSb_5 et U_3HfSb_5 sont (217.18, 217.14 et 217.14 J/mol.K) et (220.83, 220.94 et 220.23 J/mol.K), respectivement. La température de Debye (θ_D) est un paramètre important, qui caractérisent les propriétés thermiques de matières solides. C'est la température au-dessus de laquelle le cristal se comporte de façon classique, parce que les vibrations thermiques deviennent plus importantes que les effets quantiques. La variation de la température de Debye en fonction de la température à des pressions fixes est représentée sur les figures III.16-18 (c). On peut voir que (θ_D) est à peu près constant de 0 à 200 K et décroît linéairement si la température augmentées. Lorsque elle augmente de 0 à 800 K, la température de Debye (θ_D) diminue de (4.19%, 4,21% et 3.98%), (1.7%, 2% et 0.75%) et (1.01%, 1.62% et 1.15%) du U_3XSb_5 avec ($X=Zr, Nb$ et Hf) à 0, 10 et 20 GPa, respectivement. Notre calcul (θ_D) à pression nulle et à la température ambiante est égale à 244.84, 249.04 et 258.49 K les trois composés.

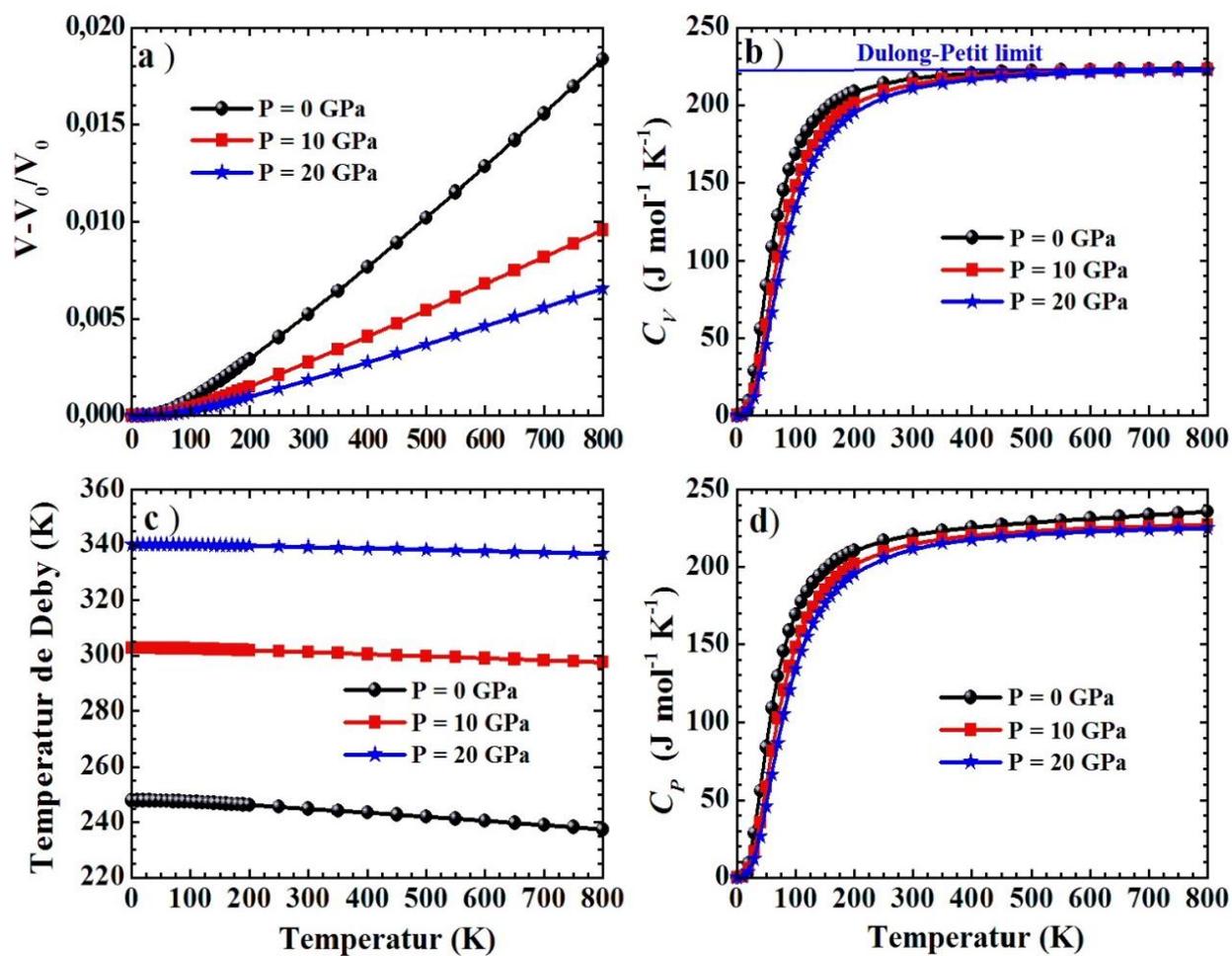


Figure III-16 : Variation de a) relative volume, b) capacité thermique C_V , c) température de Debye, d) capacité calorifique C_P pour le composé U_3ZrSb_5 .

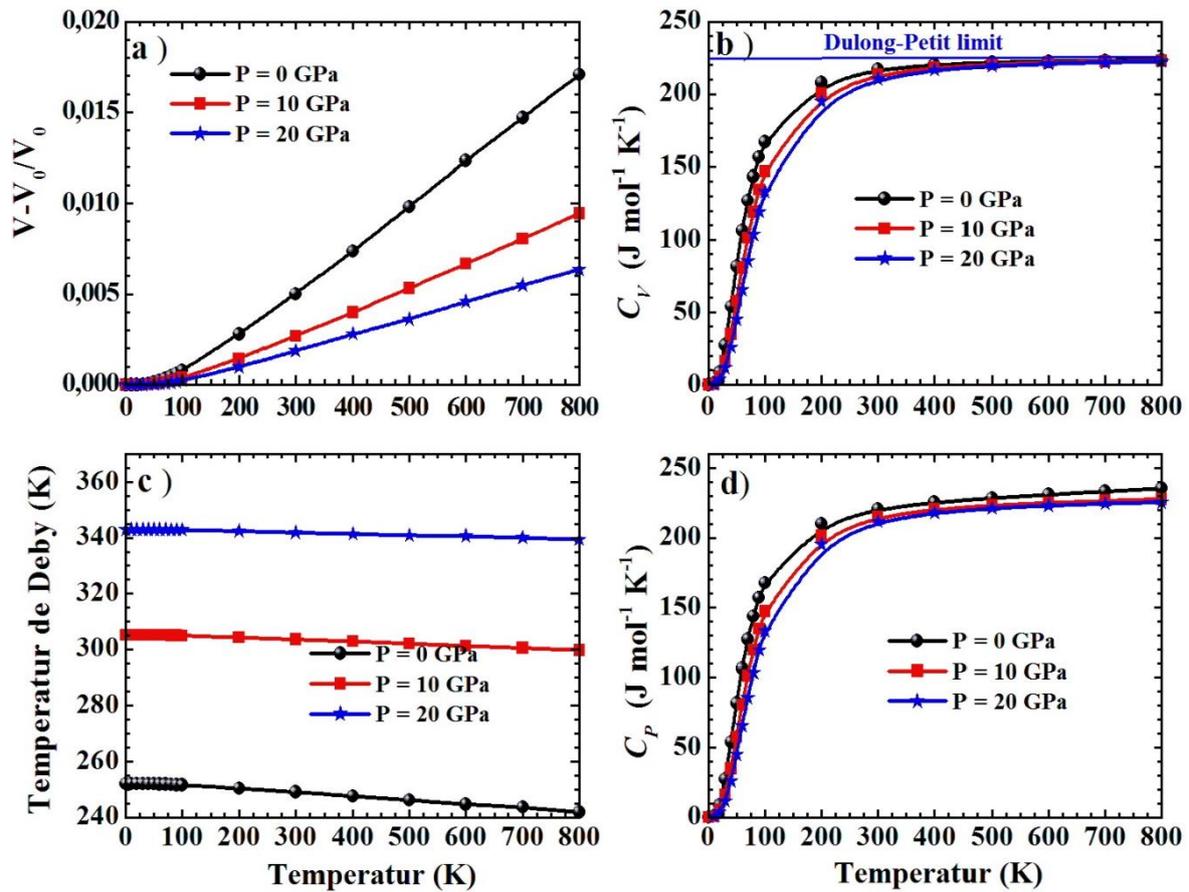


Figure III-17 : Variation de a) relative volume, b) capacité thermique C_V , c) température de Debye, d) capacité calorifique C_P pour le composé U_3NbSb_5 .

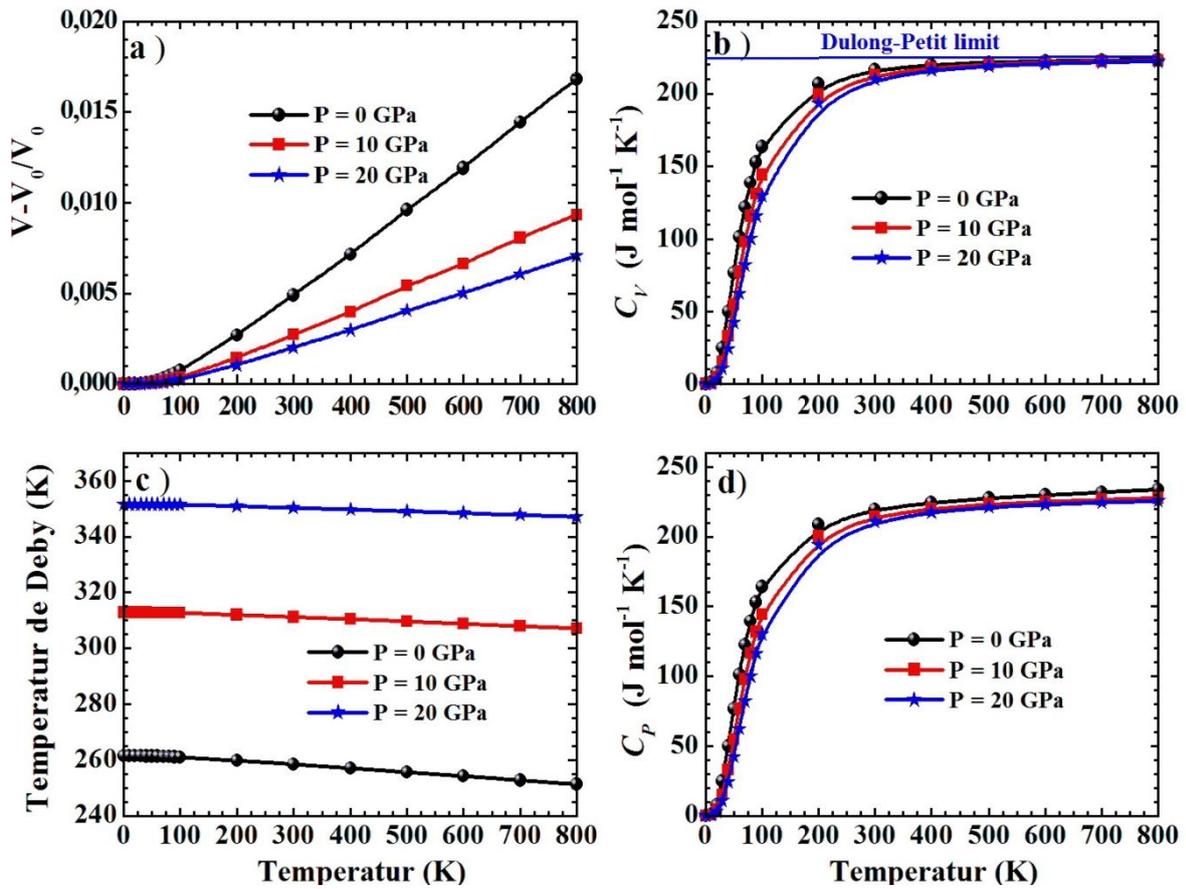


Figure III-18 : Variation de a) relative volume, b) capacité thermique C_V , c) température de Debye, d) capacité calorifique C_P pour le composé U_3HfSb_5 .

III.6. Références bibliographiques :

- [1] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** (1996)3865 .
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **B864** (1964)136.
- [3] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **A1133** (1965)140.
- [4] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, Wien97, Viena University of Technology 1997.[Improved and updated Unix version of the original copyrighted WIEN-code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, in : Commun. 59, 399 (1990)].
- [5] S. Wada, Physica B. **378–380** (2006)369–370 .
- [6] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, Wien97, Viena University of Technology 1997.[Improved and updated Unix version of the original copyrighted WIEN-code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, in : Commun. 59 (1990) 399].
- [7] J.P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, Physical Review B 54 (1996)16533.
- [8] S.J. Volsko, L. Willk, M. Nusair.(Accurate Spin-Dependent Electron Liquid correlation Energies for local Spin Density Calculations: A Critical Analysis). Can.J. Phys.58 (1980)1200.
- [9] M. Brylak, W. Jeitschko, Z. Kristallogr. Suppl. 5 (1992) 34.
- [10] M. Brylak, W. Jeitschko, Z. Naturforsch. B: Chem. Sci. 49 (1994) 747–752.
- [11] A.V. Tkachuk, S.J. Crerar, X. Wu, C.P.T. Muirhead, L. Deakin, A. Mar, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 848 (2005) FF2.6.1.
- [12] A.V. Tkachuk, C. P.T. Muirhead, A. Mar, Journal of Alloys and Compounds 418 (2006) 39–44.
- [13] A. Mar, O. Tougait, M. Potel, H. Noël, E. B. Lopes, Chem. Mater., 2006, 18 (18), pp 4533–4540.
- [14] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30(1944)5390 .
- [15] S.H.D. Moore, L. Deakin, M.J. Ferguson, A. Mar, Chem. Mater. 14 (2002) 4867.
- [16] A.H. Reshak, H. Kamarudin, S. Auluck, I.V. Kityk, J. Solid State Chem. 186 (2012) **47**.
- [17] R. Khenata, A. Bouhemadou, A.H. Hussain, R. Ahmed, B. Bouhafs, D. Rached, Y. Al-Douri, M. Rérat, Phys. Rev. **B75** (2007) 195131.
- [18] M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luana, Comput. Phys. Commun. 157 (2004) 57.
- [19] G. Faverjon, Thermodynamique Cours, Méthodes, Exercices résolus, Bréal 2003.
- [20] C. Lhuillier, J. Rous, Introduction à la thermodynamique, Dunod 1994.

- [21] J.L. Battaglia, A. Kusiak, J.R. Puiggali, Introduction aux transferts thermiques, Dunod 2010.
- [22] D.V. Schroeder. An introduction to thermal physics, Addison-Wesley 1999.
- [23] D.Errandonea, M. Somayazulu, D. Hausermann, Phys. Sta. Sol. B 1 (2002) 231.
- [24] D. Errandonea, J. Pellicer-Porres, F.J. Manjon, A. Segura, Ch.Ferrer-Roca, R.S. Kumar, Phys Rev B 73 (2006) 224103.
- [25] L.P. Li, Y.G. Su, G.S. Li, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 054105.
- [26] D. Errandonea, Europhys. Lett. 77 (2007) 56001.
- [27] V. Panchal, N. Garg, A.K. Chauhan, B. Sangeeta, S. M. Sharma, Sol. St. Com. 130 (2004) 203.
- [28] J. Perrin, D. Vielzeuf, A. Ricolleau, H. Dallaporta, S. Valton, N. Floquet , American Mineralogist, 100 (2015) 674.
- [29] Y.O. Ciftci, K. Colakoglu, E. Deligoz, U. Bayhan, J. Mater. Sci. Technol., 28 (2012), 155.
- [30] A. P. A. Marques, F. V. Motta, E. R. Leite, P. S. Pizani, J. A. Varela, E. Longo, D. M. A. de Melo, J. Solid State Chem. 178 (2005) 2346.
- [31] A. T. Petit, P. L. Dulong, 10 (1819) 395.

Dans ce travail, nous avons effectué une étude systématique sur les antimonides à base d'Uranium dans les états paramagnétiques et ferromagnétiques. Le calcul de ces matériaux est réalisé en utilisant la méthode des ondes planes augmentées, à potentiel total (FP-LAPW+lo), avec la considération de l'approximation du gradient généralisé (GGA et GGA+U). La méthode FP-LAPW, est l'une des méthodes les plus puissantes, elle est exacte, autant qu'elle utilise un potentiel total et des fonctions d'onde réelle, rapide et prometteuse.

Les propriétés thermodynamiques sont prédites par le modèle de Debye quasi-harmonique, dans lequel les vibrations du réseau sont prises en compte.

- ✓ Les paramètres structurels calculés sont trouvés en bon accord avec les données expérimentales.
- ✓ Nous avons constaté que les composés U_3XSb_5 avec (X=Zr, Nb et Hf) sont des matériaux ferromagnétiques.
- ✓ La structure de bandes de ces matériaux ont un comportement métallique pour les deux orientations de spin. La région proche du niveau de Fermi a pour origine essentielle l'hybridation 'f' du U et 'd' pour les métaux de transition.
- ✓ En outre, nous présentons une étude comparative entre les structures de bandes, structures électroniques, les densités totales et partielles des états et des moments locaux calculés au sein de l'approximation GGA et GGA + U, où nous avons vu les effets évidents du paramètre Hubbard U sur l'atome d'uranium "5f".
- ✓ La variation relative de volume, de capacités thermiques et la température de Debye avec la température et la pression sont obtenus avec succès.
- ✓ Bien que les valeurs expérimentales de variation relative de volume, la température de Debye et les capacités de chaleur (C_V et C_P) sous haute température et la pression ne sont pas encore établies.

Cette étude nous a permis d'avoir une idée globale sur les propriétés physiques des antimonides d'Uranium. Ce travail sera certainement une contribution importante à la littérature.

Au niveau des perspectives de notre étude, elles seront tributaires des méthodes de calcul choisies et dépendront aussi des orientations. A ce propos, il pourrait être intéressant de poursuivre des investigations sur les points suivants :

- ✎ Utiliser d'autres théories comme la théorie de transport semi-classique de Boltzmann pour calculer les propriétés thermoélectrique.
- ✎ Prédire l'évolution des propriétés physiques en fonction de la pression et la température.

Cependant, il n'en reste pas moins que ce travail montre qu'il est possible de mieux comprendre et d'espérer améliorer les propriétés des solides par le biais de la modélisation et de la comparaison attentive des résultats théoriques et expérimentaux.

Abstract

The aim of this work is the investigation of the structural, magnetic, electronic and thermodynamic of Antimonide Uranium U_3XSb_5 with ($X = Zr, Hf, Nb$) are crystallized in the hexagonal structure of space group (P63 / mcm) in the paramagnetic and ferromagnetic states. The calculation of these materials is carried out using the method of augmented plane wave, in total potential (FP-LAPW + lo) implemented in the program WIEN2k. When the potential exchange-correlation was treated with the approximation of the generalized gradient GGA Wu and Cohen. Furthermore, the approximation GGA + U (where U is Hubbard correlation terms) is used to treat f electrons properly. The thermodynamic properties are realized by the Debye model quasi-harmonic in which the lattice vibrations are taken into account. So our calculated on the structural parameters allowed to reproduce satisfactorily the major trends that are experimentally observed and with success. The magnetic study of these compounds indicates that these materials are ferromagnetic. In addition, we present a comparative study between the band structures, electronic structures, total and partial densities of states and local times calculated by the GGA and GGA + U approximation. Our band structure calculations show the behavior of this metal ferromagnetic compound. The relative change in volume of the heat capacities and Debye temperature with the temperature and pressure are obtained successfully.

Résumé

L'objectif de ce travail est l'investigation des propriétés structurales, magnétiques, électroniques et thermodynamiques des Antimonide à base d'Uranium U_3XSb_5 avec ($X= Zr, Hf, Nb$) sont cristallise dans la structure hexagonale d'espace de group (P63 / mcm) dans les états paramagnétiques et ferromagnétiques. Le calcul de ces matériaux est réalisé en utilisant la méthode des ondes planes augmentées, à potentiel total (FP-LAPW+lo) implémentée dans le programme Wien2k. Lorsque, le potentiel d'échange-corrélation a été traitée avec l'approximation du gradient généralisé GGA de Wu et Cohen. En outre, l'approximation GGA + U (où U est les termes de corrélation Hubbard) est utilisée pour traiter les électrons 'f' correctement. Les propriétés thermodynamiques sont réalisées par le modèle de Debye quasi-harmonique, dans lequel les vibrations du réseau sont prises en compte. Ainsi notre calcul sur les paramètres structurales a permis de reproduire de manière satisfaisante les grandes tendances qui sont observées expérimentalement et avec un succès. L'étude magnétique de ces composés montre que ces matériaux est ferromagnétique. En outre, nous présentons une étude comparative entre les structures de bandes, structures électroniques, densités total et partielles des états et des moments locales calculées par l'approximation GGA et GGA+U. Notre calcul de structure de bande montré le comportement métallique de ce composé est ferromagnétique. La variation relative de volume, de capacités thermiques et la température de Debye avec la température et la pression sont obtenus avec succès.

المخلص

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية، المغناطيسية و الحرارية للانتيمونيدات باساس اليورانيوم U_3XSb_5 مع ($X = Zr, Hf, Nb$) تتبلور في بنية سداسية من مجموعة الفضاء (P63/mcm) في لامغناطيسية و المغناطيسية. قمنا بتطبيق طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا بكل الإلكترونات (FP-LAPW+lo) والتي تنفذ في البرنامج Wien2k و باستعمال تقريب التدرج المعمم GGA وي وكوهين. علاوة على ذلك، يتم استخدام التقريب GGA+U (حيث U هي شروط الترابط هوبارد) لعلاج الإلكترونات 'أف' بشكل صحيح. نتحقق الخصائص الحرارية من خلال نموذج ديبياي شبه التوافقي، حيث يتم أخذ الاهتزازات الشبكية في الاعتبار. كذلك من خلال حساب المعاملات الهيكلية يسمح لإعادة إنتاج مرضي للاتجاهات الرئيسية التي لوحظت تجريبيا وبنجاح. دراسة المغناطيسية لهذه المركبات تشير إلى أن هذه المواد مغناطيسية. وبالإضافة إلى ذلك، فإننا نقدم دراسة مقارنة لتركيب النطاق، الهياكل الإلكترونية، الكثافة العامة و الجزئية و العزوم المحلية حيث يحتسب بواسطة GGA و GGA + U. وتبين من خلال حساب تركيب النطاق ان هذا المركب من المعادن المغناطيسية. وتم الحصول بنجاح على تغيير الحجم النسبي، درجة الحرارة ديبياي بدلالة درجة الحرارة و الضغط.