

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
ACULTE DES SCIENCES EXACTES  
SIDI BEL ABBÈS

# ***THESE DE DOCTORAT*** ***DE 3<sup>ème</sup> CYCLE***

*Présentée par : YAHI Nadia*

*Domaine : Sciences de la Matière*

*Filière : Physique*

*Intitulé de la formation : Modélisation et simulation numérique*

*Intitulé :*

*Etude ab-initio des propriétés structurales  
électroniques et magnétiques du composé FeO*

*Soutenue le : ...../.../2020*

*Devant le jury composé de :*

**Président :** ABIDRI Boualem

Prof. ULD. SBA

**Examinatrices :** Mme TAYEBI Nadja

MCA UDL. SBA

Mme BOUDIA Keltouma

MCA Univ. TISSEMSILT

**Directeur de thèse :** AMERI Mohammed

Prof. UDL. SBA.

*Année universitaire : 2019-2020*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail*

*À mes très chers parents*

*À mon Frère et à ma Sœur*

*À tous les êtres qui me sont chers*

*À tous qui m'ont aidé de près ou de loin à réaliser ce  
mémoire*

*Yahi Nadia*

# Table des matières

<b><u>INTRODUCTION GENERALE</u></b>	<b>1</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>5</b>
<b><u>CHAPITRE I :Généralité sur le magnétisme</u></b>	<b>6</b>
<b>I .1 introduction :</b>	<b>6</b>
<b>I .2 Les matériaux magnétiques</b>	<b>6</b>
<b>I .3 Les grandeurs magnétiques et leur mesure</b>	<b>7</b>
<b>I .4 Le moment magnétique</b>	<b>7</b>
<b>I .5 Magnétisation et champ</b>	<b>8</b>
<b>I .6 Classification des matériaux magnétiques</b>	<b>9</b>
<b>I .6 .1 Matériaux magnétiques non ordonnés (magnétisme non-coopératif)</b>	<b>10</b>
<b>I .6 .2 Matériaux magnétiques ordonnés (magnétisme coopératif)</b>	<b>11</b>
<b>I .7 Cycles d'hystérésis des matériaux magnétiques</b>	<b>15</b>
<b>I .7.1 Phénomène d'hystérésis des matériaux ferromagnétiques :</b>	<b>16</b>
<b>I .8 Classification des matériaux ferromagnétiques (cycle d'hystérésis)</b>	<b>17</b>
<b>I .8.1 Matériaux magnétiques doux</b>	<b>17</b>
<b>I .8.2 Matériaux magnétiques durs</b>	<b>18</b>
<b>I .9 Interactions d'échange</b>	<b>19</b>
<b>I .9.1 Échange direct entre spins</b>	<b>19</b>
<b>I .9.2 Atomes à deux électrons de valence</b>	<b>20</b>
<b>I .10 Magnétisme dans le modèles des électrons itinérants</b>	<b>23</b>
<b>I .10.1 Le magnétisme des électrons totalement libres</b>	<b>24</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>26</b>

<b><u>CHAPITRE II : Méthodes De Calcul</u></b>	<b>28</b>
II.1 Introduction	28
II.2 Equation de Schrödinger	29
II.3 Approximation de Born-Oppenheimer :	30
II.4 Approximation de Hartee	31
II.5 Approximation de Hartee-Fock	32
II.6 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT)	34
II.7 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	34
II.8 Les équations de Kohn-Sham	36
II.9 Traitement de terme d'échange et corrélation	37
II.10 Approximation de la densité locale (LDA)	37
II.11 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	38
II.12 Approximations du gradient généralisé avec la correction d'Hubbard ( GGA+U):	40
II.13 L'approximation DFT + U	40
II.14 Résolution des équations de Kohn et Sham	42
II.15 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	44
II.15.1 introduction	44
II.15.2 La méthode APW	45
II.15.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP- LAPW)	48
II.15.3 –a) Principe de la méthode LAPW	48
II.15.3 –b) Les énergies de linéarisation ( <i>El</i> )	50
II.15.3 –c) Détermination des fonctions de base	51
1) Les fonctions radiales non relativistes	51
2) Les fonctions radiales relativistes	53
3) Détermination des coefficients <i>B<sub>lm</sub></i> et <i>A<sub>lm</sub></i>	55
II.15.3 –d) Détermination des potentiels	57
II.15.3 –e) Les équations variationnelles (synthèse de l'hamiltonien et des matrices de chevauchement) :	61
II.15.3–f) La contribution interstitielle	62
II.15.3–g) Les termes sphériques	65



II.15.3 –h) Les éléments de matrice non-sphériques	66
II.15.3 –j) Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW	68
▪ La méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)	68
▪ La méthode APW+lo	69
II.15.3 -k) Le code Wien2K	70
<b>REFERENCES</b>	<b>74</b>
<b><u>Chapitre III : Résultats et Discussion</u></b>	<b>79</b>
III-1 Introduction	79
III-2 Matériaux Etudiés Et Détails De Calcul	79
III-2-1 Structure Cristallographique Du Monoxyde De Métaux De Transition FeO	79
III-2-2 Détails De Calcul	79
III. 3. Stabilité Magnétique Du Composé FeO	81
III. 3. 1. L'optimisation Des Différents Etats Magnétiques	83
III-4 Propriétés Structurales	83
III.5 Propriétés Electroniques	89
III-5-1 Structures De Bandes	89
III-5-2 Les Densités D'états	93
III-6 Propriétés Magnétiques	94
<b>Références</b>	<b>97</b>
<b><u>Conclusion Générale</u></b>	<b>99</b>

# La liste des figures

<b>Figure I.1</b> Classification des matériaux magnétiques. ....	9
<b>Figure I. 2 :</b> Domaines magnétiques à l'intérieur d'un matériau ferromagnétique : (a) en l'absence de champ magnétique extérieur ( $H_{ext}$ ), (b) après l'application de $H_{ext}$ jusqu'à la. 12	
<b>Figure I.3 :</b> Antiferromagnétisme (a) : réseau de spins - (b) : $M(H)$ (c) : $\chi(T)$ . ....	13
<b>Figure I.4 :</b> Classification des éléments du tableau périodique suivant leurs comportements 14	
<b>Figure I.5:</b> Cycles d'hystérésis correspondants aux différents types de matériau .....	15
<b>Figure I. 6:</b> Aimantations des domaines magnétiques d'un monocristal ferromagnétique en l'absence de champ magnétique extérieur. ....	16
<b>Figure I. 7 :</b> Courbe de première aimantation (OA) d'un matériau ferromagnétique, et cycle d'hystérésis (ABCDEF) de ce matériau, lorsque le champ extérieur varie alternativement de $+H_s$ à $-H_s$ . ....	16
<b>Figure II-1 :</b> Schéma de cycle auto-cohérent (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham. ....	44
<b>Figure. II.2 :</b> potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions (a) potentiel total et (b) potentiel Muffin-Tin. ....	45
<b>Figure II-3 :</b> Potentiel « Muffin-Tin» .....	46
<b>Figure II-4 :</b> La résolution de l'équation de poisson par la méthode de la pseudo-charge. ....	60
<b>Figure II-5 :</b> Calcul du potentiel d'échange et de corrélation .....	61
<b>Figure II-6 :</b> Calcul de $V_{PW}$ .....	65
<b>Figure II-7 :</b> Calcul de la contribution non-sphérique à l'hamiltonien .....	68
<b>Figure II-8:</b> Schéma du code WIEN2k .....	73
<b>Figure III-3-1 :</b> (a) FM, (b) AFI ([001]), et (c) AFII ([111]) super cellule ( $2 \times 2 \times 2$ ), avec l'ordre magnétique, produit par VESTA .....	81
<b>Figure III-3-2 :</b> La Cellule rhomboédrique à l'ordre magnétique. a) Cellule primitive et b) cellule conventionnelle, produites par VESTA. ....	82
<b>Figure III-4.1 :</b> L'énergie total en fonction du volume de FeO avec GGA pour les différents états magnétiques de spin NM, FM et AFM. ....	87

## La liste des figures

---

<b>Figure III-4.2:</b> Les énergies totales en fonction du volume pour le FeO dans GGA+U pour les différents états magnétique de spin NM, FM et AFM. ....	88
<b>Figure III-5.1.</b> Structure de bande calculée à l'état d'équilibre pour le composé FeO (AFII(rB1) idéal), <b>a)</b> spin up et <b>b)</b> spin dn. en utilise la GGA+U avec S.O.C .....	91
<b>Figure III-5.2.</b> Structure de bande calculée à l'état d'équilibre pour le FeO (AFII(rB1) déformé), .....	92
<b>Figure III-6.1.</b> Densité totale et partielle des états de FeO dans la configuration de spin antiferromagnétique AFII, ((a) (AFII (rB1) - déformé)) et ((b) (AFII (rB1) - idéal)). Méthode GGA + U avec couplage spin-orbite .....	94

## La liste des tableaux

**Tableau III-4.1:** les constantes de réseau calculé a l'équilibre :  $a$  (Å) ,  $c/a$ , volume d'équilibre  $V_0$  (Å<sup>3</sup>), le module de compressibilité  $B_0$  (GPa) et de sa dérivée première  $B'$ , l'énergie total  $E$ (eV) dans les différentes configurations de spin magnétique (non-magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM)) de FeO on utilisant GGA et GGA + U (les résultats de la GGA + U sont indiquées en parenthèse.  
 ..... 85

**Tableau III-5.1.** Les écarts de bande fondamentaux  $\Delta_{\text{fun}}$  (en unités eV) de FeO provenant de différentes approches théoriques sont comparés aux résultats expérimentaux ..... 90

**Tableau III-6.1.** Les valeurs calculées des moments magnétiques totaux et partiels ( $\mu_B$ ) dans différentes états magnétiques (AFM et FM de FeO dans GGA et GGA+U (les résultats du GGA+U sont donnés entre parenthèses)), sont comparées à d'autres calculs et expériences.  
 ..... 95

*Introduction*

*Générale*

# Introduction générale

Aujourd'hui, la science et la technologie jouent un rôle de plus en plus important dans notre environnement et elles contribuent à la transformation des sociétés, les différentes connaissances générées et les différentes méthodologies utilisées se traduisent par une multitude d'applications omniprésentes dans notre vie quotidienne. Le développement des techniques de simulation informatique nous permet de calculer les propriétés structurales et électroniques avec une grande précision grâce à la méthode du premier principe.

Actuellement, l'explication des phénomènes quantiques (électroniques, magnétiques et optiques ...) est possible dont les expérimentations étaient impossibles auparavant. La mécanique quantique est devenue un aspect capital en physique moderne car elle joue un rôle essentiel pour la description et la compréhension des phénomènes naturels. En conséquence, dès que ces derniers se produisent à une échelle atomique ou subatomique, ils ne sont expliqués que dans le cadre de la physique quantique. Par exemple, l'existence et les propriétés des atomes, la liaison chimique, la propagation d'un électron dans un cristal, etc... Ne peuvent pas être comprises par mécanique classique. La mécanique quantique est considérée comme la base de notre compréhension de tous les phénomènes naturels. La matière dont est formé le monde autour de nous est constituée de particules discrètes, de taille sub-microscopique, dont les lois du comportement sont décrites par les théories atomiques. Les états d'organisation de la matière varient considérablement du désordre des atomes ou des molécules d'un gaz à basse pression à l'ordre presque parfait d'atomes dans un monocristal.

L'excitante et arrangement atomique et la microstructure et la nature des liaisons chimiques sont définies les propriétés des matériaux, l'étude des relations entre l'organisation à l'échelle

atomique, la microstructure et les propriétés des matériaux constituent le domaine de la science des matériaux.

La science des matériaux joue un rôle très intéressant dans le développement technologique et la recherche scientifique. Le développement des simulations informatiques a favorisé des études importantes dans le domaine de la matière condensée. Depuis plus de deux décennies, Les composés à base de métaux de transition présentent un grand intérêt grâce à leurs extraordinaire variété de Propriétés magnétiques et électroniques En effet, ils peuvent être caractérisé par un ordre ferromagnétique, ferrimagnétique ou antiferromagnétique' L'état fondamental peut être isolant, semi-conducteur métallique ou mêmes supraconducteur pour une température supérieure à celle de l'azote liquide. Cette transition vers un état supraconducteur que l'on rencontre pour certains composés d'oxydes de métaux de transition, ouvre tout un champ de réflexions et d'applications nouvelles. En particulier, la diversité des propriétés rencontrées pour les composés à base d'oxydes de métaux de transition, est attribuée aux effets de corrélation électronique dus à la répulsion de Coulomb des électrons des orbitales d. Ainsi les oxydes des métaux de transition de fin de série MnO, FeO, CoO et NiO, qui possèdent une structure cristalline relativement simple, sont considérés comme des prototypes pour étudier les effets de corrélation électronique. le composé FeO que nous avons choisi d'étudier dans ce travail ; appelé oxyde ferreux, ou oxyde de fer (II) est un composé chimique se présentant au laboratoire sous la forme d'une poudre noire, et cristallise dans la structure cubique à faces centrées NaCl. Malgré l'intérêt croissant pour les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des TMOs ,le problème majeure qui reste à résoudre afin d'enlever le chevauchement entre les bandes provient de l'effet des électrons d et leurs interactions coulombiennes [1].

Tout transfert d'électrons entre ions de métaux de transitions s'accompagne donc de grands fluctuations d'énergie et par conséquent, les électrons d d'un TMO ne peuvent être décrits ni par des modèles d'électrons collectifs ni par des modèles d'électrons localisés et nécessitent une structure spéciale. En particulier, les TMO 3d avec une structure cristalline de NaCl (qui nous intéressent) se sont révélés expérimentalement être des isolants [1-2] alors que la densité conventionnelle a fait réduire et même fait disparaître les gaps entre les bandes de valences et de conduction [3].

Les études expérimentales ont montré qu'à plusieurs haute pression atmosphérique indique que FeO tournée autour de 70 Gpa tant qu'il que en utilisant l'étude de premier principe l'expérimental X-ray Fang et al [4] montre que la stabilité de la phase à haute pression of FeO [5-6] est la structure inverse (Ib8). Et sous basse pression elle adopte la structure antiferromagnétique de type II (AFII), La structure rock-salt avec la distorsion rhomboédrique le long de la direction (111) est observée quand la température est Néel température.

L'objectif de notre travail est l'étude des propriétés structurales, électroniques et la stabilité magnétique du composé FeO dans la phase cubique. Plusieurs méthodes théoriques peuvent être utilisées pour calculer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la matière. Nous avons utilisé la méthode *ab-initio* qui permet de décrire les propriétés physico-chimiques à l'état fondamental. Elle donne des résultats fiables les comparant avec les mesures expérimentales.

Parmi ces méthodes *ab-initio*, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [7] est l'une des plus précises pour calculer la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2K [8], qui vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont



l'application numérique a été rendue possible par *Hohenberg, Kohn et Sham* dans les années 60 et 70.

Pour ce travail l'utilisation de la DFT s'effectue d'abord à travers l'optimisation de structures et de calculs d'énergies totales, réalisés pour connaître la stabilité d'une phase, de comparer le résultat du calcul à l'expérience. L'intérêt principal de l'étude réside ensuite dans l'analyse des structures de bandes, des densités d'états et des densités de charges, afin de permettre une interprétation physique des propriétés.

Notre thèse est organisée suivant trois chapitres :

Dans le premier chapitre nous représentons la théorie sur laquelle sont basés nos calculs de structures électroniques à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). On présente : l'équation de Schrödinger, l'approximation de Born-Oppenheimer, les équations de Kohn et Sham, les approximations de la densité locale et du gradient généralisé et la méthode de la résolution des équations de Kohn et Sham.

Dans le deuxième chapitre nous rappelons le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW. Le troisième chapitre sera consacré l'interprétation des résultats et discussions : d'abord nous présentons les matériaux étudiés et les détails de calcul. Puis nous présentons nos résultats et leurs interprétations relatifs aux propriétés structurales, électroniques, et magnétiques du composé FeO. Notre manuscrit se termine par une conclusion générale et les perspectives envisagées.

## Reference

- [1]. J. Zaanen, G. A. Sawatzky, J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. 55, 418 (1985)
- [2]. S. Hufner, Adv. Phys. 43, 183 (1994)
- [3]. K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and J. Kubler, Phys. Rev. B 30, 4734 (1984)
- [4]. Z. Fang, I. V. Solovyev, H. Sawada, K. Terakura, Phys. Rev. B 59, 762 (1999)
- [5]. R. Jeanloz, T. J. Ahrens, Geophys. J. R. Astron. Soc. 62, 505 (1980)
- [6]. Y. W. Fei, H. K. Mao, Science 266, 1678 (1994)
- [7]. Fouad El Haj Hassan. Contribution A L'étude Des Propriétés Electroniques Et Structurales Des Composés A Base De Bore Et De Cuivre. Thèse Doctorat. Université De Metz
- [8]. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna

*Chapitre I:*  
*Généralités sur le*  
*magnétisme*

## **Généralité sur le magnétisme**

### **I.1 introduction :**

Le magnétisme, branche de la physique de la matière condensée, est un vaste champ ouvert à toutes ses filières confondues et aussi à bien d'autres domaines : médecine, chimie. Découvert il y a plus de deux mille ans, le magnétisme est de nos jours connu comme une force fondamentale de la nature, qui régit l'interaction des atomes, la circulation des électrons, des quarks et de tous ces éléments infiniment petits que l'on découvre encore.

Dans ce chapitre, nous allons présenter quelques rappels sur les matériaux magnétiques et leurs mesures et classification, moment magnétique, magnétisation et champ, classification des Matériaux magnétiques, Classification des matériaux ferromagnétiques en suite en défini les Interactions d'échange et Magnétisme dans le modèles des électrons itinérants.

### **I.2 Les matériaux magnétiques**

Un corps homogène dont un ou plusieurs des atomes qui le composent possèdent un moment magnétique, ce corps est appelé matériau magnétique si les moments des atomes s'organisent de manière cohérente sous l'action d'un champ magnétique [1]. Le comportement des atomes est donc à l'origine de l'aimantation qui exprime les qualités magnétiques du matériau. En effet, certains atomes possèdent de manière intrinsèque un moment magnétique. Il est juste qu'il est presque impossible d'observer ce qu'il se passe au niveau atomique, mais les théories de la physique associent l'existence de ce moment à la rotation des charges électroniques autour du noyau de l'atome et à l'existence d'une caractéristique intrinsèque de l'électron d'origine quantique qui est le spin. Les moments des atomes contribuent ensemble à un moment total facilement détectable.

### I.3 Les grandeurs magnétiques et leur mesure

Tous les principes de la physique ne peuvent être crédibles si les résultats de la recherche ne sont pas validés par des observations physiques. Cela veut dire que nous devons être capables de mesurer les grandeurs physiques étudiées présentons les grandeurs magnétiques utiles.

### I.4 Le moment magnétique :

L'objet fondamental dans le magnétisme est le moment magnétique. Dans l'électromagnétisme classique nous pouvons ajuster ceci avec une boucle de courant. S'il y a un courant  $I$  qui circule dans une boucle orientée élémentaire de secteur  $|dS|$ ; alors le moment magnétique  $d\vec{\mu}$  est  $d\vec{\mu} = I d\vec{S}$ ; le moment magnétique a les unités  $[Am^2]$  [2] :

Une boucle de courant se produit en raison du mouvement d'un ou plusieurs charges Électriques.

Tous les charges que nous considérerons sont associés aux particules qui ont une Masse.

Par conséquent il y a également un mouvement orbital de la masse aussi bien que la charge et donc ; un moment magnétique est toujours relié au moment angulaire.

En atomes nous Écrivons :  $\mu = \gamma I$  (l'effet Einstein-Haas 1915).

$\gamma$  Est le rapport gyromagnétique ;  $I$  est le courant.

Pour cela il faut exécuter un calcul rapide pour estimer la taille des moments magnétiques atomiques et pour déduire ainsi la taille du rapport gyromagnétique. Considérer un électron ( $-e, m_e$ ) exécutant une orbite circulaire autour du noyau d'un atome d'hydrogène, Le courant  $I$  autour de l'atome est  $I = -e/\tau$  ou  $\tau = 2\pi r/v$  est la période orbitale,  $v = |\vec{v}|$  est la vitesse et  $r$  est le rayon de l'orbite circulaire. La valeur du moment angulaire de l'électron,  $m_e v r$ , Égale  $\hbar$  dans l'état fondamental de sorte que le moment magnétique de l'électron soit :  $\mu = \pi r^2 I = -e\hbar / 2 m_e \equiv -\mu_B$  ; ou  $B$  est le magnéton de Bohr ( $B = 9,274 \cdot 10^{-24} Am^2$ ).

### **I.5 Magnétisation et champ :**

Un solide magnétique se compose d'un grand nombre d'atomes avec des moments magnétiques. La magnétisation  $M$  est définie comme moment magnétique par volume unitaire.

Généralement cette quantité de vecteur est considérée dans la « approximation de continuum », c.-à-d. sur une Échelle de longueur assez grande de sorte qu'on ne voie pas la granulation due aux différents moments magnétiques atomiques. Par conséquent  $M$  peut être considéré partout un champ de vecteur doux, continu excepté aux bords du solide magnétique. Dans le vide ;

$\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ : Dans un solide magnétique la relation entre  $\vec{B}$  et  $\vec{H}$  est :  $\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M})$  Dans le cas spécial que la magnétisation  $M$  est linéairement liée au champ magnétique  $H$ , le solide

s'appelle un matériel linéaire, et nous Écrivons :  $\vec{B} = \chi \vec{H}$  ;  $\chi$  est une quantité sans dimensions appelée la susceptibilité magnétique. Dans ce cas spécial il y a toujours un rapport linéaire

entre  $B$  et  $H$ , à savoir :  $\vec{B} = \mu_0 (\chi + 1) \vec{H} = \mu_0 \mu_r \vec{H}$

#### 1.3 L'électrons dans un champ magnétique : Hamiltonien

En l'absence d'interaction, tout le magnétisme des Électrons peut être décrit par l'équation de Dirac [14], qui régit le mouvement quantique relativiste d'un électron dans des champs statiques

(électrique  $\vec{E} = -\nabla \phi$  et magnétique  $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ ). Comme la vitesse des Électrons dans un solide est petite comparée à la vitesse de la lumière ( $v/c \approx 10^{-2}$ ), il suffit de prendre la limite

non-relativiste de l'Hamiltonien de Dirac

$$\hat{H} = [\beta(mc^2 + V(\vec{r})) + c\vec{\alpha} \cdot (\vec{P} - e\vec{A})] \tag{I.1}$$

Où  $c$  : la vitesse de la lumière et les matrices de Dirac

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix} \tag{I.2}$$

Sont exprimées en fonction des matrices de Pauli ; On distingue alors quatre contributions principales à l'Hamiltonien non-relativiste  $\hat{H}$  :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_S + \hat{H}_{SO} + V(\vec{r}) \quad \text{I.3}$$

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2m^*} (\vec{P} + e\vec{A})^2 = \frac{\vec{\pi}^2}{2m^*} \quad \text{I.4}$$

$$\hat{H}_S = -gs \cdot \frac{e}{2m} \vec{S} \cdot \vec{B} \quad \text{I.5}$$

$$\hat{H}_{SO} = -\frac{e\hbar}{4mm^*c^2} \vec{\sigma} \cdot [\vec{E} \times (\vec{P} - e\vec{A})] \quad \text{I.6}$$

$$V(\vec{r}) = e\phi(\vec{r}) \quad \text{I.7}$$

$\hat{H}_0$  est l'Hamiltonien d'une particule libre sans spin dans un champ magnétique,  $\hat{H}_{SO}$  est l'Hamiltonien de spin,  $\hat{H}_{SO}$  décrit l'interaction spin-orbite et;  $V(\vec{r})$  est le potentiel électrostatique.

### I.6 Classification des matériaux magnétiques

Du point de vue du magnétisme coopératif, les matériaux magnétiques se partagent en deux grandes familles : les matériaux magnétiques non ordonnés et les matériaux magnétiques ordonnés. La première famille correspond au magnétisme non coopératif, catégorie dans laquelle on trouve les diamagnétiques et les paramagnétiques, la seconde au magnétisme coopératif où l'on trouve les ferromagnétiques, les antiferromagnétiques et les ferrimagnétiques (figure I. 1).

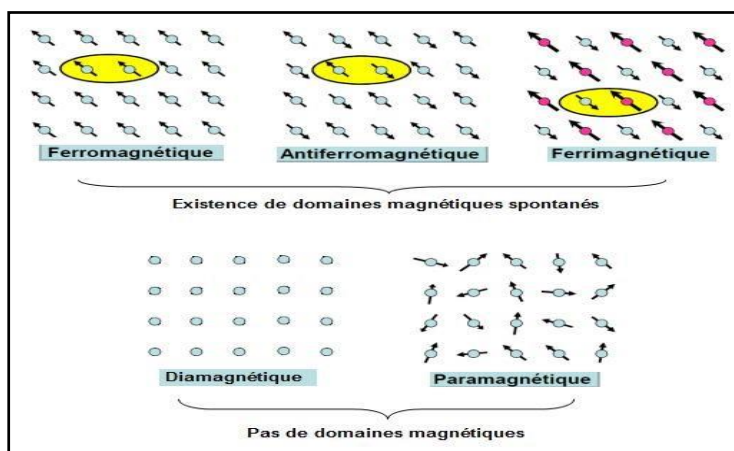


Figure 1: Classification des matériaux magnétiques

### I.6.1 Matériaux magnétiques non ordonnés (magnétisme non-coopératif)

Dans ces types de matériaux, l'énergie d'agitation thermique l'emporte sur l'énergie d'interaction d'échange  $E_{ech}$  qui est responsable de l'ordre magnétique (Mécanique quantique), donc ne présentent pas d'aimantation spontanée macroscopique. On distingue les diamagnétiques et les paramagnétiques.

#### a) Diamagnétisme :

Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux ne comportant pas de moments magnétiques en absence de champ magnétique appliqué. Lors de l'application d'un champ, ils acquièrent une polarisation magnétique de sens opposé à la direction du champ. L'origine de ce phénomène provient d'une déformation des orbitales atomiques et cela peut se décrire par application de la loi de Lenz. Un matériau diamagnétique isotrope est donc caractérisé par une susceptibilité magnétique négative. En réalité, tout corps présente une réponse diamagnétique, cependant, ce dernier est souvent négligeable devant les autres formes de magnétisme. Le bismuth, le mercure et l'argent sont des exemples de matériaux diamagnétiques [2].

#### b) Paramagnétisme :

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui possèdent un moment magnétique nul en absence de champ appliqué. A température ambiante, l'agitation thermique est supérieure à l'interaction d'échange, ce qui entraîne un état désordonné des moments magnétiques atomiques. Ces derniers se compensent mutuellement de telle façon que l'aimantation globale s'annule. Si un champ magnétique est appliqué, les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ. Ainsi, les matériaux paramagnétiques se caractérisent par une susceptibilité magnétique positive et faible ; elle est comprise entre  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$  à l'ambiante. L'aluminium, le manganèse et le tungstène sont des exemples de matériaux paramagnétiques.



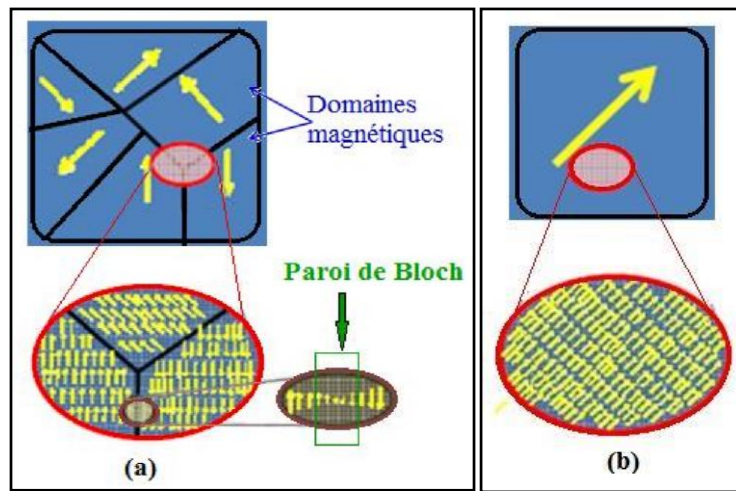
### I.6.2 Matériaux magnétiques ordonnés (magnétisme coopératif)

Certaines substances présentent un arrangement magnétique spontané, c'est-à-dire que même en l'absence d'un champ extérieur, les moments magnétiques atomiques sont arrangés de façon régulière en raison de l'existence d'une interaction d'origine électrostatique et de nature quantique : c'est l'interaction d'échange (citée précédemment). Cet arrangement peut être parallèle (ferromagnétisme), antiparallèle avec compensation des moments (antiferromagnétisme) ou antiparallèle sans compensation des moments (ferrimagnétisme). Cet arrangement peut ne pas être colinéaire (cas de la frustration magnétique).

#### c) Ferromagnétisme :

Dans un matériau ferromagnétique, les moments magnétiques interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement les uns par rapport aux autres. Cette interaction des moments entre eux est appelée interaction d'échange d'Heisenberg [3]. En absence de champ appliqué, les moments s'arrangent spontanément dans des domaines, appelés « domaines magnétiques » ou « domaines de Weiss » (Figure I. 2. (a)), ils peuvent mesurer jusqu'à 1 mm. Cet arrangement permet de diminuer l'énergie totale du système. A l'intérieur d'un domaine tous les moments magnétiques atomiques sont maintenus parallèles par les forces d'échange, de telle sorte que chaque domaine se présente comme un petit volume aimanté à saturation avec une orientation différente de celles de ces voisins de telle sorte que l'aimantation globale de l'échantillon peut être nulle. Les interfaces entre ces domaines sont appelées « parois de Bloch » (1932) à travers lesquelles l'orientation des moments magnétiques passe progressivement d'un domaine à l'autre [4]. La dimension transversale  $\delta$  de cette paroi est définie par deux énergies : l'énergie d'échange, responsable du ferromagnétisme et l'énergie d'anisotropie magnétocristalline. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué sur un matériau

Ferromagnétique, les domaines magnétiques s'alignent progressivement avec la direction du champ (Figure I. 2 (b)). Si le matériau est isotrope, la susceptibilité magnétique est positive et elle est généralement de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des matériaux paramagnétiques, sa valeur se situe entre 50 et  $10^4$  [5].



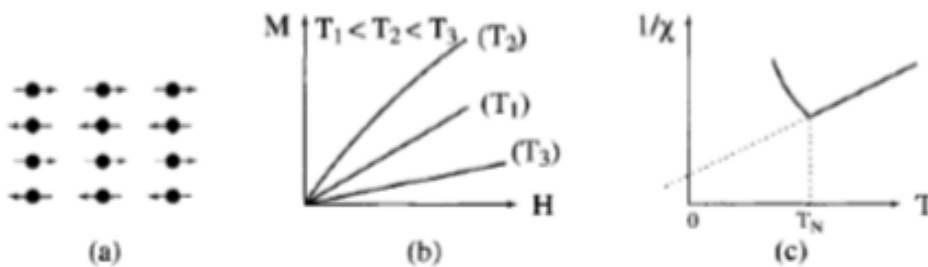
**Figure I. 2 :** Domaines magnétiques à l'intérieur d'un matériau ferromagnétique : (a) en l'absence de champ magnétique extérieur ( $H_{ext}$ ), (b) après l'application de  $H_{ext}$  jusqu'à la Saturation.

A l'instar des paramagnétiques, l'agitation thermique joue un rôle important dans les matériaux ferromagnétiques. Au-delà d'une température critique, appelée température de Curie, l'interaction d'échange n'est pas suffisante pour maintenir les moments magnétiques alignés entre eux, et le matériau se comporte alors comme un paramagnétique. Le nickel, le cobalt et le fer, et certains de ses alliages comme le NiFe ou le CoFe, sont les matériaux ferromagnétiques les plus couramment utilisés.

**d) Antiferromagnétisme :**

Dans les matériaux antiferromagnétiques, l'interaction d'échange est telle que ces matériaux se décomposent en deux sous-réseaux ferromagnétiques de sens opposé. La susceptibilité magnétique de ces matériaux est positive mais généralement plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques. Ces matériaux se comportent comme des paramagnétiques dans le sens où la susceptibilité est faible et positive. Cependant la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité, mesurée sur une substance poly-cristalline, présente un minimum à la température dite température de Néel  $T_N$ . Ce minimum de susceptibilité pour origine l'apparition, en-dessous de  $T_N$ , d'un arrangement antiparallèle des moments magnétiques présents dans la substance qui se divisent, dans les cas les plus simples, en deux sous-réseaux d'aimantations égales et opposées de sorte qu'en l'absence de champ, l'aimantation totale est nulle [6].

Les alliages FeMn ; l'oxyde NiO et FeO sont des exemples de matériaux antiferromagnétiques.



**Figure 1.3 : Antiferromagnétisme**

(a): réseau de spins - (b) :  $M(H)$  (c) :  $1/\chi(T)$ .

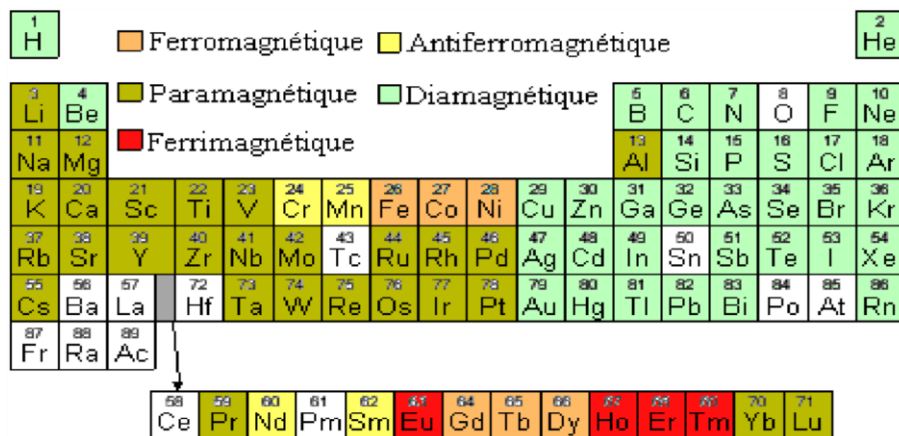
Cet arrangement antiparallèle des moments individuels est la conséquence d'interactions entre atomes voisins (appelées interactions d'échange négatives). Celles-ci s'opposent à l'action du champ appliqué qui tendrait à rendre les moments parallèles. Quand la température décroît en dessous de  $T_N$ , la susceptibilité diminue car l'agitation thermique qui s'oppose à

l'ordre antiferromagnétique des moments diminue. A haute température, l'agitation thermique prend le dessus et l'on retrouve une variation thermique de la susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétique.

### e) Ferrimagnétisme :

Dans un matériau ferrimagnétique, les moments magnétiques sont anti-parallèles mais d'amplitude différente. Il en résulte une aimantation spontanée du matériau. Au-dessus d'une température critique (température de Curie), l'ordre magnétique est perdu et le matériau se comporte comme un paramagnétique. Les ferrites comme la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), les grenats magnétiques comme le YIG (grenat d'Yttrium et de Fer) et les hexaferrites comme le  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  sont des exemples de matériaux ferrimagnétiques.

La figure I. 4 résume le comportement magnétique des éléments du tableau périodique.



**Figure I. 4 :** Classification des éléments du tableau périodique suivant leurs comportements magnétiques à la température ambiante [7].

## I.7 Cycles d'hystérésis des matériaux magnétiques

On appelle hystérésis les phénomènes ou les mécanismes irréversibles qui ont lieu lors de l'évolution de l'état du matériau. Le cycle d'hystérésis magnétique représente la variation de l'induction magnétique (ou de l'aimantation) d'un matériau en fonction du champ magnétique appliqué. Il donne les caractéristiques magnétiques intéressantes d'un échantillon. En général, d'un point de vue pratique, on utilise le cycle d'hystérésis des matériaux magnétiques pour remonter à certaines grandeurs physiques telles que l'aimantation à saturation ( $M_s$ ), l'aimantation rémanente ( $M_r$ ) et le champ coercitif ( $H_c$ ). La figure I. 5 montre les cycles d'hystérésis correspondants aux différents types de matériaux magnétiques.

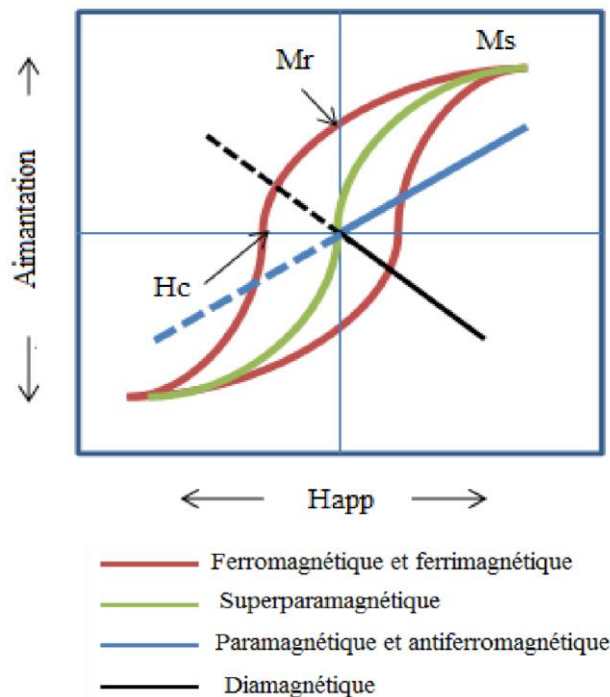


Figure I. 5: Cycles d'hystérésis correspondants aux différents types de matériaux

Magnétiques [8].

### I.7.1 Phénomène d'hystérésis des matériaux ferromagnétiques :

Considérons un monocristal ferromagnétique dont l'aimantation moyenne des domaines est globalement nulle en l'absence de champ magnétique extérieur  $H$  (figure I. 6).

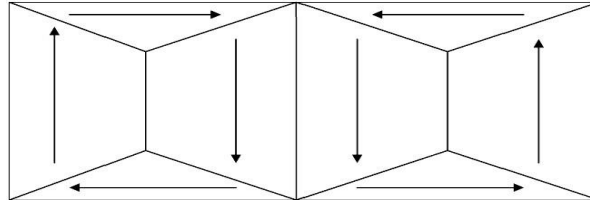


Figure I. 6 : Aimantations des domaines magnétiques d'un monocristal ferromagnétique en l'absence de champ magnétique extérieur.

Lorsqu'on place ce matériau ferromagnétique dans un champ  $H$  extérieur, les parois vont se déplacer de manière à renforcer le champ  $H$  extérieur. Si  $H$  augmente beaucoup, le domaine favorablement orienté occupera tout le volume du matériau qui est alors aimanté à saturation. La courbe ci-dessous s'appelle le cycle d'hystérésis du matériau ferromagnétique (figure I. 7).

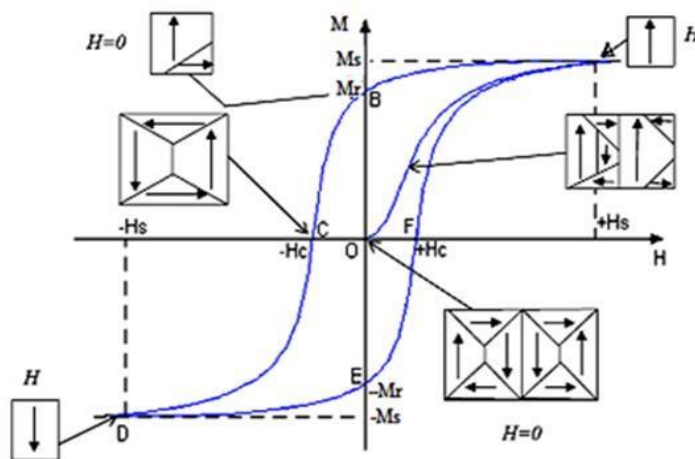


Figure I. 7 : Courbe de première aimantation ( $OA$ ) d'un matériau ferromagnétique, et cycle d'hystérésis ( $ABCDEF$ ) de ce matériau, lorsque le champ extérieur varie alternativement de  $+H_s$  à  $-H_s$  [9].

Lorsque  $H$  augmente à partir de zéro, les parois de Bloch se déplacent, entraînant une aimantation de l'échantillon. Quand  $H$  est suffisamment intense ( $H_s$ ), un seul domaine occupe tout l'échantillon. L'aimantation correspondante est l'aimantation à saturation ( $M_s$ ). Si on diminue  $H$ , on oblige les parois à se déplacer de nouveau. Le mouvement de retour n'est pas le même que celui suivi lorsque  $H$  augmentait parce qu'une partie du mouvement des parois est irréversible (en raison des défauts cristallins). L'aimantation qui reste lorsque  $H$  est nul s'appelle aimantation rémanente à saturation ( $M_r$ ). Le champ nécessaire pour ramener à zéro l'aimantation s'appelle le champ coercitif ( $H_c$ ). Le champ permettant d'annuler l'aimantation rémanente s'appelle le champ coercitif rémanent ( $H_c$ ). La courbe d'aimantation ainsi obtenue est une boucle d'hystérésis ou cycle d'hystérésis (ABCDEF); dont les paramètres caractéristiques sont les grandeurs  $M_s$  ( $H_s$ ) et  $H_c$ .

L'aire du cycle d'hystérésis représente l'énergie dépensée, par unité de volume du matériau, pour réorienter les moments magnétiques des domaines et déplacer les parois de Bloch, au cours d'un cycle complet de variation de champ magnétique extérieur [10].

### I.8 Classification des matériaux ferromagnétiques (cycle d'hystérésis)

Selon la forme du cycle d'hystérésis et la valeur de champ coercitif, les matériaux magnétiques (ferromagnétiques et ferrimagnétiques) peuvent être groupés en deux grands types : matériaux magnétique doux et matériaux magnétiques durs.

#### I.8.1 Matériaux magnétiques doux

On appelle matériaux magnétiques doux ceux dans lesquels le champ coercitif est faible (en générale inférieur à 1000 A/m). Pour ces matériaux, lorsque le champ extérieur

varie, aucun obstacle ne doit s'opposer au déplacement des parois de Bloch et à la réorientation des domaines magnétiques, c'est-à-dire les parois de domaine doivent bouger facilement sous l'action du champ magnétique appliqué. En d'autres termes ces matériaux présentent peu de défauts dans leurs structures cristallines, ainsi qu'une anisotropie réduite. Ils sont caractérisés par une très haute perméabilité (ils peuvent être aimantés et désaimantés facilement), une aimantation à saturation  $M_s$  élevée, un faible champ coercitif (ne sont pas aimantés après l'élimination du champ magnétique extérieur appliqué) et des faibles pertes par hystérésis (faible surface du cycle d'hystérésis) [9].

On utilise un matériau magnétique doux lorsque celui-ci doit canaliser un flux magnétique variable à de hautes fréquences. Le matériau magnétique doit réagir rapidement et franchement à de faibles variations du champ inducteur sans subir d'échauffement ou sans que sa réaction soit trop sensible à la fréquence du champ. Pour cela les matériaux magnétiques doux sont utilisés dans les noyaux (ou circuits magnétiques) des transformateurs, des moteurs et des générateurs, dans les inductances de précision des circuits électroniques, les écrans magnétiques, têtes de lecture ...etc. [9, 10, 11]. Parmi les matériaux magnétiques doux les plus utilisés, nous citons : le fer pur, les alliages Fe-Ni (permalloy), les alliages Fe-Si, les alliages Fe-Al etc [12].

### **I.8.2 Matériaux magnétiques durs**

On appelle matériaux magnétiques durs ceux caractérisés par un champ coercitif élevé (généralement supérieur à 10 KA/m), une induction rémanente élevée et une faible perméabilité (sont difficiles à aimanter et désaimanter). Dans ces matériaux, on cherche à entraver au maximum la réorientation des moments magnétiques dans les domaines de Weiss, ainsi que le déplacement des parois de Bloch. C'est pourquoi on utilise fréquemment les aciers eutectoides à l'état trempé (structure martensitique) pour réaliser des aimants permanents.



Ainsi un aimant permanent de bonne qualité sera caractérisé par une forte valeur de l'anisotropie magnétique nécessaire à la persistance d'une partie importante de l'aimantation spontanée (rémanente) et à la valeur élevée du champ coercitif.

On utilise les matériaux magnétiques durs lorsque le champ magnétique engendré par le matériau doit rester stable dans le temps et être si possible élevé, et ce même en présence de champs magnétiques extérieurs parasites. Ils sont utilisés dans les aimants permanents, les aimants de levage, les noyaux des haut-parleurs, les moteurs électriques de faible puissance, les lentilles magnétiques pour tube cathodiques, etc. [10, 13]. Parmi les matériaux magnétiques durs les plus utilisés, nous citons : les alliages **PtCo**, les ferrites dures, Samarium-Cobalt, etc.

### **I.9 Interactions d'échange :**

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.

#### **I.9.1 Échange direct entre spins :**

Les interactions dipole-dipole entre spins sont beaucoup trop faibles pour être à l'origine du ferromagnétisme. Le magnétisme électronique provient de l'interaction Coulombienne entre électrons qui force, à cause du principe de Pauli, les spins dans des états ordonnés. En effet, le principe de Pauli impose que la fonction d'onde de  $n$  fermions soit complètement antisymétrique lorsque deux particules (y compris leur spins) sont échangées. Si on néglige les interactions spin-orbite, la fonction d'onde est le produit d'une fonction d'onde spatiale et d'une fonction d'onde de spin. La symétrie de la fonction d'onde spatiale est déterminée par l'interaction

Coulombienne qui doit être minimale dans l'état fondamental. Compte tenu de la contrainte d'antisymétrie globale, la fonction d'onde de spin est alors imposée.

L'interaction d'échange provient donc essentiellement de la liaison chimique. Pour comprendre comment tel ion donne lieu à un échange ferromagnétique dans un solide ionique alors qu'il donne lieu à un échange antiferromagnétique dans un solide moléculaire, c'est par les liaisons chimiques qu'il faut commencer. La question principale est ici de montrer que l'Hamiltonien d'un solide, avec ses forces électrostatiques complexes, peut être paramétrisé seulement en termes des spins des ions qui le composent.

Les paramètres de cet Hamiltonien effectif font intervenir les recouvrements des fonctions d'ondes exactes des ions dans le solide et ne sont pas faciles à calculer. Une détermination expérimentale est souvent plus simple et plus précise. Le plus souvent cet Hamiltonien

Effectif est de Heisenberg :

$$H_{eff} = \sum J_{ij} S_i \cdot S_j \quad \text{II.8}$$

où les  $J_{ij}$  sont les constantes d'échanges et  $S_i$  le spin total de l'ion  $i$  du solide. Bien que difficile à résoudre, cet Hamiltonien est extraordinairement plus simple que l'Hamiltonien initial qui décrit les  $n$  électrons de chaque ion d'un solide qui comporte  $L$  ions tous en interaction Coulombienne, sans oublier les autres degrés de liberté.

### I.9.2 Atomes à deux électrons de valence :

Soit  $U(r)$ , le potentiel Coulombien effectif du noyau et des couches électroniques internes. Comme le couplage spin-orbite reste petit comparé aux termes Coulombiens, la fonction d'onde des deux électrons de valence est un produit d'une fonction d'onde spatiale et de

Spin

$$(r_1; 1; r_2; 2) = (r_1; r_2) (1; 2) \quad \text{I.9}$$

On peut avoir une solution approchée de l'Hamiltonien [14] :

$$H = H_0(r_1) + H_0(r_2) + V(r_1; r_2) \quad \text{I.10}$$

avec pour un électron de valence :

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + U(r) \quad \text{I.11}$$

Soit  $a(r)$  et  $b(r)$  ses deux états propres de plus basses énergies  $a$  et  $b$ . L'approximation consiste à résoudre l'équation séculaire  $\det(H - E) = 0$  sur un sous-espace constitué des fonctions d'ondes symétrisées et antisymétrisées des orbitales  $a(r)$  et  $b(r)$ :

L'espace des états est alors limité aux fonctions d'ondes :

$$\psi_s(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (a(r_1)b(r_2) + a(r_2)b(r_1)) \quad \text{I.12}$$

$$\psi_A(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (a(r_1)b(r_2) - a(r_2)b(r_1)) \quad \text{I.13}$$

Ce sont des états propres de l'opérateur de permutation  $P$  des deux particules avec valeur propre  $+1$  ( $S$ , symétrique) et  $-1$  ( $A$ , antisymétrique).

Puisque  $H$  commute avec l'opérateur de permutation  $P$ , sa représentation dans le sous-espace ( $S, A$ ) est diagonale,

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_a + \epsilon_b + u + j & 0 \\ 0 & \epsilon_a + \epsilon_b + u - j \end{pmatrix} \quad \text{I.14}$$

où  $u$  et  $j$  sont les éléments matriciels de l'interaction Coulombienne  $V$  entre électrons

$$u = \int \int d^3r_1 d^3r_2 |a(r_1)|^2 V(r_1; r_2) |b(r_2)|^2 \quad \text{I.15}$$

$$j = \int \int d^3r_1 d^3r_2 a(r_1)b(r_2)V(r_1; r_2)b(r_1)a(r_2) \quad \text{I.16}$$

$u$  est appelé terme de Hartree ou terme direct, alors que  $j$  est le terme de Fock ou terme d'échange.  $j$  est l'énergie électrostatique de la distribution de charge  $e_a(r)b(r)$  : cette quantité est positive.

Le spectre et les états propres de l'Hamiltonien de spin :

$$H_{eff} = E_0 \frac{1}{2} \sigma_x \quad \text{I.17}$$

Avec

$$E_0 = \frac{1}{2} (a^\dagger + b) \frac{j}{2} \quad \text{I.18}$$

$\sigma_1$  et  $\sigma_2$  sont ici les matrices de Pauli des spins.

Il est possible de « traduire », l'analyse précédente dans le langage de la seconde quantification;

En effet, une fonction d'onde antisymétrique de N particules indépendantes s'obtient par application successive des opérateurs  $a_i^\dagger$ , créant une particule dans l'état i.

$$\psi_a(r) = \langle r | a \rangle = \langle r | a_a^\dagger | 0 \rangle \quad \text{I.19}$$

$$\psi_A(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (a(r_1) b(r_2) - a(r_2) b(r_1)) \quad \text{I.20}$$

$$= \langle r_1, r_2 | a, b \rangle = \langle r_1, r_2 | a_a^\dagger a_b^\dagger | 0 \rangle \quad \text{I.21}$$

Puisque les opérateurs  $a_a^\dagger$  et  $a_b^\dagger$  anticommulent, le principe de Pauli est automatiquement varié,

On ajoute ensuite les degrés de liberté de spins pour obtenir les états triplet,

$$\langle a_{a\uparrow}^\dagger a_{b\uparrow}^\dagger | 0 \rangle, \langle a_{a\uparrow}^\dagger a_{b\downarrow}^\dagger | 0 \rangle, \langle a_{a\downarrow}^\dagger a_{b\downarrow}^\dagger | 0 \rangle$$

et les états singulier  $\langle a_{a\downarrow}^\dagger a_{b\uparrow}^\dagger | 0 \rangle$ , et à partir des opérateurs  $a_i$  et  $a_i^\dagger$  on définit les opérateurs de champ  $\psi_y(r)$  et  $\psi(r)$ .

$$\psi_y(r) = \sum_{i=ab} \psi_i(r) a_{yi}; \quad \text{I.22}$$

$i=ab$

$$\psi(r) = \sum_{i=ab} \psi_i(r) a_i; \quad \text{I.23}$$

$i=ab$

La densité électronique en r est :

$$\rho(r) = \sum_y \psi_y^\dagger(r) \psi(r) \quad \text{I.24}$$

Comme l'Hamiltonien  $H_0$  ne dépend que de la coordonnée d'une particule, on lui associe par analogie une densité d'énergie

$(r) = P y(r) H_0(r)(r)$  En intégrant sur tout l'espace, on obtient la représentation de  $H_0$  en terme des opérateurs nombres  $n_i ; = a_{i\downarrow}^\dagger a_{i\downarrow} ; a_{i\uparrow}^\dagger a_{i\uparrow} ;$

$$H_0 = \sum_i \epsilon_i n_i \tag{I.25}$$

Qui comptent le nombre de particules dans chacun des états indexés par  $(a)(b)$  :

Cette représentation est « diagonale » en terme d'opérateurs nombres ; après une longue calcul et en utilisant les opérateur spin pour éliminer les opérateurs de seconde quantification,

$$S_i^z = \frac{1}{2} a_{i\uparrow}^\dagger a_{i\uparrow} - a_{i\downarrow}^\dagger a_{i\downarrow} \tag{I.26}$$

$$S_i^+ = a_{i\uparrow}^\dagger a_{i\downarrow} \tag{I.27}$$

$$S_i^- = a_{i\downarrow}^\dagger a_{i\uparrow} \tag{I.28}$$

pour retrouver l'Hamiltonien total  $H_{eff}$ :

$$H_{eff} = \sum_{j \neq i, \sigma} \epsilon_{i\sigma} n_{i\sigma} + u \sum_i \frac{j}{2} \frac{n_j}{2} n_{i\sigma} 2j S_i S_j \tag{I.29}$$

Tout l'intérêt des représentations de l'Hamiltonien (I.22) dans le langage de la seconde quantification vient de ce qu'elles ne dépendent pas du nombre de particules présentes. Par exemple, l'expression (I.22) sert de point de départ pour l'approximation de Hartree-Fock quel que soit le nombre d'électrons en interaction. C'est avec cette approximation qu'on démontre les règles de Hund qui spécifient le spin et le moment angulaire de l'état fondamental des ions et des atomes.

### **I.10 Magnétisme dans le modèles des électrons itinérants :**

Certains faits expérimentaux observés sur des métaux magnétiques ne s'expliquent pas dans un modèle simple ; On s'attendrait donc à un moment magnétique saturation proche d'un nombre entier de magnétons de Bohr, ce qui est loin d'être le cas. De même, le moment magnétique effectif tiré de la loi de Curie-Weiss au-dessus de la température critique est systématiquement

trop élevé. A titre d'exemple, pour le nickel  $m_{eff} \approx 1,6$  Pour le corps ferromagnétique  $ZrZn_2$ , le moment déduit de la loi de Curie-Weiss est dix fois plus important que le moment saturation.

Les règles du magnétisme localisé ne s'appliquent pas davantage au cas du chrome qui présente pour  $T < T_N = 310K$  une structure antiferromagnétique sinusoïdale de période incommensurable avec le réseau. Avec la température, la longueur d'onde de l'oscillation de densité magnétique varie de 21 à 27 fois la distance interatomique quand  $T$  passe de 0 à  $T_N$ . Son moment magnétique saturation est de l'ordre de  $0,6 \mu_B$  par atome, tandis que son moment magnétique effectif est pratiquement nul.

Tous ces résultats et bien d'autres montrent que la théorie du magnétisme développée dans le modèle des électrons localisés n'est plus du tout valable lorsque les électrons responsables du magnétisme sont des électrons itinérants.

### I.10.1 Le magnétisme des électrons totalement libres :

Comme les électrons sont dans une boîte, les ondes qui leur sont associées sont soumises des conditions aux limites et seules certaines ondes peuvent exister.

Les nombres d'onde  $k$  sont donc quantifiés. Dans un état caractérisé par un vecteur d'onde  $k$  qui correspond une énergie [6] : 
$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \text{I.30}$$

On ne peut mettre, d'après le principe de Pauli, que deux électrons de spins opposés.

A température nulle,  $k_f$  est évidemment fonction de la densité  $N_e$  des électrons de valence du métal et est donné par la relation :

$$k_f^3 = 3N_e \quad \text{I.31}$$

Si l'on applique une induction magnétique  $B$  sur ce métal, les électrons dont le moment magnétique est parallèle  $B$  vont voir leur énergie diminuée d'une quantité  $\mu_B B$ , tandis que les autres vont voir leur énergie augmentée de la même quantité.

Cet état n'est plus l'état d'énergie minimum, car on peut alors transférer des électrons de spin " dans des états d'énergie plus faible en renversant leur spin.

L'état de base en présence de l'induction magnétique n'aura plus le même nombre d'électrons pour les deux directions de spin. Il y a maintenant une majorité d'électrons qui ont un moment magnétique dans la direction du champ " et le métal possède un moment magnétique dans le sens du champ. Le corps est donc paramagnétique.

## Références

- [1] .Giorgio .BERTOTTI, Hysteresis in magnetism - for physicists, material scientists and engineers Academie Press, 1998.
- [2] . STEPHEN BLUNDELL, " Magnetism in Condensed Matter"; (Oxford New York, 2001).
- [3]. M. Cyrot et al., "*Magnétisme – Fondements I*", EDP Sciences, 2000.
- [4] .J. Degauque, Matériaux à propriétés magnétiques dures: notions de base, Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques.
- [5].D. C. Jiles, Introduction to magnetism and magnetic materials, Chapman and Hall, 1998.
- [6]. Lois Néel et all; "Magnétisme 1" , (Grenoble Sciences; 1999).
- [7] .M. Saib, thèse doctorat, Imagerie magneto-optique du retournement de l'aimantation dans des couches minces de  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ , Université de Caen / Basse – Normandie, 2007.
- [8]. Arati G. Kolhatkar, Andrew C. Jamison, Dmitri Litvinov, Richard C. Willson, and T. Randall Lee, Tuning the Magnetic Properties of Nanoparticles, International Journal of Molecular Sciences,14(2013)15977-16009.
- [9].A. Miouat, Identification-Optimisation Paramétrique et Quantification des Pertes dans les Matériaux Ferromagnétiques Doux, thèse doctorat, Université de Batna, 1996.
- [10].J. P. Bailon et J. M. Dorlot, "*Des Matériaux*", Presse Internationale Polytechnique, troisième édition, Canada, 2000.
- [11].P. Robert, "*Matériaux de l'électrotechnique, Traité d'électricité*", Presse Polytechniques Romandes, Troisième édition, 1989.



[12].G. Lacroux, “*Les Aimants Permanents*”, Edition Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, France, 1989.

[13].A. Ivanyi “*Hysteresis models in electromagnetic computation*”, Academia Kiado, Budapest, Hungary, 1997.

[14]. Laurent-Patrick Lévy, " Magnétisme et supraconductivité"; (SAVOIRS ACTUELS , Inter Editions / CNRS Editions 1997).

*Chapitre II :*  
*Méthodes de calcul*

# Méthodes de calcul

## II.1 Introduction

La description du comportement d'un tel matériau a connu plusieurs tentatives d'explication. Les premières tentatives ont commencé avec le modèle de Drude [1]. Ce dernier proposa une vision classique de l'électron dont le point de départ est la théorie cinétique des gaz appliquée à l'électron [2]. Cette approche est très instructive et importante. Pauli a apporté une amélioration au modèle de Drude en introduisant la notion de fermions dans son modèle. Puis, Fermi a développé les conséquences du principe d'exclusion de Pauli vers une formule générale de la statistique de particules indépendantes [3].

Partant d'un système mono-électronique à un système multiélectronique, les équations d'états deviennent plus en plus compliqués et difficile à résoudre basant sur des théories citées, et par conséquent il fallait chercher d'autres formalismes qui essaient de décrire mieux les propriétés d'un système, d'où la naissance de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) (density fonctionnel theory) vers les années 1967. [4]

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

## II.2 Equation de Schrödinger

D'une manière générale, on cherche à modéliser un système quantique formé de  $N_n$  noyaux (situés en  $R_n$ , de charge  $Z_n$  et de masse  $m_n$ ), et de  $N_e$  électrons (situés en  $r_i$ )

On détermine l'état fondamental d'un système quantique en résolvant l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$H\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) \quad \text{II-1}$$

Où la fonction d'onde est associée au niveau d'énergie  $E_n$ ,  $H$  est l'opérateur Hamiltonien du système  $\{N_n \text{ noyaux} + N_e \text{ électrons}\}$ , sa forme est :

$$H = T + V \quad \text{II-2}$$

Avec  $T$  et  $V$  sont les opérateurs associés respectivement à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle.

### Le problème à N corps

La fonction d'onde de  $N$  électrons dépende de  $3N$  coordonnées spatiales et de  $N$  coordonnées de spins. Où  $N$  est le nombre d'électrons. Par exemple, nous prenons l'atome d'oxygène qui possède  $Z=8$  électrons.

$$\left( \Psi X_1, X_2, \dots, X_7, X_8 \right) \quad \text{II-3}$$

Donc, sa fonction d'onde contient  $4 \times 8 = 32$  variables. Pour stocker cette fonction sur un tableau de 10 valeurs par coordonnées des 8 électrons, il faut  $10^{1 \times 4 \times 8} = 10^{32}$  octets soit  $10^{20}$

To! (si l'on admet que chaque valeur est stockée sur 1 octet). En postulant un moyen de stockage futuriste ayant un débit de 1 To/s, il faudra tout de même 3 169 milliards d'années pour écrire la fonction d'onde (sachant que l'univers est vieux d'environ 13,7 milliards d'années !) [5].

Plusieurs questions sont apparues autour de ce problème : Comment résoudre le problème à N corps ? Autrement dit, comment obtenir l'état fondamental du système à partir de l'équation de Schrödinger ?, sachant qu'à partir de trois corps en interaction, il est impossible de répondre à cette question exactement.

Pour répondre à toutes ces questions des nombreuses approches ont été développées pour franchir cette difficulté. Premièrement, on trouve l'approximation de Born- Oppenheimer suivi par approximation de Hartree et aussi l'approximation de Hartree-Fock. En suite la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité qui repose sur la notion de la densité comme une quantité dépendante de 3 variables seulement.

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

Suivant Born et Oppenheimer [6], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus de trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $\hat{T}_n$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux  $\hat{V}_{nn}$  devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'Hamiltonien total [II.1] peut alors être remplacé par l'Hamiltonien électronique suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad \text{II. 3}$$

L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante :

$$\hat{H}\psi_e = E \psi_e \quad \text{II. 4}$$

Avec  $\psi_e$  et  $E_e$  : l'état propre et l'énergie propre du système de  $N_e$  électrons.

$E_{TOTALE}$  L'énergie totale du système est alors donnée par

$$E_{TOTALE} = E_e + E_{noy} \quad \text{II.5}$$

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

### II.4 Approximation de Hartree

Malgré que l'approximation de Born-Oppenheimer a traité la partie électronique seulement, nous sommes devant un problème à N corps à cause du terme d'interaction électron-électron. Elle ne peut pas être résolue exactement pour d'un seul électron. **Douglas Hartree**(1927) [7] proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Pour cela, l'idée de base de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, leur mouvement est décorrélé. Ainsi, si on considère deux électrons 1 et 2, la probabilité de présence de l'électron de coordonnées  $r_1$  dans l'orbitale 1 est indépendante de celle de l'électron de coordonnées  $r_2$ . L'Hamiltonien d'un tel système s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad \text{II-6}$$

Où h est le Hamiltonien mono-électronique.

La fonction d'onde électronique qui permet de résoudre ce Hamiltonien est constituée d'un produit mono-électronique. Elle est appelée produit de Hartree [8] (Hartree Product (HP)) :

$$\Psi^{HP} = (x_1; x_2; \dots; x_N) = |\varphi_i(x_1)\varphi_j(x_2) \dots \varphi_k(x_N)| \quad \text{II-7}$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et des états de spin. Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique [10]. Elle a quatre conséquences importantes :

- ✓ La répulsion coulombienne totale  $V_{e-e}$  du système électronique est surestimée.
- ✓ Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
- ✓ Chaque électron ressent sa propre charge.
- ✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons [8]. Cette dernière conséquence étant plus grave, l'approximation de «Hartree- Fock » [9] prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

### II.5 Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree ne présente pas encore une solution de l'équation de Schrödinger. En effet, pour que le système décrit soit physiquement acceptable, les électrons doivent obéir au principe d'exclusion de Pauli (antisymétrique) c-à-d que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif :

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

D'abord, on cherche une solution approximative pour l'équation de Schrödinger électronique [11].

En 1930, Fock [12] a montré que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli qui requiert que le signe de  $\Psi$  change lorsque deux de ses arguments sont interchangés:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{Ne}) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{Ne}) \quad \text{II-9}$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron  $i$  occupe précisément l'état  $i$ .

Hartree et Fock [13] ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant, appelée <<déterminant de Slater>> [14].

$$\psi(\vec{r}_1 \vec{s}_1, \vec{r}_2 \vec{s}_2, \dots, \vec{r}_{Ne} \vec{s}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1 \vec{s}_1) & \psi_1(\vec{r}_2 \vec{s}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_{Ne} \vec{s}_{Ne}) \\ \psi_2(\vec{r}_1 \vec{s}_1) & \psi_2(\vec{r}_2 \vec{s}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_{Ne} \vec{s}_{Ne}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{Ne}(\vec{r}_1 \vec{s}_1) & \psi_{Ne}(\vec{r}_2 \vec{s}_2) & \dots & \psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne} \vec{s}_{Ne}) \end{vmatrix} \quad \text{II-10}$$

où  $\vec{s}$  représente le spin.

La fonction  $\psi$  donnée par l'équation (II-9) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule [15].

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Ne} \int d^3\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \psi_i(\vec{r}) - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Ne} \int d^3\vec{r}' \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}) \delta_{s_i s_j} = E_i \psi_i(\vec{r})$$

II-11

Ces équations diffèrent des équations de Hartree (II-16) par un terme supplémentaire dans le membre de gauche, appelé terme d'échange. La complication introduite par le terme d'échange est considérable. Dans cette méthode, l'énergie totale du système est définie comme une fonctionnelle de la fonction d'onde. Cette méthode prend en compte l'échange électronique, mais ignore la corrélation existant entre le mouvement d'un électron et les mouvements des autres électrons, car l'électron est placé dans un champ moyen. Les méthodes avec interaction



de configuration sont alors apparues, mais toutes ces méthodes dérivées de Hartree-Fock ne tiennent compte que d'une partie de l'énergie de corrélation et s'adressent à des petits systèmes car elles sont très coûteuses en temps de calculs. Pour les molécules de taille plus importante ou pour les solides, les méthodes utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité ( DFT : Density Functional Theory ) s'avèrent bien plus adaptées.

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

Parmi les méthodes ab initio, La Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT), [16.17] est une méthode de calcul de structure électronique dans laquelle la densité électronique  $n(\vec{r})$  occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock[18].

Elle trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas [19] et Fermi [20] à la fin des années 1920 mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de P. Hohenberg et W.Kohn [21] d'une part et W. Kohn et L.J. Sham [22] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Il s'agit d'une théorie exacte dans son principe qui permet de calculer toutes les propriétés de l'état fondamental dont l'énergie. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de  $3N$  variables, la densité est seulement fonction de trois variables, ce qui réduit considérablement les temps de calculs et permet d'étudier des systèmes de grandes tailles hors de portée des autres méthodes basées sur la fonction d'onde.

### II.7 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn(1964) [21]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

**Théorème 1** : Ce théorème montre que la densité électronique  $\rho(r)$  est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, il existe d'une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(r)$  et le potentiel externe  $V_{ext}(r)$  et donc entre  $\rho_{fond}(r)$  et la fonction d'onde de l'état fondamental  $\psi_{fond}$ .

$$E = E_{\rho_{fond}} = F_{HK}[\rho_{fond}] + \int V_{en}(r) \rho(r) \quad \text{II.12}$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho_{fond}] + T[\rho] + V[\rho] \quad \text{II.13}$$

Où :  $F_{HK}[\rho_{fond}]$  La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

$T[\rho]$ : L'énergie cinétique.

$V[\rho]$  : L'interaction électron-électron.

**Théorème 2** : Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie  $E[\rho]$  est minimum quand une densité électronique quelconque  $\rho[r]$  correspond à la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_{fond}(r)$  [23] :

$$E_{\rho_{fond}(r)} = \text{Min } E_{\rho} \quad \text{II.14}$$

C'est-à-dire, d'après le premier théorème, une densité électronique d'essai  $\rho_{test}$  définit son propre Hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai  $\psi_{test}$ . A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que [24] :

$$\langle \psi_{test} | H | \psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} = \langle \psi_{fond} | H | \psi_{fond} \rangle \quad \text{II.15}$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe  $V_{ext}$  peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système

$E(r)$  atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental.

Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho]$  pour un système à  $N$  électrons interagissant ?

### II.8 Les équations de Kohn-Sham

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham [25] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de  $N$  électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental  $\rho_{fond}(\mathbf{r})$ . L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de *Kohn-Sham (K.S)*  $V_{eff}[\rho(\mathbf{r})]$  [26] :

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{en}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad \text{II.16}$$

Avec  $V_{Hartree}(\vec{r})$  le potentiel de Hartree

$V_{xc}[\rho(\vec{r})]$  Le potentiel d'échange et corrélation

Dans cette expression (II.18)  $E_{xc}$  est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme défini par [27] :

$$E_{xc}[\rho] = F_{HK}[\rho] \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} - T_{fond}[\rho] \quad \text{II.17}$$

$T_0[\rho]$  est l'énergie cinétique des électrons de *Kohn-Sham* et le second terme le terme électrostatique de Hartree.

Pour calculer la densité électronique  $\rho_{fond}$  et l'énergie  $E$  du système, ils ont ainsi remplacé le problème de départ [28] :

$$E \left\{ \begin{array}{l} H\psi_j = E\psi_j \\ \rho_{fond}(\vec{r}) = \int d^3 r_2 \dots \dots \dots d^3 r_N |\psi_{fond}(\vec{r}, \vec{r}_2 \dots \dots \dots \vec{r}_N)|^2 \end{array} \right. \quad \text{II.18}$$

### II.9 Traitement de terme d'échange et corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn-Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle  $E[\rho]$  a été réduite à une fonctionnelle universelle  $F_{HK}[\rho]$  et finalement à une énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho]$ . A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations [29].

### II.10 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale ou LDA [30] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point  $r$ , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point  $r$  [31,32]. Ainsi, en un point  $r$  auquel correspond une densité  $\rho(r)$ , il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité  $\rho(r)$ . L'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}^{LDA}(\rho)$  s'exprime alors de la manière suivante [33] :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} \quad \text{II.19}$$

Où :  $\varepsilon_{xc}$  représente l'énergie d'échange et corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho$ . Elle peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et corrélation [34] :

$$E_{xc} = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad \text{II.16}$$

Le terme d'échange  $\varepsilon_x(\rho)$ , appelé échange de Dirac [35], est connu exactement par la relation suivante : [36]

$$E_{xc} = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{3}{4}} \quad \text{II.20}$$

La partie corrélation  $\varepsilon_c(\rho)$  ne peut être exprimée de manière exacte. L'approximation de ce terme est basée sur l'interpolation de résultats de calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [37]. Aujourd'hui, il existe dans la littérature des paramétrisations, numériques ou analytiques de  $\varepsilon_c(\rho)$  comme celle de Hedinet Lundqvist (1971) [38] ou Perdew et al [39].

Il va de soi que la validité de LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de Zunger et Freeman [40], ainsi que ceux de Moruzzi et al (1978) [41].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [42] où il proposa la méthode  $X_\alpha$  comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante : [43]

$$\left( -\frac{\hbar^2}{m_i} \nabla_j^2 + V_{\text{en}} + V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) + V_{x\alpha}^{\text{LDA}}(\vec{r}) \right) \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j \quad \text{II.21}$$

Avec le potentiel local  $V_{X\alpha}$ : [44]

$$V_{xc}(\rho) = -\frac{3}{4} \alpha \left( \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}}$$

### II.11 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Le modèle du gaz uniforme d'électrons utilisé dans la LDA (et LSDA respectivement) utilise une densité électronique uniforme et homogène ; ce qui n'est pas le cas dans la plupart des

systèmes atomiques ou moléculaires, car la forme réelle de la densité d'un gaz d'électron est inhomogène.

Des améliorations sont apportées par les fonctionnelles de type GGA, permettant, ainsi, la prise en considération progressive de l'état réel du système. Cette méthode consiste à rendre l'énergie d'échange-corrélation dépendante, non seulement de la densité électronique  $\rho(r)$ , mais également de son gradient  $\nabla\rho(r)$ : Une combinaison entre la densité locale et des termes dépendant de son gradient est introduite. En pratique, cette approche traite séparément la partie échange et la partie corrélation.

L'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme suit:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(r) | \nabla\rho(r)] d^3r \quad \text{II.22}$$

$$\int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(r) | \nabla\rho(r)]$$

Représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système

D'électrons en interaction mutuelle de densité inhomogène.

L'avènement de fonctionnelles de type GGA est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT. Ces fonctionnelles sont multiples. Les plus répandues sont celles de A. D. Becke [45] pour l'échange, celles de J. P. Perdew [46,47], celles de Lee-Yang-Parr [48] pour la corrélation, ainsi que celles de Perdew et Wang [49,50].

L'utilisation de la GGA permet d'accroître la précision des calculs par rapport à la LDA, plus spécialement, les paramètres de maille des cristaux et les énergies de cohésion. En revanche, en raison de son caractère local, l'amélioration n'est pas toujours systématique. La GGA ne parvient pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par les interactions de Van der Walls, liées à des corrélations de longue portée.

### II.12 Approximations du gradient généralisé avec la correction d'Hubbard (GGA+U) :

Nous avons vu que les fonctionnelles LDA et GGA possèdent des limitations. Il n'existe malheureusement pas de solution miracle pour le moment permettant d'améliorer systématiquement le traitement de l'énergie d'échange et corrélation. Le problème est exacerbé dans certains matériaux dont les électrons sont fortement localisés, comme des oxydes de métaux de transition, ou des terres rares (éléments *4f*). Par exemple, pour des oxydes de métaux de transition tels que FeO ou CoO, un calcul LDA conduit à des matériaux métalliques, alors qu'en réalité, ce sont des isolants à grand gap.

Plusieurs méthodes ont été développées pour prodiguer des solutions à ces problèmes comme la méthode LDA+U. La LDA (ou GGA) +U consiste à rajouter à la fonctionnelle GGA un Hamiltonien de type Hubbard traité en champ moyen (c'est à dire un Hamiltonien de type Hartree-Fock). Le terme "U" désigne l'interaction de Coulomb intraatomique s'appliquant aux orbitales localisées (en général *d* ou *f*) pour corriger des erreurs de la DFT. Cela permet notamment d'ouvrir des gaps dans les matériaux dits "fortement" corrélés comme les oxydes de métaux de transition. Il a également été montré que les approches DFT+U prenant en compte de manière complète l'anisotropie orbitale de l'interaction de Coulomb qui permet de décrire les effets de polarisation orbitale et qui joue un rôle très important sur l'anisotropie magnétique.

### II.13 L'approximation DFT + U

Les systèmes fortement corrélés [51] contiennent un métal de transition ou des ions de terres rares dans leurs structures. Le phénomène de corrélation électronique provient des orbitales *d* ou *f* partiellement remplies. En raison que les approches L(S)DA et GGA, ne peuvent décrire correctement les systèmes corrélés, une amélioration a été apportée pour mieux les représenter, et améliorer ainsi les résultats. Cette correction a été désignée par LSDA+U

## Chapitre II : Méthodes de calcul

(respectivement GGA+U). 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 et GGA. Un terme additionnel au potentiel LSDA (respectivement GGA) pour chacune des orbitales  $d$  et  $f$  est ajouté en usant un paramètre adaptable qui est l'interaction de Coulomb  $U$ , afin d'obtenir le bon gap.

DFT+U introduit une correction d'énergie au fonctionnel standard DFT donnée par :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + E_{Hub} - E_{dc} \quad \text{II.23}$$

Avec :

$E^{DFT}$  Représente la contribution en énergie de la DFT standard (LSDA ou GGA),

$E_{Hub}$  Est une correction de l'énergie d'interaction électron-électron

$E_{dc}$  : Est un terme de double comptage qui corrige les contributions à l'énergie totale incluses à la fois dans  $E^{DFT}$  et  $E_{Hub}$ .

L'évaluation de l'énergie avec (II.32) nécessite des expressions pour  $E_{Hub}$  et  $E_{dc}$ .

De nombreuses formules ont été proposées dans la littérature :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + \sum_{l,l',m,\sigma} \frac{U_{ll'} - J_{ll'}}{2} (n_{llm\sigma} - n_{llm\sigma}^2) \quad \text{II.24}$$

Où :

$n_{llm\sigma}$  : sont les nombres d'occupation des orbitales de Kohn-Sham tel que le nombre total d'électrons pour un moment angulaire et un spin donnés qui sont localisées sur  $l$  est donné par:

$$n_{ll\sigma} = \sum_m n_{llm\sigma} \quad \text{II.25}$$



Le paramètre  $U_{II}$  décrit le surcoût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur le site I, tandis que le paramètre  $j_{II}$  correspond à une énergie d'échange

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n) \quad \text{II.26}$$

### II.14 Résolution des équations de Kohn et Sham

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et particulièrement les orbitales de Kohn et Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le coût de calcul en maintenant une précision suffisante.

Les orbitales de Kohn et Sham sont données par :

$$\varphi_i(r) = \sum C_{ia} \Phi_a(r) \quad \text{II-27}$$

où  $\Phi_a(r)$  sont les fonctions de base et les  $C_{ia}$  sont les coefficients de l'expansion.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $C_{ia}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Son application aux points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin simplifie énormément le calcul. Elle se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent (figure I-1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad \text{II-28}$$

où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

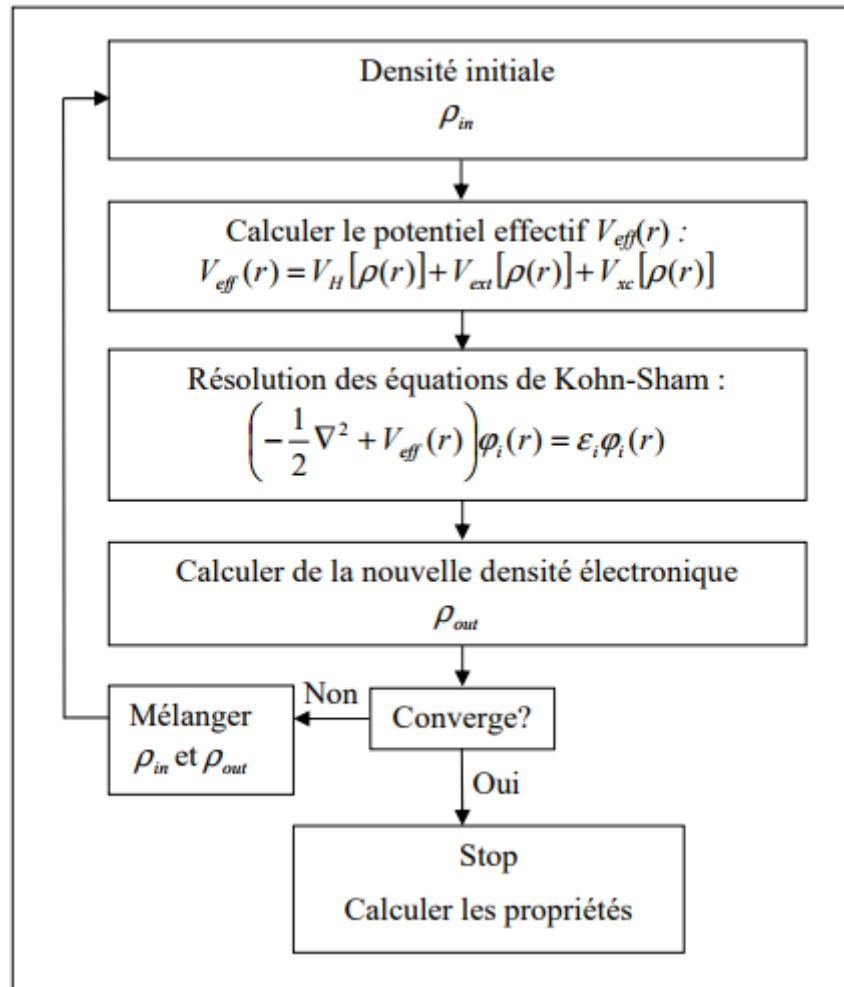
Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les deux densités  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - a)\rho_{in}^i + a\rho_{out}^i \quad \text{II-29}$$

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

Pour la résolution des équations de Kohn-Sham plusieurs méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont utilisées :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [52,53] utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [54,55] mieux adaptées, aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type d'ondes planes augmentées (APW) [56] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [57,58] applicables à une plus grande variété de matériaux.
- Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [59] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.



**Figure II-1** : Schéma de cycle auto-cohérent (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

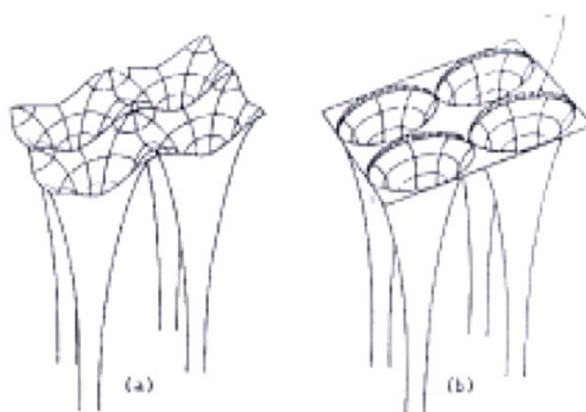
## II.15 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

### II.15.1 introduction

Les méthodes basées sur le formalisme de la DFT sont classées en deux grandes catégories : les méthodes tout électron (linéarisées) et les approches dites pseudo-potentielle. Dans la première catégorie, le potentiel peut être total (full potential) dans le sens où aucune approximation n'est utilisée pour sa description. Sinon il peut être décrit par l'approximation

Muffin-Tin (MT) selon laquelle, le potentiel est supposé sphérique dans chaque atome du cristal. La figure (II.2) illustre les deux formes du potentiel cristallin.

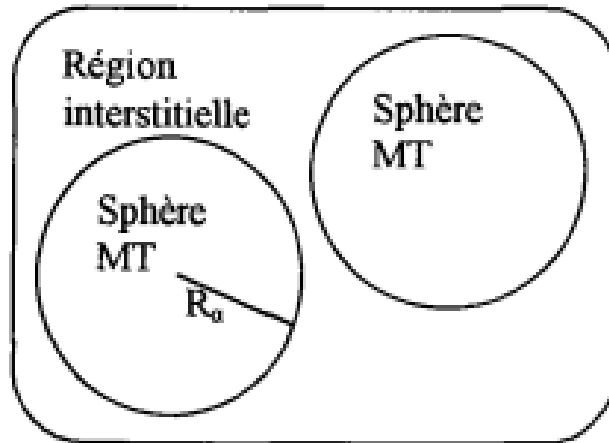
Parmi les méthodes tout électron, on cite la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW), considérée comme la méthode la plus précise à l'heure actuelle. Malgré qu'elle soit relativement lourde. Elle est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW).



**Figure. II.2** : potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions (a) potentiel total et (b) potentiel Muffin-Tin

### II.15.2 La méthode APW

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [60]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « MuffinTin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $r_0$ . 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-3).



**Figure II-3** : Potentiel « Muffin-Tin »

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & \text{Pour } r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & \text{Pour } r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II-30}$$

où  $R_\alpha$  représente le rayon de la sphère MT,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques et  $U_l(r)$  la fonction radiale.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad \text{II-31}$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II-27) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [61] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad \text{II-32}$$

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-28) 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  $\phi(r)$  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 :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad \text{II-33}$$

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-29). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_\alpha R_\alpha$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [62] et par Andersen [63]. 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  $\dot{U}(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### II.15.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

#### II.15.3 –a) Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: Linearized Augmented Plane Wave), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT) sont une combinaison linéaire des fonctions radiales et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW (II-26), mais l'énergie  $E_l$  est fixe et les fonctions doivent satisfaire la condition suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & \text{Pour } r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[ A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & \text{Pour } r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II-34}$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[ r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[ \varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\varepsilon, r) = 0 \quad \text{II-35}$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad \text{II-36}$$

Les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l(r)$ , ils sont de la même nature que  $A_{lm}$ .

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. 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 APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l(r)$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U(r) = U_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l) \dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad \text{II-37}$$

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

Avec cette procédure la précision est moins bonne que celle de la méthode APW. Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie, sont de l'ordre  $(\varepsilon - E_l)^2$ ,  $(\varepsilon - E_l)^4$  respectivement.

Les fonctions LAPW 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  $\dot{U}_l$  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 LAPW.

Takeda et Kubler [64] 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 [65] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

### II.15.3 –b) Les énergies de linéarisation ( $E_l$ )

Pour de meilleurs résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie  $E_l$  soit au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde ainsi dans les bandes d'énergie sont de l'ordre de  $(\varepsilon - E_l)^2$ ,  $(\varepsilon - E_l)^4$  respectivement. On constate rapidement que si le paramètre  $E_l$  est égal à la valeur  $\varepsilon$  nous nous trouvons dans la méthode des ondes planes augmentées (APW).

Le calcul de l'énergie totale d'un système pour plusieurs valeurs du paramètre d'énergie  $E_l$ , et le classement de ces valeurs en ordre décroissant permettent d'optimiser le choix de notre paramètre  $E_l$ , en choisissant la valeur de l'énergie la plus basse.

La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  aux états du cœur n'est pas satisfaite lorsque ces états n'ont pas le même moment angulaire  $l$ , donc la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) est très liée au choix de  $E_l$ .

Le chevauchement entre les états du cœur et les bases LAPW engendre la naissance des faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes. Si le paramètre d'énergie est égal à l'énergie de l'état du cœur, ce problème sera résolu.

### II.15.3 –c) Détermination des fonctions de base

La méthode FP-LAPW utilise comme base des fonctions radiales à l'intérieur des sphères MT et leurs dérivées avec un paramètre d'énergie  $E_l$  et des ondes planes dans la région interstitielle.

La construction des fonctions de base de cette méthode se fait en deux étapes essentielles :

1. La détermination des fonctions radiales  $U_{lm}(r)$  et  $\dot{U}_{lm}(r)$ .
2. La détermination des coefficients  $B_{lm}$  et  $A_{lm}$ .

Il y a deux types de fonctions radiales, les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

#### 1) Les fonctions radiales non relativistes

Les fonctions radiales non relativistes sont les solutions de l'équation radiale de Schrödinger avec un potentiel sphérique à l'énergie linéaire  $E_l$ . On a :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad \text{II-38}$$

où  $V(r)$  est la partie radiale du potentiel dans la sphère muffin-tin pour  $l = 0$ . En appliquant la condition aux limites  $rU_l(0) = 0$ , la dérivée de l'équation (II-34) par rapport à l'énergie  $E_l$  est:

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

Il est nécessaire que les solutions radiales soient normalisées à l'intérieur des sphères muffin-tin :

$$\int_0^{R_a} [rU_l(r)]^2 dr = 1 \quad \text{II-40}$$

$U_l$  est une solution de l'équation inhomogène (II-35) de la forme :

$$h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l \quad \text{II-41}$$

L'orthogonalisation de  $U_l(r)$  et de  $\dot{U}_l(r)$  nous donne :

$$\int_0^{R_a} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad \text{II-42}$$

La fonction  $\dot{U}_l(r)$  est normalisée :

$$N_1 = \int_0^{R_a} [r \dot{U}_l(r)]^2 dr = 1 \quad \text{II-43}$$

Cette condition de normalisation peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_a^2 [U_l'(R_a) \dot{U}_l(R_a) - U_l(R_a) \dot{U}_l'(R_a)] = 1 \quad \text{II-44}$$

Avec :

$$U_l'(E, r) = \left( \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial r} \right)$$

$$\dot{U}_l(E, r) = \left( \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial E} \right)$$

Cette équation sert à déterminer les fonctions  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  numériquement et la fonction  $U_l$  peut être développée sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) \dots \quad \text{II-45}$$

avec ce choix, la norme de  $\dot{U}_l$  qui est  $\|\dot{U}_l\|$ , permet une indication sur l'intervalle où la linéarisation de l'énergie sera une bonne et raisonnable approximation. Les erreurs de

linéarisation sont acceptables pour la plupart des grandeurs lorsque la condition  $\|\dot{U}_l\| |E_l - \varepsilon| \leq 1$  est vérifiée, où  $E_l$  est le paramètre d'énergie et  $\varepsilon$  l'énergie des bandes.

Dans le cas contraire, on adopte d'autres options à savoir :

- a) Diviser l'intervalle d'énergie en fenêtres, et on les traite séparément.
- b) Utiliser un développement des orbitales locales (la méthode quadratique).
- c) Réduire la taille de la sphère, c'est à dire, réduire la norme  $\dot{U}_l(r)$ .

### 2) Les fonctions radiales relativistes

Dans la méthode FP-LAPW les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère muffin-tin et sont négligés dans la région interstitielle [66], puisque les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière, et dans la région interstitielle la vitesse de l'électron est limitée par le cut-off dans l'espace k. Donc les modifications sont introduites seulement dans les sphères muffin-tin, et par conséquent les fonctions radiales sont les composantes de l'Hamiltonien correspondant.

La modification relativiste consiste à remplacer les équations (II-39) et (II-40) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie. La solution de l'équation de Dirac est écrite comme suit :

$$\Phi_{k\mu} = \begin{bmatrix} g_k x_{k\mu} \\ -if_k \sigma_r x_{k\mu} \end{bmatrix} \quad \text{II-46}$$

où k est le nombre quantique relativiste,  $x_{k\mu}$  représente les deux composantes spin-orbite. Les fonctions  $g_k$  et  $f_k$  doivent satisfaire les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left(\frac{k-1}{r}\right)f_k \quad \text{II-47}$$

$$\frac{dg_k}{dr} \equiv g'_k = -\frac{(k-1)}{r} g_k + 2Mcf_k \quad \text{II-48}$$

où  $c$ 'est la vitesse de la lumière et :

$$M = m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad \text{II-49}$$

Koelling et Harmon [67] ont utilisé une nouvelle fonction :

$$\Phi_k = \frac{1}{2Mc} g'_k \quad \text{II-50}$$

A l'énergie  $E$ , en négligeant le terme spin-orbite, la solution est réécrite avec les nombres quantiques habituels  $l$  et  $m$  comme :

$$\Phi_{lms} = \left[ \frac{g_l Y_{lm} X_s}{2Mc} \sigma_r \left( -g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L \right) Y_{lm} X_s \right] \quad \text{II-51}$$

Où  $X_s$  est la composante spin-orbite non relativiste. En posant  $P_l = rg_l$  et  $Q_l = rc\phi_l$ , les équations scalaires relativistes deviennent:

$$P'_l = 2MQ_l + \frac{1}{r} P_l \quad \text{II-52}$$

Et

$$Q'_l = \frac{1}{r} Q_l + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad \text{II-53}$$

Celle-ci peut être résolue numériquement de la même façon que l'équation de Schrödinger non-relativiste, avec la condition aux limites :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[l(l+1)+1(2Z/c)^2]^{1/2}-1}{(2Z/c)} \quad \text{II-54}$$

Le terme de l'interaction spin-orbite  $-\left(\frac{V'}{4M^2c^2}\right)(k+1)P$  doit être ajouté à l'équation (II-53).

La dérivée par rapport à l'énergie donne des équations semblables à celles du cas non relativiste

$$P'_l = 2(MQ_l + MQ_l) + \frac{1}{r}P_l \quad \text{II-55}$$

$$Q'_l = \frac{1}{r}Q_l + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l - \left[ \frac{l(l+1)M}{2M^2r^2} \right] P_l \quad \text{II-56}$$

Les composantes  $g_l$  et  $f_l$  peuvent être déterminées en utilisant les définitions de  $P_l$ ,  $Q_l$ , et  $\phi_l$ . Ces deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou dans l'évaluation des éléments de matrice. Donc la quantité qui remplace U 2 dans l'équation (II-36), est  $g^2 + f^2$ .

### 3) Détermination des coefficients $B_{lm}$ et $A_{lm}$ :

Les fonctions de base de la méthode LAPW sont construites de façon qu'elles soient continues aux limites des sphères muffin-tin ainsi que leurs dérivées premières. Ceci permet de déterminer les coefficients  $B_{lm}$  et  $A_{lm}$  pour chaque onde plane et atome. Pour atteindre ce but, on utilise :

- La valeur et la dérivée radiale de la décomposition du moment angulaire des ondes planes.
- La valeur et la dérivée radiale des fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  à la limite de la sphère ( $r=R_a$ ).

Les fonctions de base s'écrivent sous la forme :

- Dans la région interstitielle :

$$\phi(k_n) = \Omega^{-1/2} \exp i k_n \cdot r \quad \text{II-57}$$

Où  $\Omega$  est le volume de la cellule élémentaire,  $k$  est le vecteur d'onde et  $K_n$  est un vecteur du réseau réciproque. avec :  $K_n = k + K_n$ .

- Dans la région sphérique :

$$\phi(k_n) = \sum \left[ A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l) \right] Y_{lm}(r) \quad \text{II-58}$$

La condition aux limites à la surface de la sphère muffin-tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\phi(k_n, R_\alpha) = 4\pi \Omega^{-1/2} \sum_{lm} i^l j_l(k_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(k_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad \text{II-59}$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad \text{II-60}$$

Où

$$a_l(k_n) = \frac{\dot{U}_l(d/dr) j_l(k_n R_\alpha) - \left( d\dot{U}_l/dr \right) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[ \left( dU_l/dr \right) \dot{U}_l - U_l \left( d\dot{U}_l/dr \right) \right]} \quad \text{II-61}$$

Et

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \quad \text{II-62}$$

$$\text{Où } b_l(k_n) = \frac{\left( dU_l/dr \right) j_l(k_n R_\alpha) - U_l \left( d\dot{U}_l/dr \right) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[ \left( dU_l/dr \right) \dot{U}_l - U_l \left( d\dot{U}_l/dr \right) \right]} \quad \text{II-63}$$

et compte tenu de l'équation (II-45), les équations (II-60, II-61, II-62 et II-63) deviennent :

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad \text{II-64}$$

$$a_l(k_n) = \left[ \dot{U}_l j_l'(n) - U_l \dot{j}_l(n) \right] \quad \text{II-65}$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \quad \text{II-66}$$

$$b_l(k_n) = \left[ U_l \dot{j}_l(n) - \dot{U}_l j_l(n) \right] \quad \text{II-67}$$

où  $j_l(k_n R_\alpha)$  est remplacé par  $i_l(n)$ .

Contrairement au formalisme de la méthode APW standard, où l'énergie  $E_l$  est constante, la méthode LAPW a permis de choisir des valeurs différentes du paramètre  $E_l$  suivant la valeur du moment angulaire, elle a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaît dans la méthode APW.

### II.15.6 –d) Détermination des potentiels

Kohn et Sham ont utilisé un potentiel composé d'un terme d'échange et de corrélation, et un autre coulombien  $V_c(r)$ .

- **Le potentiel coulombien**

Le potentiel coulombien  $V_c(r)$  est la somme du potentiel de Hartree et du potentiel nucléaire. Ce potentiel est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge comme suit :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad \text{(II-68)}$$

La résolution de cette équation se fait avec la méthode dite de la Pseudo-charge proposée par Hamann [68] et Weinert [69] (la procédure est illustrée sur la figure (II-4), basée sur deux observations :



- La densité de charge est continue, elle varie lentement dans la région interstitielle par contre sa variation est rapide dans la région sphérique.
- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi-pôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

L'intégration de l'équation de Poisson se fait dans l'espace réciproque et la densité de charge dans la région interstitielle est développée en série de Fourier.

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad \text{II-69}$$

Les ondes planes  $e^{iG \cdot r}$  sont exprimées en termes de fonctions de Bessel  $j_l$

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} + \quad \text{II-70}$$

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad \text{II-71}$$

où  $r$  est la coordonnée radiale,  $r_\alpha$  la position de la sphère  $\alpha$  de rayon  $R_\alpha$ .

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad \text{II-72}$$

Le potentiel interstitiel  $V_{PW}$  est donné par :

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r) \quad \text{II-73}$$

Soit :

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad \text{II-74}$$

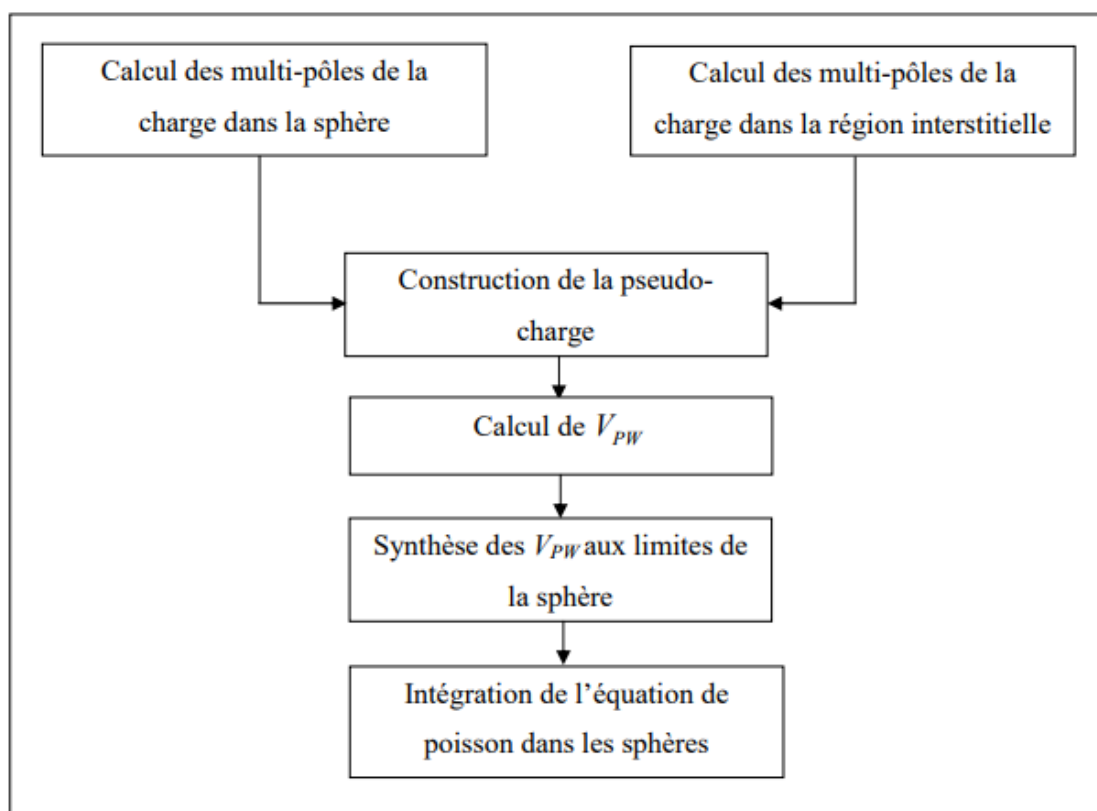
Donc

$$V_v^{PW}(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{PW}(r) \quad \text{II-75}$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[ \frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad \text{II-76}$$

où les  $\rho_v(r)$  sont les parties radiales de la densité de charge.



**Figure II-4** : La résolution de l'équation de poisson par la méthode de la pseudo-charge.

- **Le potentiel d'échange et de corrélation**

Le potentiel d'échange et de corrélation traité par l'approximation de la densité locale (LDA) ou l'approximation du gradient généralisé (GGA) est non linéaire, de ce fait, il doit être calculé dans l'espace réel ou il est linéaire et diagonal. Le problème donc consiste à transformer la densité de charge dans l'espace réel, ce qui permet le calcul de  $V_{eff}$  qui contient le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}$ , puis on le transforme à nouveau dans la représentation LAPW (la procédure est illustrée sur la figure (II-5)).

La procédure qui doit être appliquée dans la région interstitielle consiste à utiliser la transformée de Fourier [70.71] pour obtenir directement la charge interstitielle dans l'espace réel.

Les coefficients des ondes planes sont construits à partir de la représentation en étoile de la charge interstitielle. Ensuite une transformation de Fourier rapide FFT est utilisée pour transformer ces valeurs dans la grille de l'espace réel. Le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}$  est calculé à chaque point de la maille. La transformée de Fourier rapide est utilisée par la suite pour transformer  $V_{xc}$  en une représentation d'ondes planes, pour laquelle les coefficients des étoiles sont obtenus.

Une procédure similaire est utilisée à l'intérieur de la sphère, sauf que les transformations sont différentes à cause des différentes représentations de  $\rho$ . Puisque la variation radiale est déjà sur la maille de l'espace réel et les transformations ne sont pas nécessaires pour ces coordonnées, alors le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}$  peut être calculé séparément pour chaque valeur de la grille radiale. Ainsi, les transformations sont intervenues entre la représentation en harmoniques du réseau et la maille de l'espace réel.

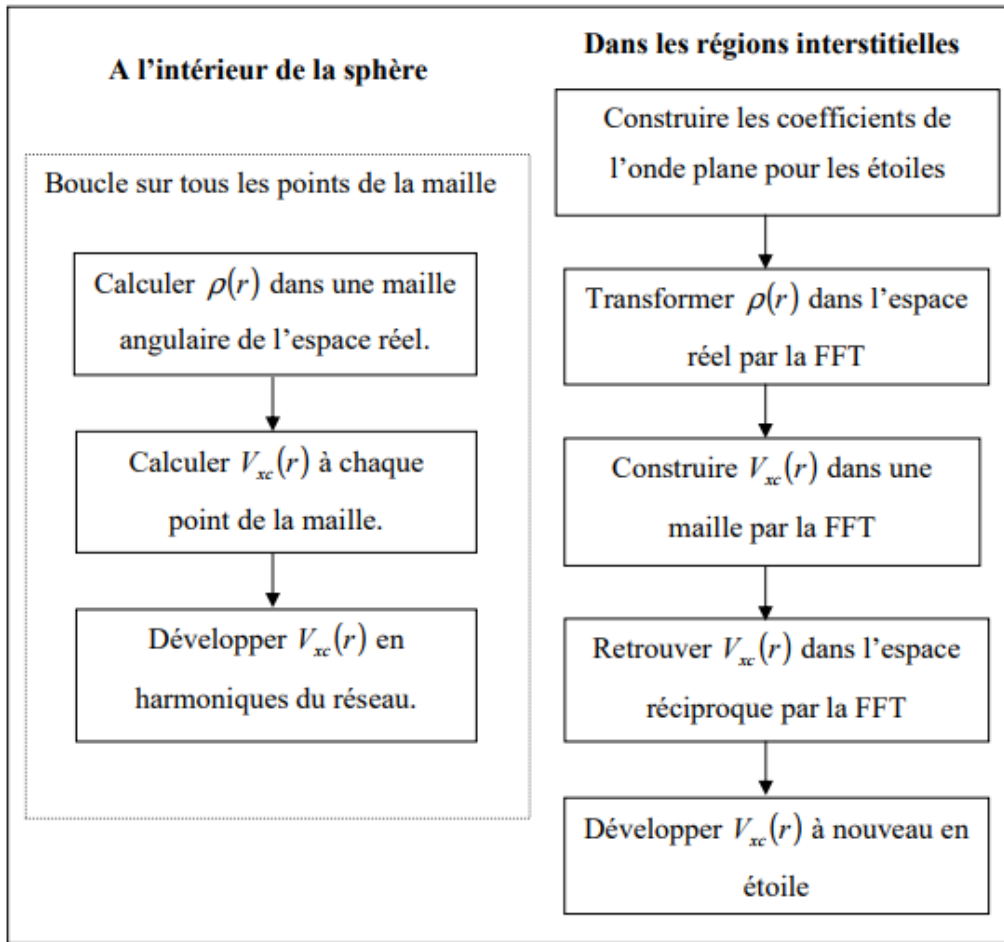


Figure II-5 : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

**II.15.3 –e) Les équations variationnelles (synthèse de l'hamiltonien et des matrices de chevauchement) :**

Dans la méthode LAPW la résolution des équations de Khon-Sham se fait par la méthode variationnelle [72] en utilisant la solution générale :

$$\psi = \sum_G C_G \phi_G(k_G) \tag{II-77}$$

Les éléments de matrices  $S_{GG'}$  et  $H_{GG'}$  de l'équation séculaire :

$$H_{GG'} = ES_{GG'} \tag{II-78}$$

sont donné par :

$$S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle \quad \text{II-79}$$

$$H_{GG'} = \langle \phi_G | H | \phi_{G'} \rangle \quad \text{II-80}$$

Ils sont décomposés en composés interstitiels et sphériques, le dernier est en plus décomposé en termes sphériques, énergie cinétique plus la partie  $l = 0$  du potentiel, et non sphériques dans le cas de l'Hamiltonien.

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r e^{i(G'-G)r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad \text{II-81}$$

Et

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r \Theta(r) e^{-i(G+k)r} [T + V_{PW}] e^{i(G'+k)r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \quad \text{II-82}$$

T est l'énergie cinétique.

Les  $S_{\alpha}(G, G')$  sont les contributions au chevauchement de la sphère  $\alpha$ .

$H_{\alpha}(G, G')$  sont les contributions à l'Hamiltonien.

$V_{\alpha}^{NS}(G, G')$  sont les contributions pour le potentiel  $l \neq 0$ .

et  $\Theta(r)$  est une fonction de pas définie comme étant nulle à l'intérieur de n'importe quelle sphère et égale à l'unité dans l'interstitiel.

### II.15.3 –f) La contribution interstitielle

Le recouvrement dans l'espace interstitiel est représenté par  $\delta_{GG'}$ .  $V_{PW}$  est un potentiel local (diagonal dans l'espace réel), alors que la matrice  $T$  est diagonale dans l'espace des moments.

## Chapitre II : Méthodes de calcul

En l'absence de la fonction échelon,  $\Theta(r)$ , le calcul de la contribution interstitielle serait immédiat. Ainsi l'opérateur  $\Theta(r)$  joue un rôle essentiel dans le calcul de la composante interstitielle.

Initialement, puisque  $\Theta(r)$  est diagonal dans l'espace réel, cet opérateur peut être multiplié par une autre fonction constante  $f(r) = \Omega^{-1}$ . L'élément de matrice résulte, dans ce cas, d'une intégration sur une partie du volume interstitiel. Cependant, cette multiplication pose le problème de la convergence en raison du grand nombre de points dans chaque maille. Ainsi, il est indispensable de multiplier  $\Theta(r)$  par une fonction adéquate  $f(r)$  définie par un développement en séries de Fourier avec  $G = G_{\max}$  :

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r f(r) \Theta(r) = \sum_{G \leq G_{\max}} f(G) \Theta(-G) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r f(r) \tilde{\Theta}(r) \quad \text{II-83}$$

tel que  $\tilde{\Theta}(r = \Theta(r))$  pour tout  $G \leq G_{\max}$ .

Alors, un choix satisfaisant de la fonction  $\tilde{\Theta}$  sera utilisé systématiquement à la place de  $\Theta$ , consiste à construire  $\tilde{\Theta}$  de façon à ce qu'elle soit analytique à  $G$

$$\tilde{\Theta}(G) = \begin{cases} \delta_{G,0} - \sum_{\alpha} \frac{4\pi R_{\delta}^3}{\Omega} \frac{j_l(GR_{\alpha})}{GR_{\alpha}} e^{-G.r} & G \leq G_{\max} \\ 0 & G \geq G_{\max} \end{cases} \quad \text{II-84}$$

La valeur de  $G_{\max}$  est deux fois la valeur du cutoff utilisée pour le calcul des fonctions de base. Ainsi, le recouvrement s'exprime par :

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G)r} \Theta(r) = \tilde{\Theta}(G - G') \quad \text{II-85}$$

On peut également utiliser une procédure analogue pour le calcul de l'hamiltonien.

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r e^{i(G'-G)r} V_{PW} \Theta(r) = \tilde{V}_{PW}(G - G') \quad \text{II-86}$$

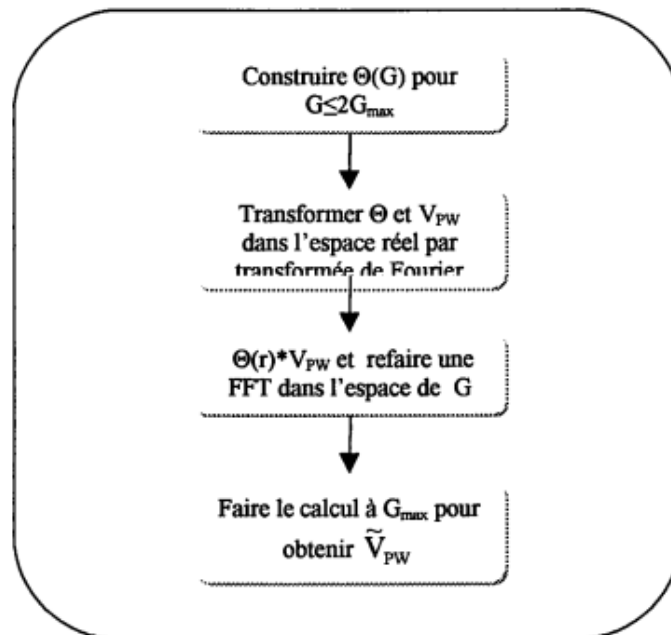
où  $\tilde{V}_{PW}$  est évalué dans l'espace des moments :

$$\tilde{V}_{PW}(G) = \sum_{G'} V_{PW}(G') \Theta(G - G') \quad \text{II-87}$$

Puisque  $\tilde{V}_{PW}$  doit être calculé avec la même valeur du cutoff ( $G_{\max}$ ) que celle prise pour

$\tilde{\Theta}$ .  $V_{PW}$  peut être évalué directement à partir des équations (II-79) et (II-82) à  $2G_{\max}$ .

La procédure pour calculer  $V_{PW}$  dans l'espace réel consiste, en pratique, à choisir une fonction  $\tilde{\Theta}$  définie de la même façon que pour  $\Theta$ , mais avec un cutoff plus grand ( $2G_{\max}$ ) figure (II-6).



**Figure II-6 :** Calcul de  $V_{PW}$

Le terme interstitiel restant représente la contribution de l'énergie cinétique à  $H_{G,G'}$  qui est donnée en fonction de  $\tilde{\Theta}$  par les relations :

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G+k)r} (-\nabla^2) e^{i(G'+k)r} = (k+G')^2 \Theta(G-G') = (k+G')^2 \tilde{\Theta}(G-G') \quad \text{II-88}$$

La dernière égalité provient de  $G, G' \leq G_{\max}$  dans  $H_{G,G'}$ . En pratique, il est plus commode de remplacer  $(k+G')(k+G)$  par  $(k+G)^2$  pour avoir une forme hermitienne équivalente.

### II.15.3 –g) Les termes sphériques

Les termes sphériques,  $S_{\alpha}(G, G')$  et  $H_{\alpha}(G, G')$  peuvent être évalués directement en utilisant les coefficients  $a_{lm}(G)$  et  $b_{lm}(G)$  avec les définitions de  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  vues précédemment. De cette façon, l'intégration des termes cinétique et potentiel a été évitée. On utilise les conditions de normalisation et d'orthogonalité (a) et (b):

$$\int_0^{R_{\alpha}} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad \text{(a)}$$

$$\int_0^{R_{\alpha}} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad \text{(b)}$$

$$S_{\alpha}(G, G') = \sum_{lm} \left[ a_{lm}^{\alpha*}(G) a_{lm}^{\alpha}(G') + b_{lm}^{\alpha*}(G) b_{lm}^{\alpha}(G') \left\| \dot{U}_l^{\alpha} \right\|^2 \right] \quad \text{II-89}$$

De même, on utilise (II-34) et (II-35),

$$H_{\alpha}(G, G') = \sum_{lm} \left\{ \left[ a_{lm}^{\alpha*}(G) a_{lm}^{\alpha}(G') + b_{lm}^{\alpha*}(G) b_{lm}^{\alpha}(G') \left\| \dot{U}_l^{\alpha} \right\|^2 \right] E_l^{\alpha} + \left( \frac{1}{2} \right) \left[ a_{lm}^{\alpha*}(G) b_{lm}^{\alpha}(G') + b_{lm}^{\alpha*}(G) a_{lm}^{\alpha}(G') \right] \right\}$$

II-90



### II.15.3 –h) Les éléments de matrice non-sphériques

Les composantes non-sphériques sont écrites sous la forme de trois intégrales relatives à des fonctions radiales :

$$I_{ll',v\alpha}^{UU} = \int_0^{R_\alpha} dr r^2 U_l(r) V_v(r) U_{l'}(r) \quad \text{II-91}$$

$$I_{ll',v\alpha}^{U\dot{U}} = \int_0^{R_\alpha} dr r^2 U_l(r) V_v(r) \dot{U}_{l'}(r) \quad \text{II-92}$$

$$I_{ll',v\alpha}^{\dot{U}\dot{U}} = \int_0^{R_\alpha} dr r^2 \dot{U}_l(r) V_v(r) \dot{U}_{l'}(r) \quad \text{II-93}$$

où le calcul pour les termes symétriques [(II-59) (II-60) (II-61) (II-62) et (II-63)] est effectué uniquement pour  $l' \leq l$ . La forme séculaire relativiste de l'intégrale se présente sous la même forme, mais elle exige l'utilisation des deux composantes des fonctions radiales  $g_l$  et  $f_l$ .

Par exemple,

$$I_{ll',v\alpha}^{U\dot{U}} = \int_0^{R_\alpha} dr r^2 [g_l(r)g_{l'}(r) + f_l(r)f_{l'}(r)] V_v(r) \quad \text{II-94}$$

Dans ce cas, les éléments de matrice sont,

$$V_\alpha^{NS}(G, G') = \sum_{lm'l'v} \sum_v \left[ a_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') I_{ll',v\alpha}^{U\dot{U}} + a_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') I_{ll',v\alpha}^{U\dot{U}} + \right. \\ \left. b_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') I_{ll',v\alpha}^{\dot{U}\dot{U}} + b_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') I_{ll',v\alpha}^{\dot{U}\dot{U}} \right] \int d^2\omega Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r) K_{v\alpha}(r)$$

II-9

avec les coefficients  $K_{v,\alpha}(r)$  donnés par :

$$K_{v,\alpha}(r - R_\alpha) = \sum_m C_{v,m}^\alpha Y_{lm}(r - R_\alpha) \quad \text{II-96}$$

Soit :

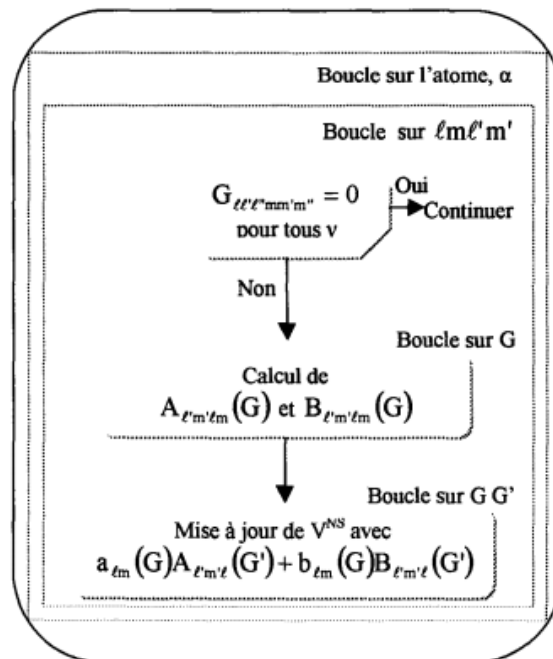
$$\int d^2\omega Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r) = C_{v,m-m'}^\alpha G_{ll'l',mm'(m-m')} \quad \text{II-97}$$

où les coefficients  $G_{ll'l',mm'm''}$  ont pour expression :

$$G_{ll'l',mm'm''} = \int d^2r Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r) Y_{l''m''}(r) \quad \text{II-98}$$

Ces coefficients sont différents de zéro, seulement si  $m = m' + m''$  et si  $l, l'$  et  $l''$  vérifient l'inégalité  $l' - l'' \leq l \leq l' + l''$ .

En outre, il est important de choisir soigneusement le cutoff du moment angulaire pour les fonctions augmentées. La meilleure solution pour le développement du potentiel est de choisir la plus petite valeur possible du cutoff de l'énergie cinétique figure (II-7) [69].



**Figure II-7 :** Calcul de la contribution non-sphérique à l'hamiltonien

### II.15.3 –i) Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW

On peut les résumer en quelques points

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes (au K-point donné) sont obtenues avec précision grâce à une seule diagonalisation. Alors que dans l'APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le problème d'asymptote (à la frontière de la sphère) ne se pose pas dans LAPW c.-à-d. suite à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale (la continuité) assure le non découplage des ondes planes et les orbitales locales ;
- Les fonctions de base de LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variationnelle au contraire de l'APW où le paramètre d'énergie est prié fixe au lieu d'être variationnel.
- Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est considérablement réduit et la convergence rapidement atteinte.

### II.15.3 –j) Amélioration de la méthode FP-LAPW

- **La méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)**

Les états de valence sont situés à l'extérieur de la sphère muffin-tin et participent à la liaison chimique. Par contre, les états de cœur sont complètement enfermés à l'intérieur de la sphère muffin-tin. Ils sont caractérisés par le fait qu'ils ne participent pas directement dans la liaison chimique. Mais à cause des hybridations électroniques, certains états appelés « semicœur » sont des états intermédiaires entre l'état de valence et l'état de cœur participent à la liaison mais avec une faible contribution.

La méthode FP-LAPW donne généralement des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [54] et dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies

au voisinage du centre des bandes. Afin d'améliorer la linéarisation et rendre possible le traitement des états de valence et de semi-cœur dans une seule fenêtre d'énergie, des orbitales dites locales (LO) sont ajoutées dans la base LAPW [73], et se composent d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces deux fonctions. Une orbitale locale (LO) est définie par

$$\phi_{lm}^{l.o}(r) = \begin{cases} \left( A_{lm}^{l.o} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{l.o} U_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}^{l.o} U_l(r, E_{2,l}) \right) Y_{lm}(r) & r \in I \\ 0 & r \in II \end{cases} \quad \text{II-99}$$

où :  $C_{lm}^{l.o}$  : sont des coefficients possédant la même nature des coefficients  $A_{lm}^{l.o}$  et  $B_{lm}^{l.o}$ .

Une orbitale locale est définie pour un atome donné pour chaque  $l$  et  $m$ . Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère muffin-tin à laquelle se rapporte. Ces orbitales locales sont alors ajoutées à la base LAPW. Donc l'addition des orbitales locales augmente la taille de la base LAPW.

- **La méthode APW+lo**

Le problème de la méthode APW est la dépendance en énergie des fonctions de base. Cette dépendance est écartée dans la méthode LAPW+LO, mais au prix de l'utilisation d'une base légèrement plus grande, ceci impose des limitations aux méthodes APW et LAPW+LO.

Récemment, une méthode proposée par Sjöstedt et al. [74], appelée la méthode APW+lo, et correspond à une base indépendante de l'énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Cette méthode combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. La base APW+lo contient des deux types de fonctions d'ondes. Le premier étant les ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergie  $E_l$  fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) Y_{lm}(r) & r \in I \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in II \end{cases} \quad \text{II-100}$$

L'utilisation d'une base d'énergies fixées ne permet pas une bonne description des fonctions propres, on y ajoute alors un deuxième type de fonctions, appelé : orbitales locales « lo », qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Le deuxième type de fonctions (*lo*) sont différentes de celles de la méthode LAPW+LO, définie par :

$$\phi(r) = \begin{cases} (A_{lm}^{lo} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{lo} U(r, E_{1,l})) Y_{lm}(r) & r \in I \\ 0 & r \in I \end{cases} \quad \text{II-101}$$

Les coefficients  $A_{lm}^{lo}$  et  $B_{lm}^{lo}$  sont déterminés par normalisations, et en considérant que l'orbitale locale ait une valeur zéro à la limite de la sphère muffin-tin (mais sa dérivée est non nulle).

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que ceux de la méthode LAPW+LO, tout en permettant de réduire le produit  $R_{min} \times K_{max}$ .

### II.15.3 –k) Le code Wien2K

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [75]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [76], les minéraux [77], les surfaces des métaux de transition [78], les oxydes non ferromagnétiques [79], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [80].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [81], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [82]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure (4). Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

1. L'initialisation : elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

**NN** : un sous-programme permettant de vérifier les distance entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

**LSTART** : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

**SYMMETRY** : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

**KGEN** : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

**DSART** : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

2. Calcul auto-cohérent (ou self-consistant) : dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

**LAPW0** : il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

**LAPW1** : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2** : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE** : il calcule les états et les densités de cœur.

**MIXER** : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

3. - Détermination des propriétés : une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

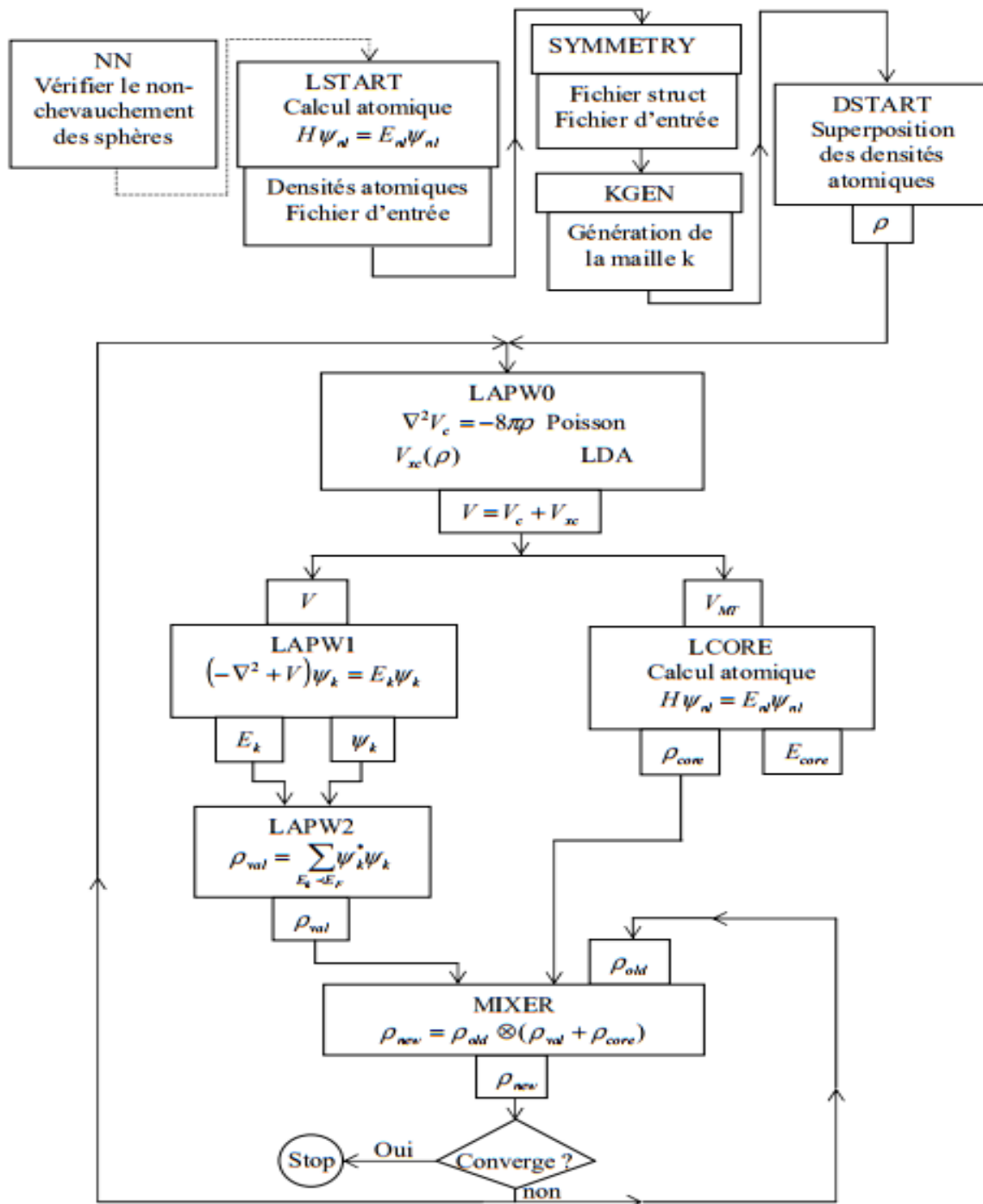


Figure II-8 : Schéma du code WIEN2k.



### Références

- [1] H.Mathieu, Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Masson, Paris, 1996
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [3] Ludwig Boltzmann, Leçons sur la théorie des gaz, Gauthier-Villars, 1902-1905 (Réédition Jacques Gabay (1987).
- [4] R. Brendel, D. Bormann, J. Appl. Phys., vol. 71, p. 1, (1992).
- [5] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory : An Approach to the
- [6] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, 457, (1927).
- [7] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24: 89 (1928).
- [8] M. MA, 1984. G. Silk : Ultrasonic transducers for nondestructive testing. Adam Hilger Ltd., Accord,
- [9] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930)..
- [10] Samir Matar,Approches Monoélectronique ,Institut de chimie de matière condense du Bordeaux(14 sep 2004).
- [11] Walter Kohn, Electronic Structure of Matter, Wave functions and Density Functionals, Nobel Lecture (January 28, 1999).
- [12] V.A. Fock, Z. Phys. 15, 126 (1930).
- [13] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [14] J.C Slater, Phys. Rev, 34, 1293 (1929); 38, 38, (1931).
- [15] J.C Slater, Phys. Rev, 51, 846 (1937).[
- [16] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev., 136 (3B) : B864\_B871, Nov 1964.
- [17] W. Kohn and L. J. Sham. Phys. Rev., 140(4A):A1133\_A1138, Nov 1965.

## Chapitre II : Méthodes de calcul

---

- [18] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, (1928) 89 et V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, (1930) 795.
- [19] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, (1930) 376.
- [20] E. Fermi, Z. Phys., 48, (1928) 73.
- [21] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864, (1964).
- [22] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev, A1133, 140, (1965).
- [23][https://www.univ.sba.dz/lpcma/images/Th%C3%A9orie\\_de\\_la\\_fonctionnelle\\_de\\_la\\_densit%C3%A9#Th.C3.A9or.C3.A8mes\\_de\\_HohenbergKohn\\_1](https://www.univ.sba.dz/lpcma/images/Th%C3%A9orie_de_la_fonctionnelle_de_la_densit%C3%A9#Th.C3.A9or.C3.A8mes_de_HohenbergKohn_1).
- [24][https://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9orie\\_de\\_la\\_fonctionnelle\\_de\\_la\\_densit%C3%A9#Th.C3.A9or.C3.A8mes\\_de\\_Hohenberg\\_et\\_Kohn](https://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9orie_de_la_fonctionnelle_de_la_densit%C3%A9#Th.C3.A9or.C3.A8mes_de_Hohenberg_et_Kohn)
- [25]<http://slideplayer.com/slide/8557662/>
- [26] Kohn and L. J. Sham. Phys. Rev., 140(4A):A1133\_A1138, Nov 1965.11, 16, 20.
- [27]<http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~ajw29/thesis/node11.html#delta>,<http://slideplayer.com/slide/6092525/>
- [28] [http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~ajw29/thesis/node11.html#ks\\_onelec](http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~ajw29/thesis/node11.html#ks_onelec).
- [29][28]<http://www.theoretical-physics.net/dev/quantum/dft.html>.
- [30] these doctora :Intitulé :Contribution à l'étude des propriétés physiques des alliages  $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{Bi}$  ,  $\text{M}_x\text{Ca}_{1-x}\text{S}$  (M=Sr et Ba) ,  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$  et  $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$  par la méthode ab initio FP-LMTO présentée par boudia kaltoume.
- [21] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (Plenum, New York), (1985).
- [32] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098, (1988).
- [33]J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671, (1992).

[34][https://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9orie\\_de\\_la\\_fonctionnelle\\_de\\_la\\_densit%C3%A9#LDA\\_ou\\_approximation\\_de\\_la\\_densit.C3.A9\\_locale](https://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9orie_de_la_fonctionnelle_de_la_densit%C3%A9#LDA_ou_approximation_de_la_densit.C3.A9_locale)

[35][https://en.wikipedia.org/wiki/Local-density\\_approximation](https://en.wikipedia.org/wiki/Local-density_approximation)

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

[37] thèse doctorat théorie de phase transition Dans les polypeptides et les protéines page 21.

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

[39] L. Hedin and B. I. Lundqvist, Explicit local exchange- correlation potential, J. Phys. C 4, 2064, (1971).

[40] J. P. Perdew and Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, Phys. Rev. B 45, 13244, (1992).

[41] A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 16, 2901, (1977).

[42] A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 16, 4716, (1977).

[43][42] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, Calculated Electronic Properties of Metal, Pergamon, New York (1978).

[44] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385, (1951).

[45] A. D. Becke, Phys. Rev. A. 38, 3098 (1988).

[46] J. P. Perdew, Phys. Rev. B. 33, 8822 (1986).

[47] J. P. Perdew, Phys. Rev. B. 38, 7406 (1986).

[48] C. Lee, al. Phys. Rev. B. 37, 785 (1988).

[49] J. P. Perdew, « Electronic Structure of Solids », Ed. P. Ziesche and H. Eschrig Akademie Verlag, Berlin (1991).

[45] J. P. Perdew, al. Phys. Rev. B. 54, 16533 (1996).

[46] V. Anisimov, Y. Izyumov, « Electronic Structure of Strongly Correlated Materials »,

- [47] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).
- [48] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [49] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [50] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [51] J. Koringa, Physica 13, 392 (1947).
- [52] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [53] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [54] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [55] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [56] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [57] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [58] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [59] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [60] P. Novak, " Calculation of spin-orbit coupling". Institute of Physics, Cukrovarnick 10, 16253 Praha 6, Czech Republic.
- [61] D.D. Koelling and B. Harmon, J. Phys. C 10, 3107 (1977).
- [62] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).
- [63] M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
- [64] R.C. Singleton, IEEE Trans, Audio Electroacoust. AU. 17, AU. 17, (1969).
- [65] A.D. McLaren, Math. Comp. 17, 361 (1963).
- [66] J.C. Slater. Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [67] Harmel, Meriem. Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des pérovskites à base de Fluor par la méthode FP-LAPW. THESE DE DOCTORAT : PHYSIQUE. Sidi Bel Abbès: Université Djillali Liabes Faculté des Sciences exactes, 2013.

- [68] D.J. Singh Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).[
- [69] E. Sjöstedt, L. Nordström et D.J. Singh, Solid State Commun.114, 15 (2000).
- [70] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University
- [71]K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, “Charge distribution and electric-field gradients in YbaCuO”, Phys. Rev. B, 42, 2051 (1990).
- [72]B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, “Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite“, Am. Mineralogist, 81, 545 (1996).
- [73] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, “Frustrated H-induced instability of Mo (110)”, Phys. Rev. Lett., 74, 1387 (1995).
- [74] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl and M. Scheffler, “The hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (0001) surface: Evidence for domains of Distinct chemistry”, Phys. Rev. Lett., 81, 1038 (1998).
- [75] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, “Determination of the nuclear quadrupole moment of Fe“, Phys. Rev. Lett., 75, 3545 (1995).
- [76] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [77] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3 - 9501031-1-2 (2001).

*Chapitre III :*  
*Résultats et discussion*

# Résultats et discussion

## III-1 introduction

Dans ce chapitre nous présentons l'état des connaissances des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du monoxyde des métaux de transitions. La recherche de ces propriétés spécifiques constitue un grand défi pour la communauté scientifique travaillant dans le domaine des sciences des matériaux (la physique de la matière condensée). Plusieurs recherches ont été entretenues sur les monoxydes des métaux de transition, notamment sur le monoxyde de fer qui ont été largement étudié théoriquement et expérimentalement.

## III-2 Matériaux étudiés et détails de calcul

### III-2-1 Structure cristallographique du monoxyde de métaux de transition FeO

Monoxyde de fer (FeO) appartient à la famille des composés de métaux de transition 3d. Il se cristallise dans une structure cubique à face centrée (CFC) de type rock-salt (NaCl) avec un paramètre de maille expérimentale de  $a = 4.307\text{\AA}$  ; avec un groupe de symétrie  $m\bar{3}m$ .

Mais du point de vue de la théorie (DFT dans les deux approximations LDA et GGA), et au-dessus de leur température de Néel  $T_N$  (état paramagnétique) ce composé a la structure de type CFC Rock-Salt. Au-dessous de  $T_N$  (état antiferromagnétique) le cristal subit une légère distorsion rhomboédrique, qui prend la forme d'une compression le long de la direction [111], avec Fe-up et Fe-down en des sites distincts.

La distorsion est accompagnée d'un ordre magnétique, où le moment magnétique des ions de Fe d'un même plan (111) sont parallèles entre eux, et d'un caractère antiparallèle des deux plans (111) successifs. Le but de ce travail est d'étudier la stabilité Magnétique et les propriétés électroniques et magnétiques de FeO principalement réalisées en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

### III-2-2 Détails de calcul

Dans notre travail, nous avons effectués une étude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du monoxyde de fer en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Cette méthode de premiers principe basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1] est implémentée dans le code Wien2k [2].

Nous avons utilisé l'approximation GGA et GGA+U tel que développé par (Perdew, Burk et Ernzerhof) [3] pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation. Pour toutes les autres ondes partielles, l'arrangement de LAPW est employé. La résolution des équations de Kohn et Sham est effectuée en deux étapes : l'initialisation et le cycle auto-cohérent.

L'initialisation se présente sous une série de programmes qui génèrent des fichiers d'entrée dans le but de définir une densité de départ, qui est utilisée par la suite dans le cycle auto-cohérent pour la détermination du potentiel et ainsi la résolution de l'équation de Schrödinger qui donne les valeurs propres et les fonctions propres. Ensuite, une nouvelle densité est générée à partir des fonctions propres calculées.

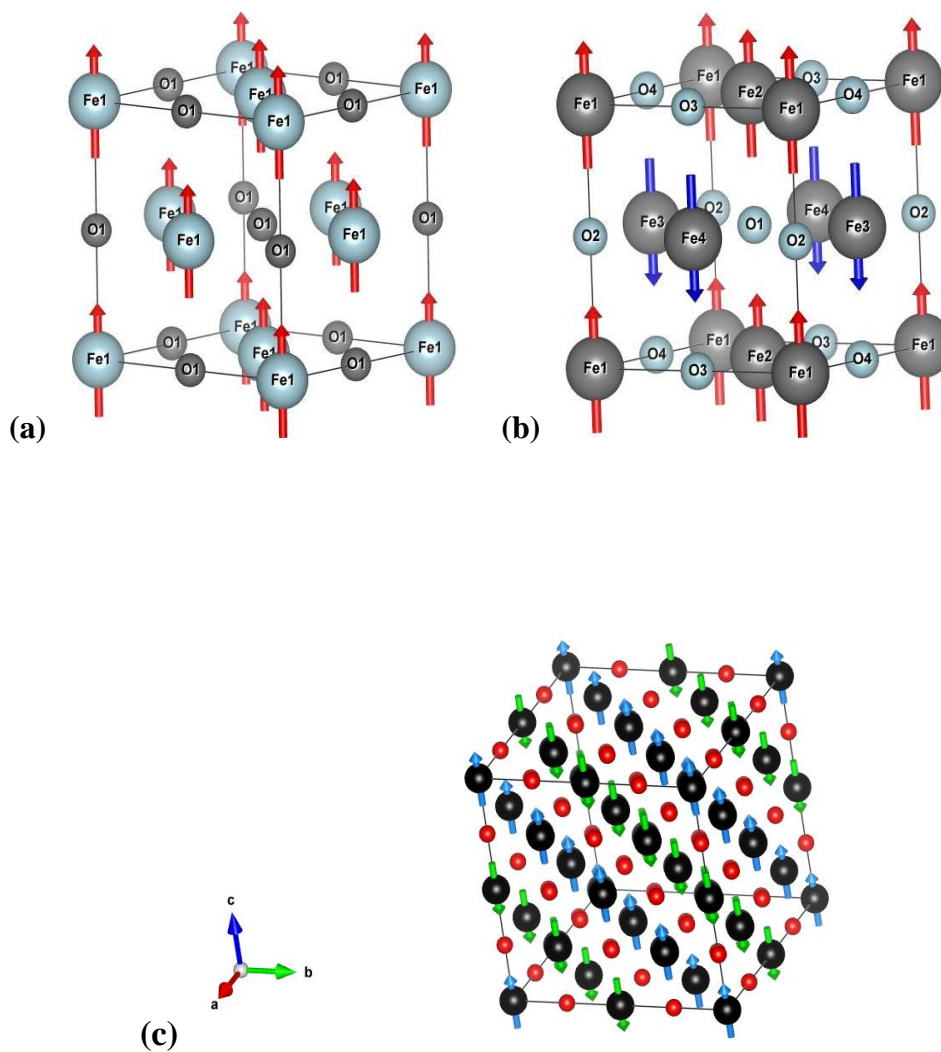
Ce cycle est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. En outre, les calculs spin polarisés sont réalisés avec deux différentes densités de spin haut et de spin bas, ce qui implique la résolution de deux séries d'équations de Kohn-Sham d'une particule simple de façon auto-cohérente. Le  $R_{mt}$  pour Fe et O ont été choisis de manière à ce que les sphères ne se chevauchent pas. Afin d'obtenir la convergence énergétique totale, la fonction de base dans les régions interstitielles IR a été étendue jusqu'à  $R_{mt} * K_{max} = 8,0$ , où  $R_{mt}$  est le plus grand vecteur de réseau réciproque et on a utilisé 1500 k points dans la zone Brillouin irréductible pour l'optimisation structurale. Pour le calcul, deux configurations différentes de spin antiferromagnétique ont été générées pour le FeO. Ces configurations sont FM, AFI et AFII, dans l'AFII nous avons utilisé deux structures AFII(rB1) d'axes cubiques et (AFII(rB1) d'axes



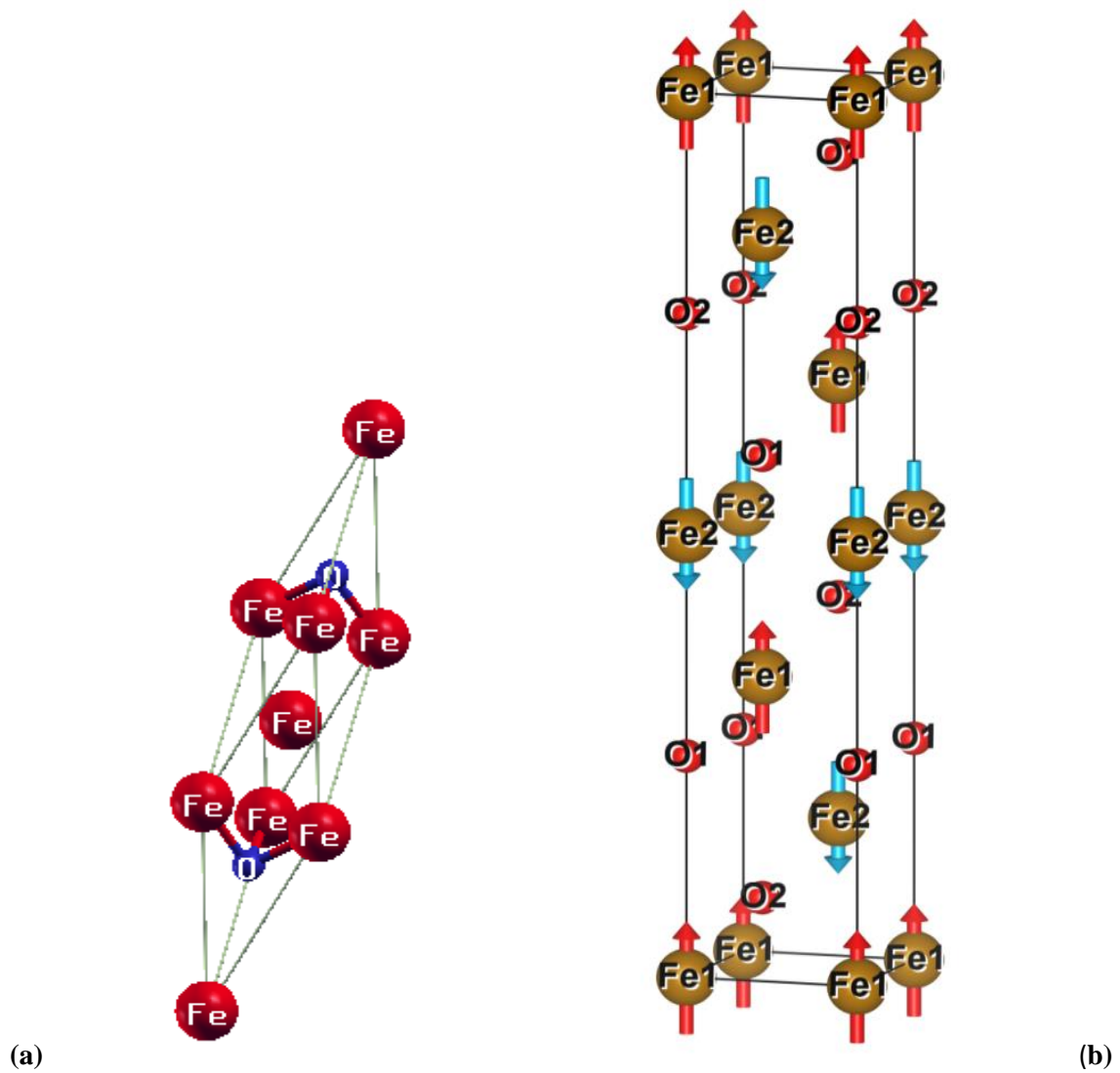
hexagonaux (type idéal et déformé)), et la maille élémentaire construite de 12 atomes, qui est représentée sur la **Figure III-3-2**.

### III. 3. Stabilité magnétique du composé FeO

Trois types d'ordres magnétiques ont été postulés pour décrire l'état fondamental. Notamment, l'ordre ferromagnétique "FM", l'ordre antiferromagnétique (AFI et AFII) Ces ordres sont illustrés dans la figure **III-3-1**.



**Figure III-3-1** : (a) FM, (b) AFI ([001]), et (c) AFII ([111]) super cellule ( $2 \times 2 \times 2$ ), avec l'ordre magnétique



**Figure III-3-2.** La Cellule rhomboédrique à l'ordre magnétique. a) Cellule primitive et b) cellule conventionnelle.

### III. 3. 1. L'optimisation des différents états magnétiques

Pour une meilleure analyse de la dépendance de l'énergie du système à l'arrangement de spin des atomes magnétique dans la structure rock-salt (B1) avec le groupe d'espace de  $Fm\bar{3}m$  en utilisant la GGA et GGA+ $U$  ( $U_{\text{eff}} = 6$  eV), nous avons optimisé les paramètres de réseau dans les différentes configurations magnétiques. La Figure III-4-1 et III-4-2 représente la stabilité magnétique du composé FeO.

### III-4 Propriétés structurales

La détermination des propriétés structurales est le premier pas important précédant l'obtention par calcul des propriétés physiques d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique. Aujourd'hui, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façons assez précise par le biais de certaines approximations telle que l'approximation du gradient généralisé [3].

Un calcul self-consistent de l'énergie totale est effectué pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau pris au voisinage de la valeur expérimentale et cela en utilisant le code Wien2k. [2]

Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [4] donnée par :

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

Avec :

$E_0$  et  $V_0$  étant l'énergie et le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.  $B$  et  $B'$  sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression. La constante du réseau correspondante à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe  $E$  totale. Le module de compressibilité  $B$  est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial V^2}$$

Les figures montrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé FeO. Le paramètre du réseau d'équilibre  $a$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée par rapport à la pression  $B'$  ont été calculés par GGA et GGA+U et sont indiqués dans le tableau **III-1** ou nous avons réunis d'autres calculs théoriques.

Dans le cas de GGA et GGA+U, nous avons trouvé que distorsion rhomboédrique de l'AFII(rB1-distorsion) est la solution de l'état de fondamental. En utilisant la valeur de  $U=6\text{eV}$  et  $J=1\text{eV}$ , le cubique de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  de FeO présente une petite distorsion rhomboédrique sur le plan [111], de sorte que la symétrie de la maille élémentaire est modifiée en groupe d'espace  $R\bar{3}m$  [6]. Il convient d'utiliser une maille hexagonale définie par les vecteurs de Bravais  $a$  et  $b$  situé dans le plan [111] de la maille élémentaire du groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ .

Le vecteur  $c$  définit la position de la couche d'atomes suivante avec empilement équivalent et direction de magnétisation. La structure est montrée dans la **Figure III-3-2**. Ainsi, les résultats actuels, y compris les propriétés de volume et la distorsion structural du FeO, sont basés sur la structureB1(rB1). Comme le montre le **Tableau III-4.1**. En utilisant GGA, le paramètre de réseau calculé pour FeO est  $4.307\text{\AA}$ , ce qui est en bon accord avec expérimental [7]. Tandis que le GGA+U semble donner des résultats relativement plus importants que le calcul du GGA, le paramètre de réseau obtenu est de  $4,36\text{\AA}$ . on peut également trouver dans le tableau que le module compressibilité calculé et la dérivée par rapport à la pression, en utilisant les deux méthodes sont également similaires. La distorsion structurale est importante pour la phase AFII(rB1) du TMMO. En Outre à la pression ambiante, les résultats actuels montrent que GGA et GGA+U peuvent prédire le signe exact de la distorsion rhomboédrique, mais GGA surestime la distorsion rhomboédrique  $c/a$  à  $5,6368$ .

**Tableau III-4.1** : les constantes de réseau calculé a l'équilibre :  $a$  (Å),  $c/a$ , volume d'équilibre  $V_0$  (Å<sup>3</sup>), le module de compressibilité  $B_0$  (GPa) et de sa dérivée première  $B'$ , l'énergie total  $E$ (eV) dans les différentes configurations de spin magnétique (non-magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM)) de FeO on utilisant GGA et GGA + U (les résultats de la GGA + U sont indiquées en parenthèse).

Etats	$a$ (Å)	$c/a$	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	$B$ (GPa)	$B'$	$E$ (eV)
<i>AFII (rB1)(Axes cubiques)</i>	4.3072	1	19.977	177.854	3.965	-36667,0473256
	(4.36)		(20.75)	(171)	(3.717)	(-36664,081016)
	4.268 <sup>a</sup>			169 <sup>a</sup>	3.59	
	(4.333) <sup>a</sup>			(173) <sup>a</sup>	(3.74)	
	4.334 <sup>d</sup>			142 <sup>d</sup> ,180 <sup>e</sup>	4.9	
<i>AFII (rB1)-ideal (axes hexagonal.)</i>	3.046	$\sqrt{24}$	19.98	176.03	3.13	-36667,0512288
	(3.08)	( $\sqrt{24}$ )	(20.73)	(165.02)	(4.44)	(-36664,0806284)
			(19.83) <sup>c</sup>	(189) <sup>c</sup>	(4.49) <sup>c</sup>	(-36664.6208) <sup>c</sup>
<i>AF II (rB1)-déformé</i>	2.889	5.6368	19.626	187.6	3.10	-36667,1211464
	(3.026)	(5.16)	(20.63)	(166.28)	(4.55)	(-36664,0956224)
		5.67866 <sup>a</sup>				
		(5.14158) <sup>a</sup>				
		5.08074 <sup>b</sup>				
			(19.86) <sup>c</sup>	(187) <sup>c</sup>	(4.08) <sup>c</sup>	(-36664.6412) <sup>c</sup>
			19.64 <sup>c</sup>	158 <sup>c</sup>	3.05 <sup>c</sup>	-36666.7832 <sup>c</sup>
<i>AF I (B1)</i>	4.332	1	20.324	168.04	3.78	-36666,835798
	(4.365)		(20.789)	(156.93)	(4.87)	(-36663.763218)
<i>FM (B1)</i>	4.3234	1	20.2025	176.87	3.34	-
	(4.334)		(20.36)	177.37	(4.35)	36667,0807544 (-36664,0666)
<i>NM (B1)</i>	4.11	1	17,33	250.56	4.22	-36665,9145
	(4.17)		(18,13)	(211.28)	(4.46)	(-36662,7199688)

réf. [29]. Méthode GGA et GGA+U, U= 6 eV et J= 1 eV.

réf. [34]. Exp.

réf. [35]. Méthode GGA et LDA+U avec U= 4,6 et j= 0,89.

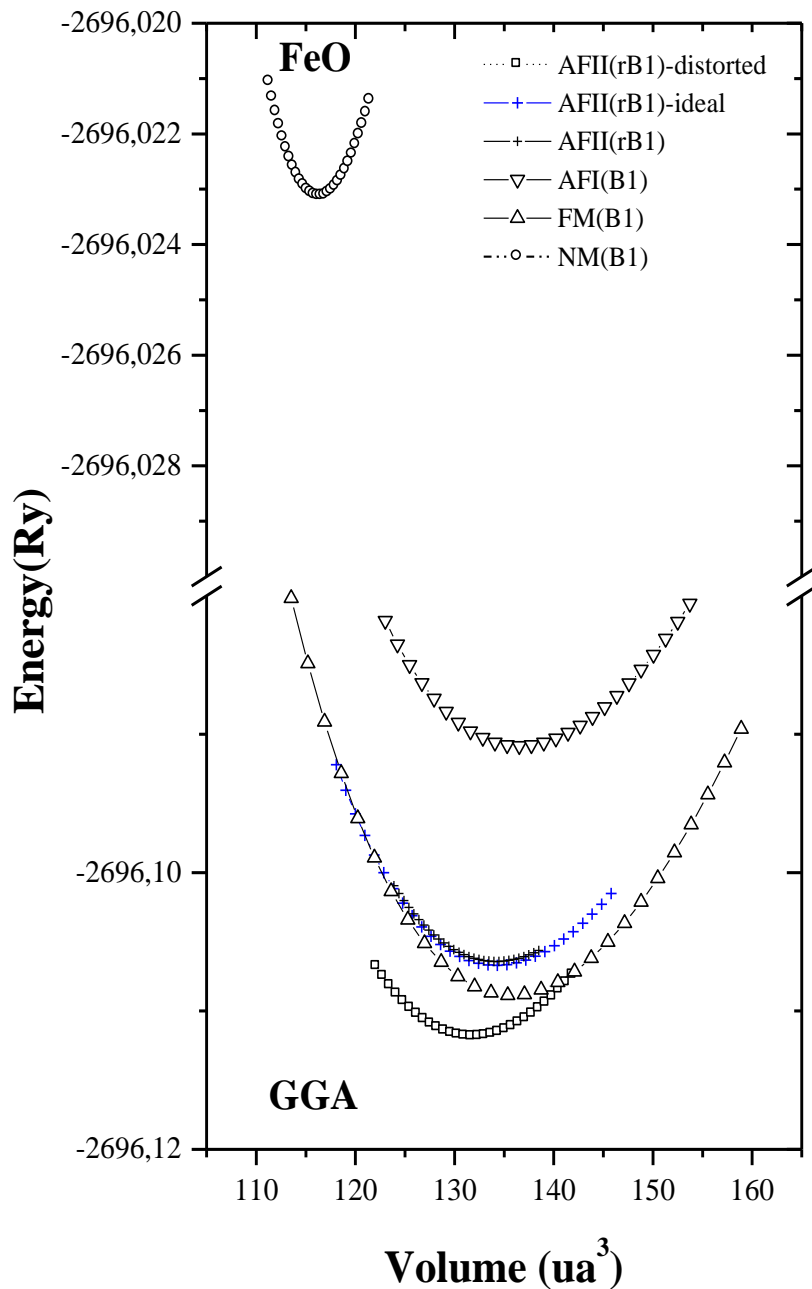
réf. [31].Exp.

réf. [33].Exp.

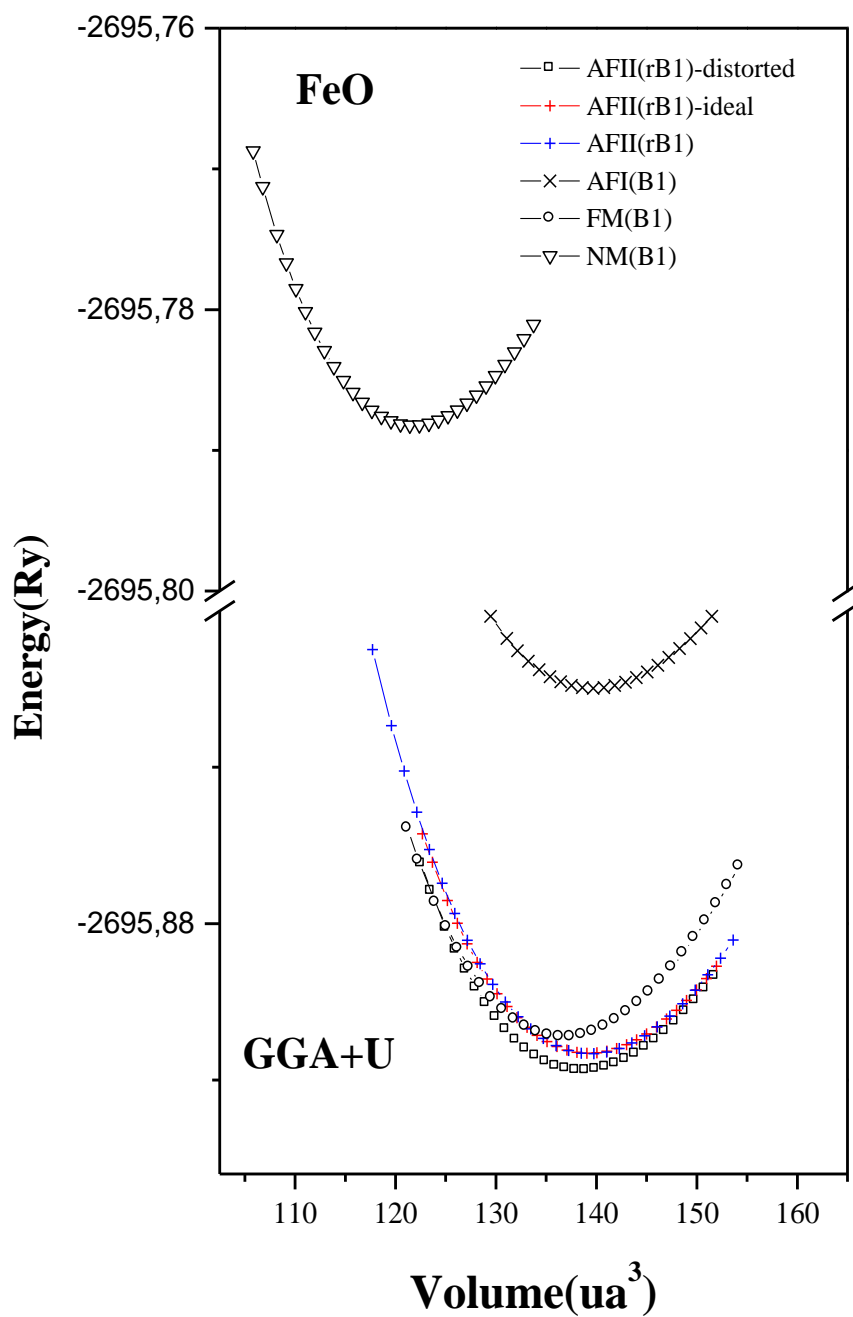
Les calculs GGA+U actuels donnent la valeur de  $c/a$  à 5,16 ce qui est conforme aux résultats expérimentaux. Comme montré ci-dessus, bien que GGA ait surestimé la distorsion structurale du TMMO, il peut donner des paramètres de réseau et un module de compressibilités proche de ceux de l'expérience.

On conclusion, nous avons remarqué que l'approximation GGA est impuissante pour décrire ces matériaux fortement corrélés car certaines propriétés d'équilibre sont parfois mal reproduites. Pour surmonter ce problème, nous recommandons d'utiliser d'autres fonctionnelles semi-locales ou bien non-local telles que l'Hybrid ou la DFT+ $U$  pour performer une bonne relaxation géométrique.

Il est clair que, les paramètres structuraux sont bien reproduits avec un traitement localisé des électrons  $d$ , nous trouvons un volume d'équilibre en accord avec la valeur expérimentale. Le principal effet de la correction d'Hubbard est d'empêcher la participation des électrons  $3d$  à la liaison : les états  $3d$  sont repoussés du niveau de Fermi vers des énergies plus basses ou/et hautes. Donc la GGA+ $U$  présente des meilleurs résultats en comparant avec les données expérimentales.



**Figure III-4.1** : l'énergie total en fonction du volume de FeO avec GGA pour les différents états magnétiques de spin NM, FM et AFM.



**Figure III-4.2 :** Les énergies totales en fonction du volume pour le FeO dans GGA+U pour les différents états magnétiques de spin NM, FM et AFM.



### III.5 Propriétés électroniques

Il est important de connaître les propriétés électroniques des matériaux, car elles permettent l'analyse et la compréhension de la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments constituant ces matériaux. Pour cela, Nous avons étudié dans cette partie, les propriétés électroniques du monoxyde de fer (FeO). Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charge électroniques.

#### III-5-1 Structures de bandes

Dans un cristal, une bande d'énergie électronique résulte de l'hybridation des niveaux individuels des atomes. Les orbitales liantes forment la bande de valence et les anti-liantes forment la bande de conduction. Ces deux sont séparées par une bande d'énergie interdite dite « gap ». Ce dernier est défini par la différence d'énergie absolue entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence. La structure de bandes est essentielle pour l'étude des propriétés électroniques. A partir de la structure électronique du FeO, nous avons calculé la structure de la bande et les densités totales (DOS) et partielles (PDOS) de FeO dans la configuration des pin AFII en utilisant GGA+U avec couplage spin-orbite (SOC). Comme on peut le remarquer, les deux canaux des pin (up et dn) en présentent une totale similitude, pour un (AFII(rB1) parfait et déformé), et en Remarque que les bandes de valence et de conduction comme séparées, donc non métallique.

Pour FeO, L'approximation GGA y compris prédit que l'état de fondamental est métallique, contrairement à l'observation expérimentale. Lors que les fortes corrélations électroniques sont incluses, il est possible d'obtenir un état fondamental d'isolant. Pour le rhomboédrique (axes hexagonaux) ; à pression nulle,  $U=6\text{eV}$  et  $J=1\text{eV}$  : le Rhomboédrique AF II (rB1) parfait produit une bande interdite de  $1,9\text{ eV}$ . Tandis que le rhomboédrique AFII (rB1) déformé a des gaps plus petits  $0,4\text{ eV}$ . A pression nulle, la bande interdite se situe entre Fe 3d et Fe 4s, sont en accord avec la spectroscopie optique, qui montre de faibles absorptions

commençant à environ 0,5eV, attribuées aux transitions Fe3d/O2p-Fe4s, et des absorptions beaucoup plus fortes commençant à 2,4eV, attribuées aux transitions Fe3d/O2p- Fe3d [17-18]

**Tableau III-5.1.** Les écarts de bande fondamentaux  $\Delta_{\text{fun}}$  (en unités eV) de FeO provenant de différentes approches théoriques sont comparés aux résultats expérimentaux

FeO	AFII(rB1)-parfait	AFII(rB1)-déformé
	<b>Nos cals</b>	<b>Nos cals</b>
	(1.9)	(0.4)
<b><math>\Delta_{\text{fun}}</math></b>	<b>Autres cals.</b>	<b>Autres cals.</b>
	1.85a	0.23c
	2.1f, 3.0f, 1.5f,	
	1,15 g, 0,95 g, 0,85 g	
	1.66h,3.07i	
	<b>Experiences.</b>	
	2.4j	
	0.5k	

Ce travail : Méthode GGA + U avec couplage spin orbite (SOC). a : réf. [5], c : réf. [10], f : la réf. [21].

Méthode GGA, (HSEO3), GGA + U et GGA + U +  $\Delta$

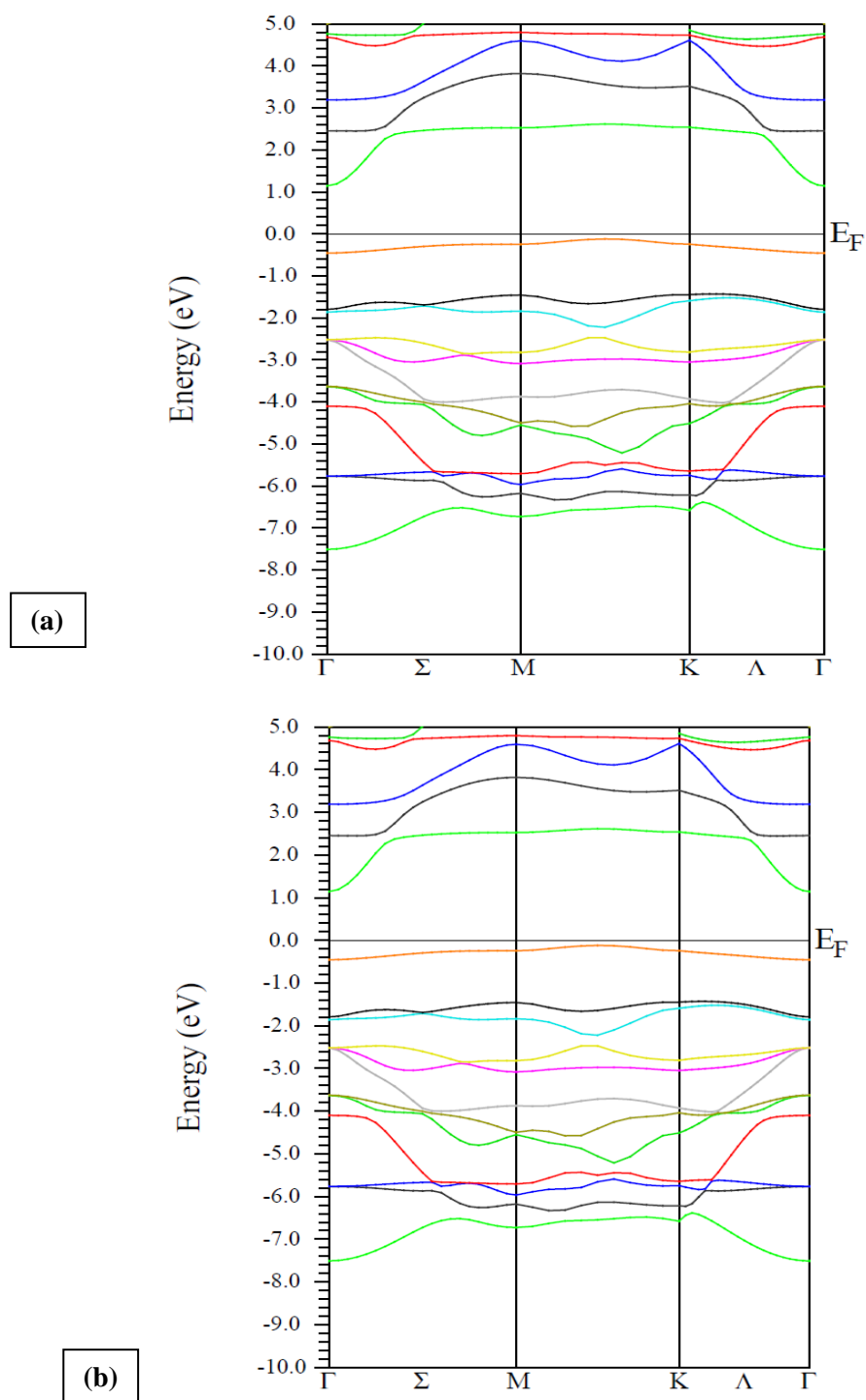
g : réf. [11].

h: réf. [12].

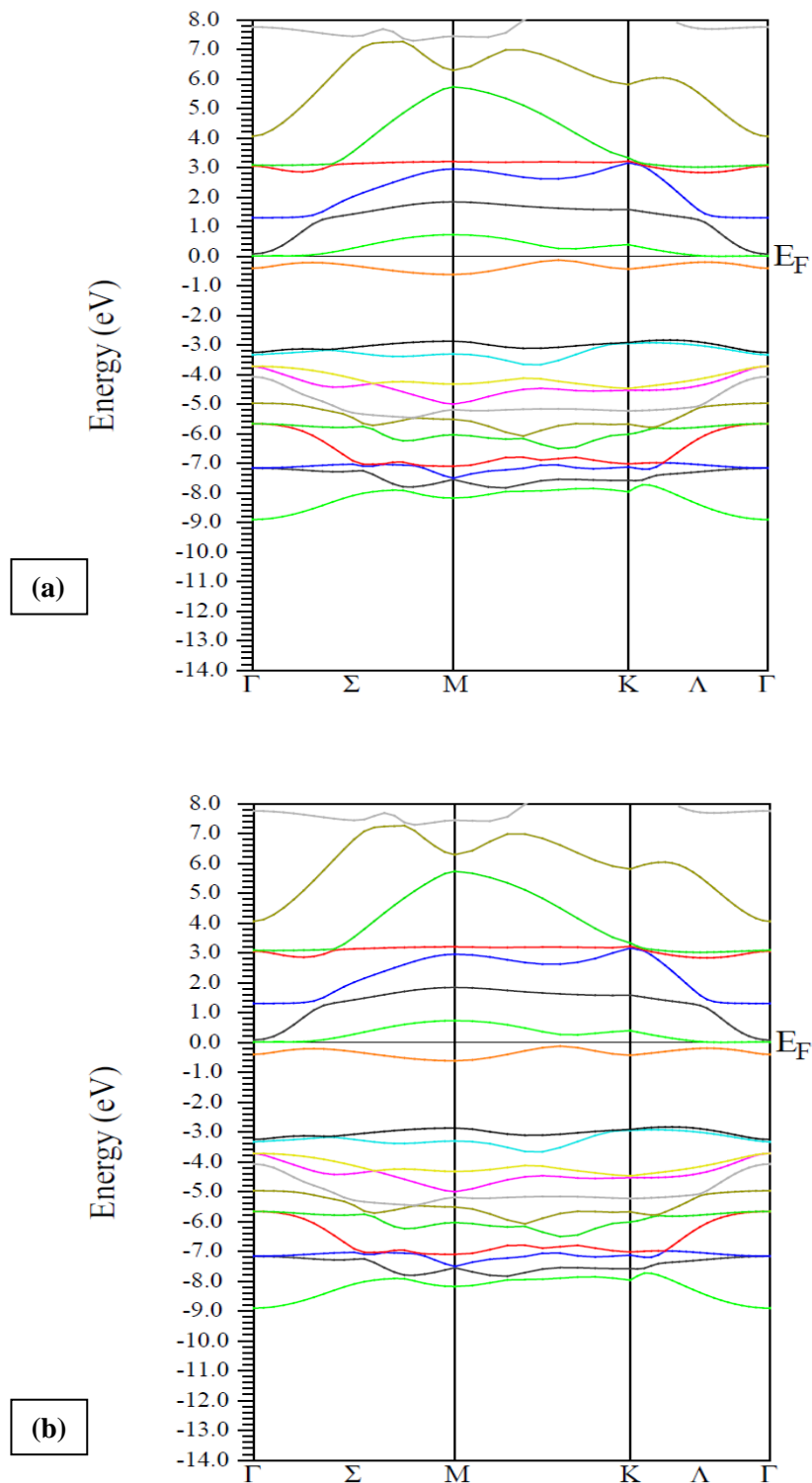
i: réf. [13].

j: réf. [18].

k D'réf. [17].



**Figure III-5.1.** Structure de bande calculée à l'état d'équilibre pour le composé FeO (AFII(rB1) idéal), **a)** spin up et **b)** spin dn. En utilise la GGA+U avec S.O.C



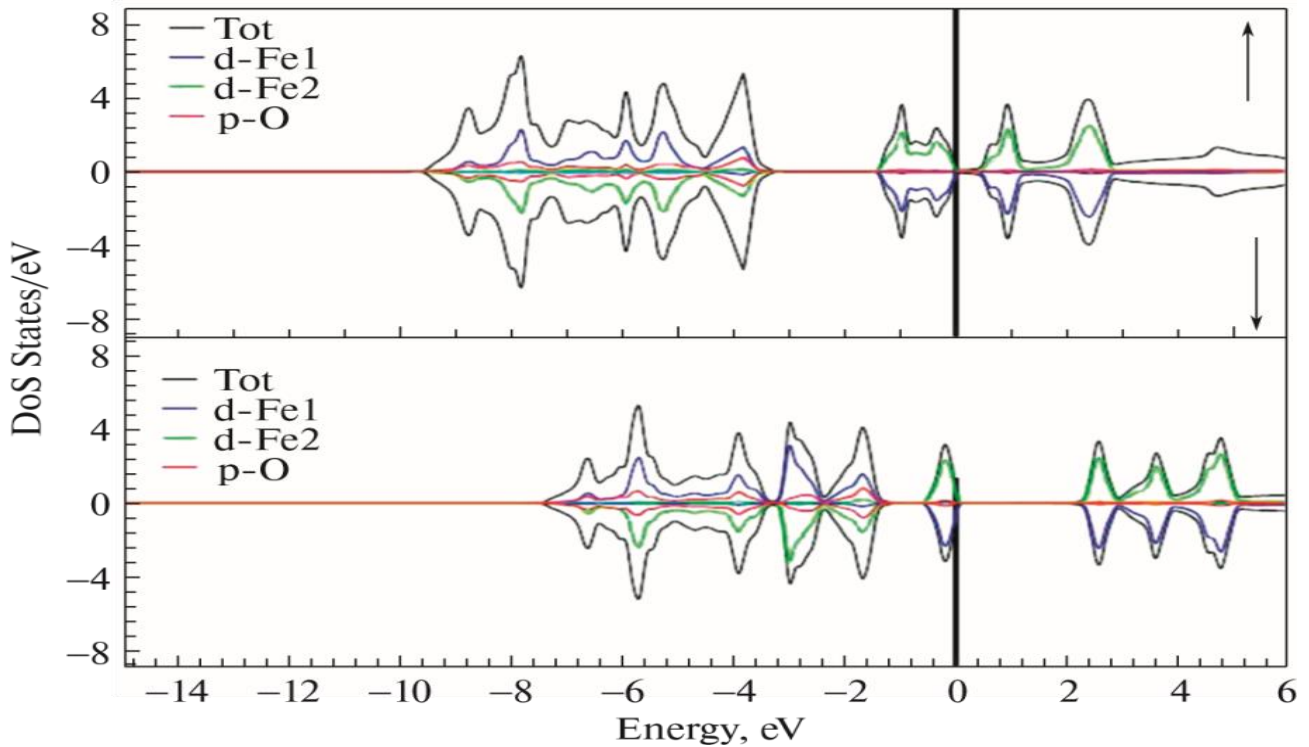
**Figure III-5.2.** Structure de bande calculée à l'état d'équilibre pour le FeO (AFII(rB1) déformé),  
*a) spin up et b) spin dn. En utilise la GGA+U avec S.O.C*

### III-5-2 Les densités d'états

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes. On peut la considérer comme un moyen de déchiffrement. La détermination des spectres de densité d'états totale et partielle nous permet de :

- 1- Mieux comprendre la structure de bande.
- 2- Connaître la nature et les états responsables des liaisons.
- 3- Connaître le type d'hybridation.
- 4- Déterminer le caractère prédominant pour chaque région.

Afin d'analyser la structure électronique du FeO, nous avons calculé les densités totales (DOS) et partielles (PDOS) des états de FeO en configuration de spin AFII, en utilisant GGA+U avec couplage spin-orbite SOC, comme on peut le remarquer, les deux orientations de spin (up et dn) présentent un DOS total identique, ce qui indique l'absence de comportement métallique du (AFII(rB1) déformé et parfait), les bandes de valence sont dominées par les bandes plates TM-3d et O-2p. Dans la région en dessous du niveau de Fermi, la contribution des états Fe-3d est dominée. Dans la gamme d'énergie au-dessus du niveau de Fermi, la forte contribution des états Fe-3d avec une faible contribution des états O-2p.



**Figure III-6.1.** Densité totale et partielle des états de FeO dans la configuration de spin antiferromagnétique AFII, ((a) (AFII (rB1) - déformé)) et ((b) (AFII (rB1) - idéal)). Méthode GGA + U avec couplage spin-orbite.

### III-6 Propriétés magnétique

Les matériaux magnétiques ont une importance technologique considérable, ils sont présents partout en électromécanique, électricité et en électronique. D'autre part, le magnétisme résulte des charges qui sont en mouvement et occupe une place remarquable dans la description des propriétés fondamentales de la matière [19].

Les résultats des moments magnétiques par unité de cellules sont listés dans le tableau III.3 pour les deux approximations GGA et GGA+ U.

**Tableau III-6.1.** Les valeurs calculées des moments magnétiques totaux et partiels ( $\mu_B$ ) dans différentes états magnétiques (AFM et FM de FeO dans GGA et GGA+U (les résultats du GGA+U sont donnés entre parenthèses)), sont comparées à d'autres calculs et expériences.

Statistiques	$\mu_{Fe1}$	$\mu_{Fe2}$	$\mu_{in\ cellule}$
AFII (rB1)	3.28 (3.539)	-3.28 (-3.54)	-0.00046 (-0.00825)
AFII (rB1) – idéal	3.30 (3.536)	-3.30 (-3.536)	0.0000 (0.0000)
AFII (rB1)-déformé	3.328 (3.5415)	-3.327 (-3.5415)	0.00135 (0.00000)
AFI (B1)	3.22 (3.483)	-3.22 (-3.52)	0.0007 (-0.156)
FM (B1)	3.43 (3.62)		3.946 (3.97)
Autres cals.	3,62m, 3,60n, 3,38a, (3,75)a, 3,68I		
Exps.	4.2o, 3.32p		

a ref. [5]

I ref.[20]

m ref.[15]

n ref.[16]

o ref.[14]

p ref.[16]

Les couches d partiellement occupées sont fortement localisées par les ions Fe, un moment magnétique de spin peut être attribué à chaque atome de Fer. Cette circonstance permet la classification de l'ordre magnétique au moyen de l'orientation du cristal. L'ordre magnétique étudié ici, qui est décrit dans la Figure III-3-1, en plus de l'ordre FM, où tous les spins sont parallèles, on distingue deux ordres antiferromagnétiques :

Pour le rock-salt (B1), les ordres AFI et AFII sont caractérisés par un empilement de monocouches (avec des pins correspondants dans les couches adjacentes) dans le sens [001] et [111] de la maille élémentaire du cubique conventionnelle. En conclusion, l'état Fe-3d et le moment magnétique total déterminé par les approches GGA et GGA+U sont comparables comme indiqué dans le **Tableau III-6.1**. Nous voyons une petite différence dans l'amplitude des moments magnétiques : (3.946 à 3.97 $\mu$ B) pour le moment magnétique total et (3.43 à 3.62 $\mu$ B) pour le moment magnétique Fe/3d en phase FM. Il convient de noter que le moment magnétique total de la maille élémentaire est encore nul dans les configurations AFM, ce qui indique un alignement de rotation AFM presque parfait le long de l'axe [111] du réseau cubique.



---

**Références**

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 864 (1964).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001.
- [3] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996)
- [4] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 30, 244 (1944).
- [5] W.-B. Zhang, Y.-H. Deng, Y.-L. Hu, K.-L. i Han, and B.-Y. Tan, *Solid State Commun.* 142, 6 (2007).
- [6] U. D. Wdowik and K. Parlinski, *Phys. Rev. B* 75, 104306 (2007).
- [7] C. A. Mecommon and L.-G. Liu, *Phys. Chem. Miner.* 10, 106 (1984)
- [8] I. Jackson, S. K. Khanna, A. Revcolevschi, and J. Berthon, *J. Geophys. Res.* 95 (B13), 21671 (1990).
- [9] B. T. M. Willis and H. P. Rooksby, *Acta Crystallogr.* 6, 827 (1953).
- [10] S. A. Gramsch, R. E. Cohen, and S. Yu. Savrasov, *Am. Miner.* 88, 257 (2003).
- [11] H. Jiang, R. I. Gomez-Abal, P. Rinke, and M. Scheffter, *Phys. Rev. B* 82, 045108 (2010).
- [12] E. Engel and R. N. Schmid, *Phys. Rev. Lett.* 103, 036404 (2009).
- [13] A. Svane and O. Gunnarsson, *Phys. Rev. Lett.* 65, 1148 (1990).
- [14] P. D. Battle and A. K. Cheetham, *J. Phys. C* 12, 337 (1979).
- [15] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44, 943 (1991).

- [16] F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, and P. Novák, *Phys. Rev. B* 74, 155108 (2006).
- [17] P. S. Bagus, C. R. Brundle, T. J. Chuang, and K. Wandelt, *Phys. Rev. Lett.* 39, 1229 (1977).
- [18] I. Balberg and H. L. Pinch, *J. Magn. Magn. Mater.* 7, 112 (1978).
- [19] M. Gerl , J.-P. Issi, « *Traité des Matériaux* » volume 8, *Physique des Matériaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1997).
- [20] M. Forti, P. Alonso, P. Gargano, and G. Rubiolo, *Proc. Mater. Sci.* 1, 230 (2012).
- [21] C. Rödl, F. Fuchs, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* 79, 235114 (2009).

*Conclusion*

*Générale*

# Conclusion Générale

Les propriétés de l'état fondamental du monoxyde de métal de transition FeO pur (TMMO) avec une couche 3D partiellement remplie, ont été étudiées dans la structure cristalline rock-salt (B1) dans les trois états magnétiques différentes (FM, AFI et AFII).

Le dispositif employé pour réaliser cette étude est la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) telle que mise en œuvre dans le code Wien2k dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé l'approximation de gradient généralisée (GGA) et (GGA+U) comme potentiel de corrélation d'échange.

Dans cette étude notre analyse magnétique a été portée sur la détermination de la phase magnétique la plus stable de ce composé parmi les différentes configurations (ferromagnétique et antiferromagnétique). Nous avons pu évaluer la configuration magnétique la plus stable de ce composé :

- en appliquant la GGA et la GGA+U ; l'état observé expérimentalement (AFII (rB1) déformé) s'avère être le plus énergiquement approuvé dans la structure du rock-salt (B1)
- Nous avons calculé les propriétés structurales telles que la constante du réseau d'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression et ils sont en bon accord avec les données théoriques et expérimentales.
- La structure de bandes de notre matériau, prédit que le matériau est de caractère non métallique pour les deux orientations de spin en utilisant l'approximation GGA+U avec S.O.C.

- A La pression nulle,  $U=6\text{eV}$  et  $J=1\text{eV}$ :
  - ✓ Le Rhomboédrique AF II (rB1) parfait produit une bande interdite de  $1,9\text{eV}$ .
  - ✓ Le Rhomboédrique AFII (rB1) déformé a une bande interdite plus petits,  $0,4\text{eV}$ .

Dans ce travail nous avons étudié les densités d'états avec GGA+ $U$  pour ce composé qui présente une forte corrélation. Les résultats prouvent que le potentiel de coulomb joue un rôle déterminant pour exploiter les propriétés électroniques et magnétiques de ce matériau.

- La densité d'états donne une explication détaillée de la contribution des caractères atomiques des différentes orbitales dans les bandes d'énergie.
- Nous remarquons une parfaite symétrie pour les états de spin antiferromagnétique AFII
- Bien que GGA donne une propriété de compressibilité cohérente, il donne une description incorrecte de la structure électronique et surestime la distorsion structurale des deux sur les côtés, seulement lorsque la forte corrélation électronique est incluse avec le couplage spin-orbite, l'état fondamental rationnel et la distorsion structurale peuvent être obtenus.
- En utilisant GGA+ $U$ , les distorsions structurales sous haute pression sont en excellent accord avec l'expérience en raison du rapport cohérent du NN d'interaction d'échange magnétique.

Ces résultats suggèrent que les distorsions structurales sont déterminées par l'interaction d'échange magnétique, la forte correction électronique et l'effet Spin-orbite joue un rôle très important dans les propriétés du TMMO même sous haute pression.

Au niveau des perspectives de notre étude, il pourrait être intéressant de poursuivre des investigations sur les points suivants :

- Utiliser d'autres méthodes comme la LMTO afin de confirmer certains de nos résultats tels que la stabilité magnétique de la phase.
- Prédire l'évolution des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques en fonction de la température.
- Réaliser des travaux expérimentaux sur l'élaboration et la caractérisation de ces matériaux.

Espérons voir dans un proche avenir d'autres travaux caractérisant les différentes propriétés de ce matériau, notre étude et nos calculs du premier principe restent une partie des grands efforts théoriques pour explorer les différentes propriétés et sera certainement très utilisable pour l'interprétation des futures données expérimentales.

*Annexe des  
publications*

# Anti-Ferromagnetic Structure and Magnetic Properties of FeO with GGA+U+SOC Study

N. Yahi<sup>a</sup>, Y. Azzaz<sup>a,\*</sup>, M. Ameri<sup>a</sup>, M. Benouis<sup>a</sup>, D. Bensaid<sup>a</sup>, O. Arbouche<sup>a</sup>,  
M. Yamani<sup>a</sup>, and N. Moulay<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Laboratory of Physico-Chemistry of Advanced Materials, University of Sidi Bel Abbes, Sidi Bel Abbes, 22000 Algeria

\* e-mail: azzazyahia@yahoo.fr

Received September 4, 2019; revised September 4, 2019; accepted October 15, 2019

**Abstract**—The magnetic stability and electronic properties of the FeO compound are investigated using the framework of an all-electron full-potential linearized augmented-plane wave (FP-LAPW) method within the generalized gradient (GGA) and GGA+U approximations. We locate the ground state to be of rhombohedrally distorted B1 structure with compression along [111] direction. The values for the band gap and magnetic moments obtained with this parameter-free first principles method are in good agreement with experimental data. Finally, we conclude that the treatment of the correlated electrons (GGA+U) approach with the inclusion of spin-orbit-coupling (SOC) is important for the correct description of this compound.

**Keywords:** TMOs (Transition Metal Monoxides), FeO, high pressure, DFT

DOI: 10.1134/S106378342003004X

## 1. INTRODUCTION

The rock-salt (B1) structure such as FeO has a particular importance in condensed-matter physics and geophysics. Despite a growing interest in structural, elastic, electronic, and magnetic properties of transition metal oxides (TMOs), descriptions of band structures of insulating TMOs within existing theoretical models were not quite acceptable [1]. The major difficulty arises from the fact that the valence bandwidth of *d*-electrons and their effective on-site Coulomb interaction are of comparable value [2]. Any electron transfer between transition metal ions is, therefore, accompanied by large energy fluctuations and as a result, *d*-electrons of a TMO can neither be described by collective nor by localized electron models and need a special treatment. In particular, 3*d* TMOs with NaCl crystal structure (which we are interested in) were revealed experimentally to be insulators [2, 3] while conventional density reduced or even vanished gaps between valence and conduction bands [4–6]. Many high-pressure experiments have indicated that FeO [7–11] undergoes a pressure-induced first-order phase transition around 70 GPa. Lately, using first-principal calculation and X-ray experiments, Fang et al. [12] investigated systematically the high-pressure phase stability and have confirmed that the high-pressure phase of FeO is inverse B8 (iB8) structure. Under relatively low pressure, a type II anti-ferromagnetic (AFII), rock-salt phase with rhombohedral distortion along [111] direction is observed experimentally when the temperature is below Néel temperature. With

increasing pressure, the rhombohedral distortion is enhanced and the cell is more deviated from the ideal B1 structure [9, 13]. As seen in [14], FeO and CoO are described as metal compounds in the GGA approximation. In this context, the DFT+U method becomes a candidate as a first approximation to the solution of the problem. In this method, the strongly correlated electrons are separated from the DFT approach and treated within a Hartree–Fock-like method by introducing parameter *U* for the Coulombian interaction and *J* for the electronic exchange. In an original work by Mazin and Anisimov [15], it is pointed out that spin-orbit-coupling (SOC) should be taken into account to completing break the degeneracy of the *d* orbital at the Fermi level.

Because of strong electronic correlations between 3*d*-electrons, the theoretical studies of TMMO have long been a challenge to investigators. Using ultrasoft pseudo-potential and generalized gradient approximation (UP-GGA), Fang et al. [12] have also investigated the rhombohedral distortion of B1-structured FeO under pressure. It is found that the rhombohedral distortions are overestimated under high pressure and there is a large discrepancy between GGA calculation and experiment. Other researches about that the GGA overestimated the distortions [16, 17]. The same results also appeared in the case of NiO [18, 19]. It seems that the overestimated rhombohedral distortion of ordinary DFT calculations is a common problem in TMMO with distorted B1 (rB1) structure, which have been proved to mainly result from the difficulty in



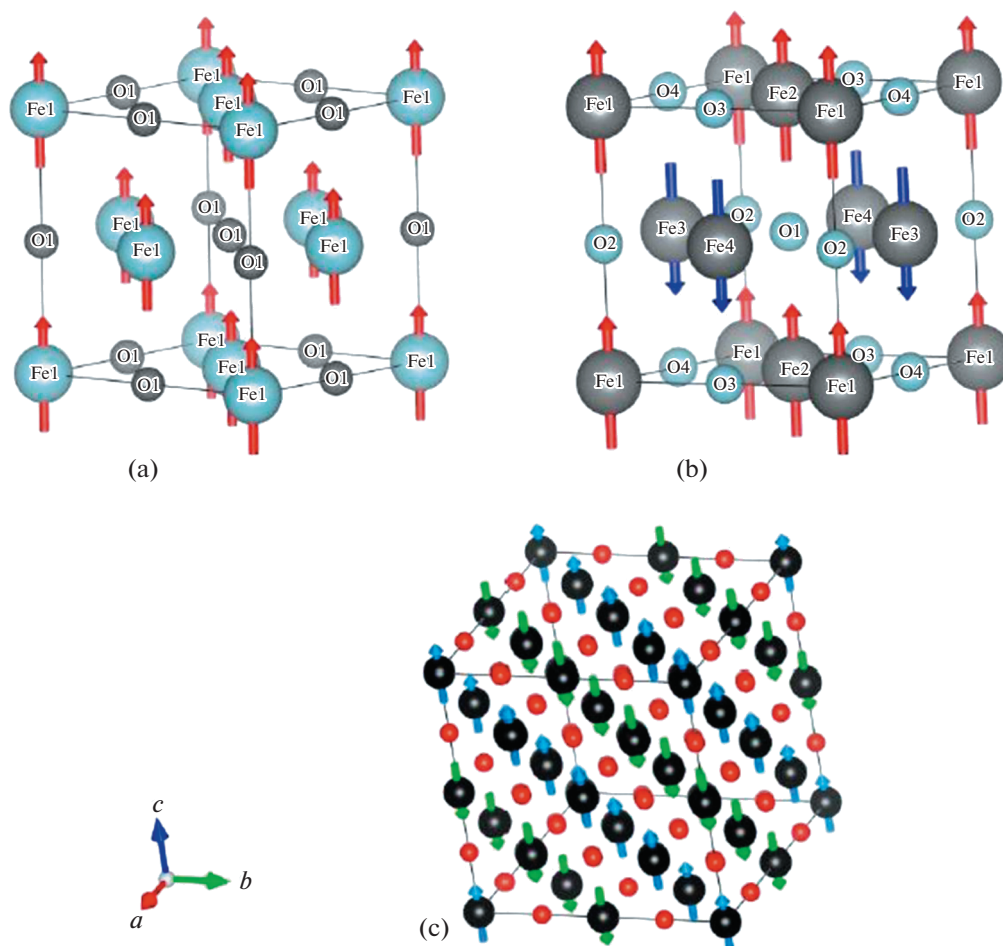


Fig. 1. (a) FM, (b) AFI ([001]), and (c) AFII ([111]) super cell ( $2 \times 2 \times 2$ ), with magnetic ordering, produced by VESTA [28].

describing the  $3d$ -electron correlation DFT. In the present study, we investigate the B1-structured FeO, using GGA and GGA+U approximation with spin-orbit-coupling (SOC) inclusion.

## 2. COMPUTATIONAL METHOD

A simple and effective approach to correct for this is to introduce a local, Hubbard-type correction (LDA+U or GGA+U), characterized by the on-site Coulomb ( $U$ ) and the exchange interaction ( $J$ ) [20–22]. The FeO phase crystallizes in the NaCl structure (B1) of  $Fm\bar{3}m$  space group, as illustrated in Fig. 1.

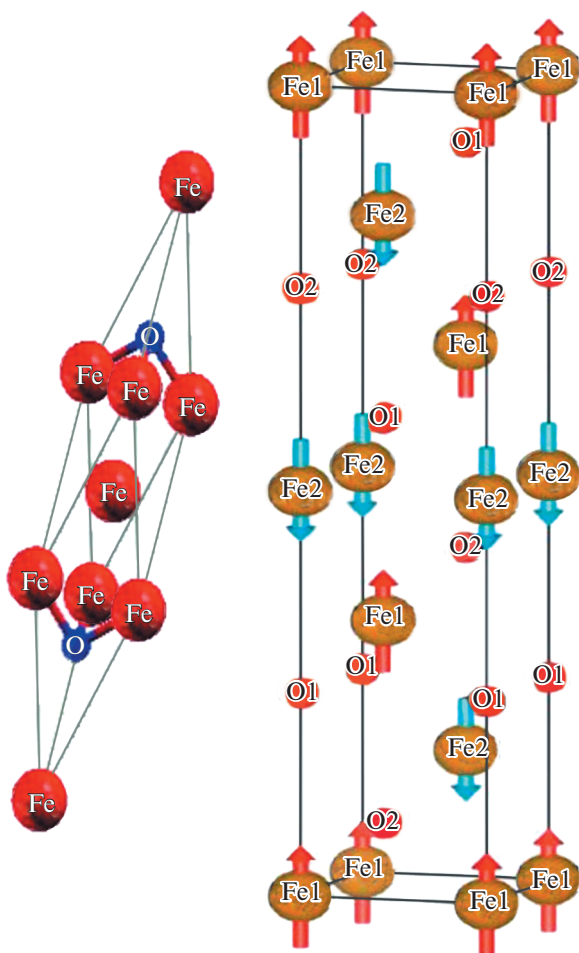
The ab initio methods of calculations on the electronic structures, the electronic properties, and the magnetic moment were performed using the Wien2k code [23] utilizing an all-electron full-potential linearized augmented plane-wave method [24]. As for the exchange-correlation potential, we have used either the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [25] version of the generalized gradient approximation (GGA) or the GGA+U method [26, 27]. In order to obtain the total

energy convergence, the basis function in the IR were expanded up to  $R_{\text{mt}}K_{\text{max}} = 8.0$ , where  $R_{\text{mt}}$  is the largest reciprocal lattice vector using 1500 k points in the irreducible Brillouin zone for structural optimization. The  $R_{\text{mt}}$  for Fe and O were chosen in such a way that the spheres did not overlap. For the calculation, two different anti-ferromagnetic spin configurations for FeO were generated. These configurations are FM, AFI and AFII, in the AFII we have used two structure AFII (rB1) cubic axes and (AFII (rB1) hexagonal axes (type ideal and distorted)), and the unit cell built of 12 atoms, which is shown in Fig. 2.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. Structural Properties

Along this work, the GGA and GGA+U approximation were used. The structural parameters obtained are presented in Table 1 (see appended below). In case of GGA and GGA+U, we found the AFII (rB1-distorted) rhombohedral distorted is the ground state



**Fig. 2.** Rhombohedral cell with magnetic order: (a) primitive cell and (b) conventional cell, produced by VESTA [28].

solution. The energy variation as a function of volume of the different magnetic phases illustrated in Fig. 3.

Using the value of  $U = 6$  eV and  $J = 1$  eV [29], the cubic  $Fm\bar{3}m$  unit cell of FeO exhibits small rhombohedral distortion along [111] direction, so the symmetry of the unit cell is changed to  $R\bar{3}m$  [30].

It is appropriate for us to use a hexagonal unit cell defined by the Bravais vectors  $\mathbf{a}$  and  $\mathbf{b}$  lying in the (111) plane of the  $Fm\bar{3}m$  unit cell. The vector  $\mathbf{c}$  defines the position of the next layer of atoms with an equivalent stacking and magnetization direction. Such a structure is sketched in Fig. 2. Thus, the present results including bulk properties and structural distortion of FeO are based on B1 (rB1) structure, as shown in Table 1 (see appended below). Using GGA, the calculated parameter  $a$  for FeO is 4.307 Å, which is in good agreement with experimental [31], whereas the GGA+U seem to give comparatively larger results than GGA calculation: the obtained lattice parameter is 4.36 Å. As also can be found from the table, the cal-

culated bulk modulus  $B$  and pressure derivative of bulk modulus  $B'$ , using both methods, are also reasonable. The structural distortion is important for the AFII (rB1) phase of TMO next to ambient pressure, present results show that GGA and GGA+U can predict the correct sign of the rhombohedral distortion, but GGA overestimates the rhombohedral distortion  $c/a$  as 5.6368. The present GGA+U calculations give the value of  $c/a$  as 5.16, which shows good conformity with experimental results. As shown above, although GGA overestimates the structural distortion of TMMO, it can give logical lattice parameter and bulk modulus. The equilibrium lattice parameter has been determined by minimizing the crystal total energy calculated for different values of the lattice parameter. The values so obtained have been fitted to Mur-naghain's equation of state [32].

### 3.2. Electronic Properties

**3.2.1. Bands structures.** From the electronic structure of FeO, we calculated the band structure and the spin total (DoS) and partial (PDOS) densities of states of FeO in AFII spin configuration using GGA+U with spin-orbit-coupling (SOC). The result are plotted in Figs. 4, 5, and 6, respectively.

Figures 4 and 5 present the band structure of FeO obtained by GGA+U calculation with SOC. It can be noticed that both spin channels (spin up and down) exhibit identical total, as required for an AFII (rB1), ideal and distorted, and the valence and conduction bands are seen to be separate, thus representing the non-metallic behavior. For FeO, GGA even predicts that its ground state is metallic, in dissimilarity with the experimental observation. When the strong electronic correlations are included, the correct insulator ground state can be obtained. For the rhombohedral (hexagonal axes) at zero pressure,  $U = 6$  eV and  $J = 1$  eV produces a band gap of 1.9 eV for the rhombohedral ideal solution. Distorted FeO has a smaller gap, 0.45 eV. At zero pressure, the band gap lies between Fe3d and Fe4s states, in agreement with optical spectroscopy, which shows weak absorptions beginning at about 0.5 eV, assigned to the Fe3d|O2p–Fe4s transitions, and much stronger absorptions beginning at 2.4 eV, assigned to the Fe3d|O2p–Fe3d transitions [44, 45]. The values of band gaps calculated are summarized in Table 2.

**3.2.2. Density of state.** In order to analyze the electronic structure of FeO, we calculated the spin total (DoS) and partial (PDOS) densities of states of FeO in AFII spin configuration, using GGA+U with SOC, the results of rhombohedral distorted and ideal are plotted in Figs. 6a and 6b, respectively. As can be noticed, both spin channels (up and down) exhibit identical total DoS, thus indicating the non-metallic behavior of the AFII (rB1), distorted and ideal, the valence band states are dominated by flat TM 3d and dispersive oxygen 2p bands. In the region below Fermi

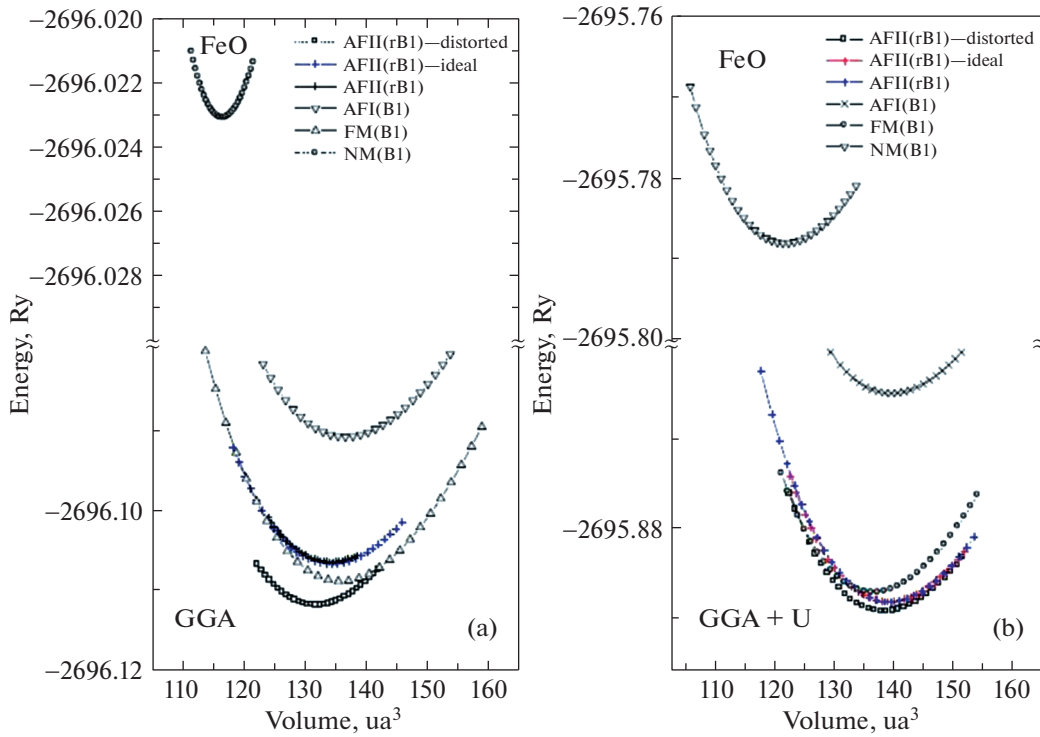


Fig. 3. The total energies versus volume for FeO within (a) GGA and (b) GGA+U for the FM and AFM spin ordering.

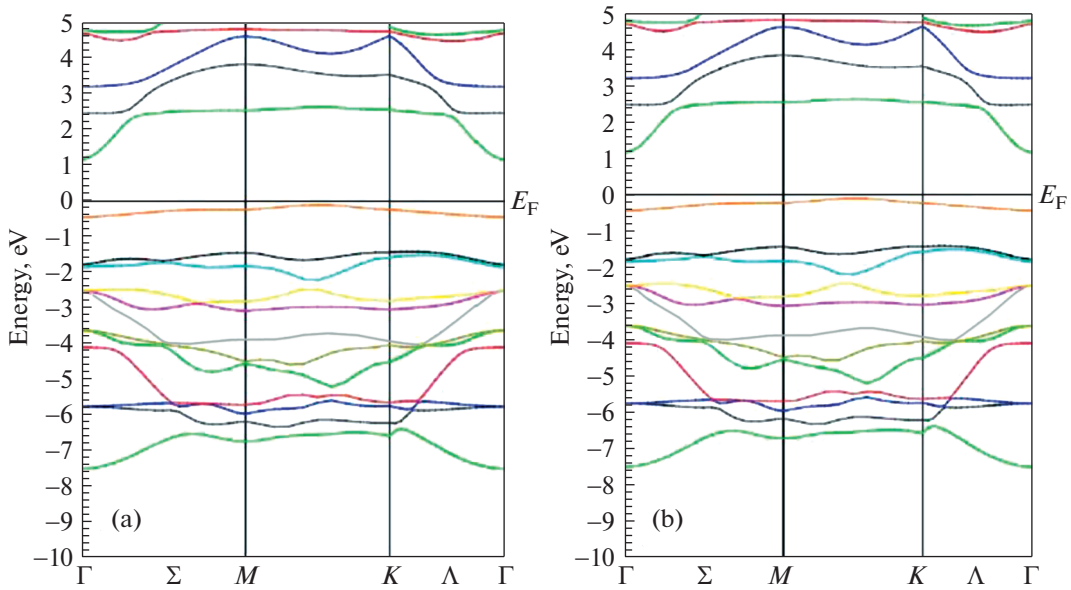
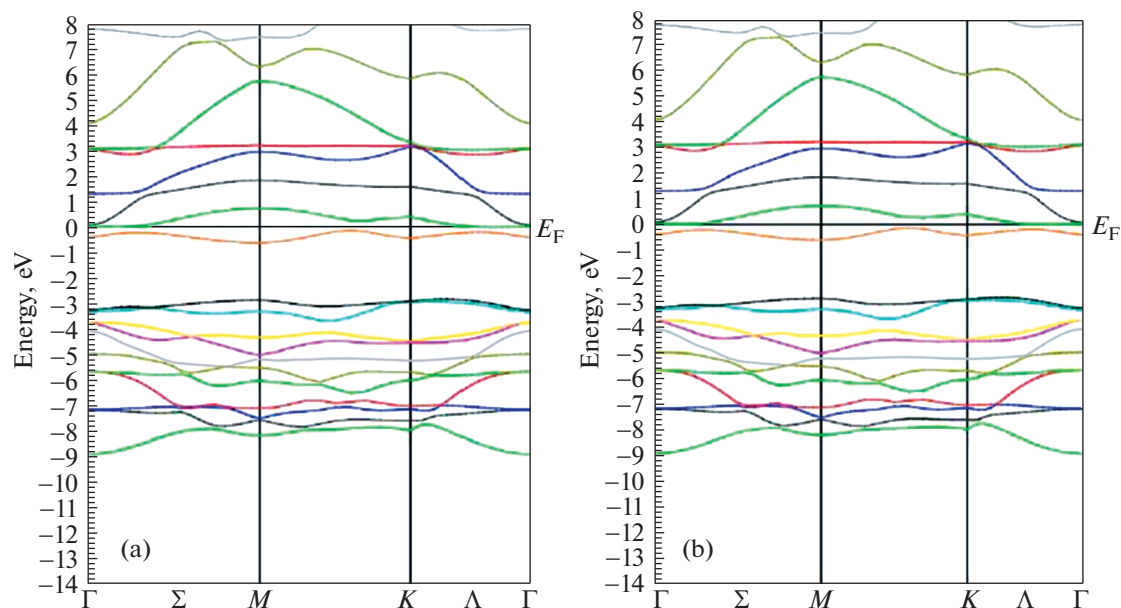


Fig. 4. Spin-polarized band structure calculated at the equilibrium lattice constant for the FeO (AFII (rB1)-ideal), for (a) spin up and (b) spin down. Method GGA+U with spin-orbit coupling.

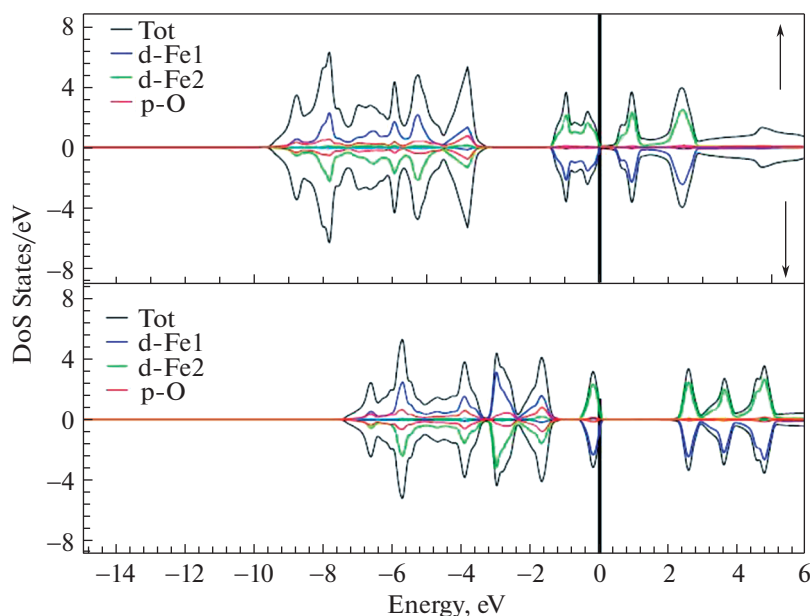
level, the contribution of Fe3d states are dominated. In the energy range above the Fermi level, the strong contribution of the 3d states of Fe takes place, with a low but not minor contribution of the O2p states.

### 3.3. Magnetic Properties

Since the partially occupied d shells are strongly localized at the Fe ions, a spin magnetic moment can be assigned to each Fe atom. This circumstance



**Fig. 5.** Spin-polarized band structure calculated at the equilibrium lattice constant for the FeO (AFII (rB1) distorted), for (a) spin up and (b) spin down. Method GGA+U with spin-orbit-coupling.



**Fig. 6.** Total and partial density of states of FeO in the AFII anti-ferromagnetic spin configuration, (a) AFII (rB1)—distorted and (b) AFII (rB1)—ideal. Method GGA+U with spin-orbit-coupling.

enables the classification of magnetic ordering by means of the orientation of the crystal. The magnetic ordering is studied here, which is depicted in Fig. 1. Besides the FM ordering, where all spins are parallel, we distinguish two anti-ferromagnetic ordering: for the rock-salt (B1), the orderings AFI and AFII are

characterized by a stacking of monolayers (with opposite spins in adjacent layers) along the [001] and [111] directions of the conventional cubic unit cell. In conclusion, the Fe3d site and total magnetic moment determined by the two approaches GGA and GGA+U are comparable, as shown in Table 3 (see

**Table 1.** Calculated equilibrium lattice constant  $a$ ,  $c/a$ , equilibrium volume  $V_0$ , bulk modulus  $B$ , first derivative  $B'$  and total energy  $E$  in different magnetic states (anti-ferromagnetic (AFM), ferromagnetic (FM), and non-magnetic (NM)) of FeO, using GGA and GGA+U (the results of the GGA+U are given in parentheses)

States	$a$ , Å	$c/a$	$V_0$ , Å <sup>3</sup>	$B$ , GPa	$B'$	$E$ , eV
AFII (rB1)(cubic axes)	4.3072	1	19.977	177.854	3.965	−36667.0473256
	(4.36)		(20.75)	(171)	(3.717)	(−36664.081016)
	4.268 <sup>a</sup>			169 <sup>a</sup>	3.59	
	(4.333) <sup>a</sup>			(173) <sup>a</sup>	(3.74)	
AFII (rB1—ideal) (hexagonal axes)	3.046	$\sqrt{24}$	19.98	176.03	3.13	−36667.0512288
	(3.08)	( $\sqrt{24}$ )	(20.73)	(165.02)	(4.44)	(−36664.0806284)
			(19.83) <sup>c</sup>	(189) <sup>c</sup>	(4.49) <sup>c</sup>	(−36664.6208) <sup>c</sup>
AF II (rB1—distorted)	2.889	5.6368	19.626	187.6	3.10	−36667.1211464
	(3.026)	(5.16)	(20.63)	(166.28)	(4.55)	(−36664.0956224)
		5.67866 <sup>a</sup>				
		(5.14158) <sup>a</sup>				
		5.08074 <sup>b</sup>				
AF I (B1)			(19.86) <sup>c</sup>	(187) <sup>c</sup>	(4.08) <sup>c</sup>	(−36664.6412) <sup>c</sup>
	4.332	1	19.64 <sup>c</sup>	158 <sup>c</sup>	3.05 <sup>c</sup>	−36666.7832 <sup>c</sup>
FM (B1)	(4.365)		20.324	168.04	3.78	−36666.835798
			(20.789)	(156.93)	(4.87)	(−36663.763218)
NM (B1)	4.3234	1	20.2025	176.87	3.34	−36667.0807544
	(4.334)		(20.36)	177.37	(4.35)	(−36664.0666)
NM (B1)	4.11	1	17.33	250.56	4.22	−36665.9145
	(4.17)		(18.13)	(211.28)	(4.46)	(−36662.7199688)

<sup>a</sup> From [29]. Method GGA and GGA+U,  $U = 6$  eV and  $J = 1$  eV. <sup>b</sup> From [34]. Exp. <sup>c</sup> From [35]. Method GGA and LDA+U with  $U = 4.6$  and  $J = 0.89$ . <sup>d</sup> From [31]. Exp. <sup>e</sup> From [33]. Exp.

**Table 2.** The fundamental band gaps  $\Delta_{\text{fun}}$  (in units of eV) of FeO from different theoretical approaches as compared to experiment

FeO	AFII (rB1)—ideal	AFII (rB1)—distorted
(a)	This work	This work
	(1.9)	(0.4)
$\Delta_{\text{fun}}$	Other calc.	Other calc.
	1.85 <sup>a</sup>	0.23 <sup>c</sup>
	2.1 <sup>f</sup> , 3.0 <sup>f</sup> , 1.5 <sup>f</sup> ,	
	1.15 <sup>g</sup> , 0.95 <sup>g</sup> , 0.85 <sup>g</sup>	
	1.66 <sup>h</sup> , 3.07 <sup>i</sup>	
	Experiment.	
	2.4 <sup>j</sup>	
	0.5 <sup>k</sup>	

This work: Method GGA+U with SOC. <sup>a</sup> From [29]. <sup>c</sup> From [35]. <sup>f</sup> From [36]. Method GGA, (HSE03), GGA+U and GGA+U+ $\Delta$ . <sup>g</sup> From [37]. <sup>h</sup> From [38]. <sup>i</sup> From [39]. <sup>j</sup> From [45]. <sup>k</sup> From [44].

appended below). We see a small disparity of the amplitude of magnetic moments: 3.946 to 3.97  $\mu\text{B}$  for the total magnetic moment and 3.43 to 3.62  $\mu\text{B}$  for the Fe3d magnetic moment in FM phase. It is worth noting that the total magnetic moment of the unit cell is still zero in AFM configurations, indicating an almost perfect AFM spin alignment along the [111] axis of the cubic lattice.

#### 4. CONCLUSIONS

The ground state properties of FeO, an ideal transition-metal monoxide (TMMO) with a partially filled 3d shell, have been studied in the rock-salt (B1) crystal structures. Thus, three different magnetic orderings have been investigated in each case. Applying the GGA and GGA+U, the experimentally observed ordering (AFII (rB1) distorted) proves to be the energetically most approving one within the rock-salt (B1) structure. Although GGA gives a reasonable bulk property, it gives an incorrect description of the

**Table 3.** The calculated values of total and partial magnetic moments ( $\mu_B$ ) in different magnetic states (AFM and FM of FeO within GGA and GGA+U, the results of the GGA+U are given in parentheses), are compared to other calculus and experiments

States	$\mu^{\text{Fe1}}$	$\mu^{\text{Fe2}}$	$\mu^{\text{Fe1}}$
AFII (rB1)	3.28 (3.539)	-3.28 (-3.54)	-0.00046 (-0.00825)
AFII (rB1) — ideal	3.30 (3.536)	-3.30 (-3.536)	0.0000 (0.0000)
AFII (rB1) — distorted	3.328 (3.5415)	-3.327 (-3.5415)	0.00135 (0.00000)
AFI (B1)	3.22 (3.483)	-3.22 (-3.52)	0.0007 (-0.156)
FM (B1)	3.43 (3.62)		3.946 (3.97)
Other calc.	3.62 <sup>m</sup> , 3.60 <sup>n</sup> , 3.38 <sup>a</sup> (3.75) <sup>a</sup> , 3.68 <sup>l</sup>		
Exp.	4.2 <sup>o</sup> , 3.32 <sup>p</sup>		

<sup>a</sup> From [29]. <sup>l</sup> From [14]. <sup>m</sup> From [42]. <sup>n</sup> From [43]. <sup>o</sup> From [40]. <sup>p</sup> From [43].

electronic structure and overestimates structural distortion of both on sites only when the strong electronic correlation is included with spin-orbit-coupling, the rational ground state and structural distortion can be obtained. Using GGA+U, the structural distortions under high pressure are in excellent agreement with experiment due to the reasonable report of neighbor NN magnetic exchange interaction. These results suggest that the structural distortions are determined by magnetic exchange interaction, the strong electronic correction, and spin-orbit effect acting a very important role in properties of TMMO even under high pressure.

#### CONFLICT OF INTERESTS

The authors hereby confirm that they have no conflict of interests.

#### REFERENCES

- C. N. R. Rao, in *Transition Metal Oxides: Crystal Chemistry, Phase Transition and Related Aspects* (US Natl. Bureau Standards, Washington, DC, 1974), p. 54.
- J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
- S. Hufner, *Adv. Phys.* **43**, 183 (1994).
- K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and J. Kubler, *Phys. Rev. B* **30**, 4734 (1984).
- T. C. Leung, C. T. Chan, and B. N. Harmon, *Phys. Rev. B* **44**, 2923 (1991).
- P. Dufek, P. Blaha, V. Sliwko, and K. Schwartz, *Phys. Rev. B* **49**, 10170 (1994).
- R. Jeanloz and T. J. Ahrens, *Geophys. J. R. Astron. Soc.* **62**, 505 (1980).
- T. Yagi, K. Fukuoka, H. Takei, and Y. Syono, *Geophys. Res. Lett.* **15**, 816 (1988).
- T. Yagi, T. Suzuki, and S. Akimoto, *J. Geophys. Res.* **90**, 8784 (1985).
- H. K. Mao, J. Shu, Y. Fei, J. Hu, and R. J. Hemley, *Phys. Earth Planet. Inter.* **96**, 135 (1996).
- Y. W. Fei and H. K. Mao, *Science* (Washington, DC, U. S.) **266**, 1678 (1994).
- Z. Fang, I. V. Solovyev, H. Sawada, and K. Terakura, *Phys. Rev. B* **59**, 762 (1999).
- T. Kondo, T. Yagi, Y. Syono, T. Kikegawa, and O. Shimomura, *Rev. High Press. Sci. Technol.* **7**, 148 (1998).
- M. Forti, P. Alonso, P. Gargano, and G. Rubiolo, *Proc. Mater. Sci.* **1**, 230 (2012).
- I. Mazin and V. Anisimov, *Phys. Rev. B* **55**, 12822 (1997).
- D. G. Isaak, R. E. Cohen, M. J. Mehl, and D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **47**, 7720 (1993).
- J. E. Pask, D. J. Singh, I. I. Mazin, C. S. Hellberg, and J. Kortus, *Phys. Rev. B* **64**, 024403 (2001).
- T. Eto, S. Endo, M. Imai, and Y. Katayama, *Phys. Rev. B* **61**, 14984 (2000).
- T. Sasaki, *Phys. Rev. B* **54**, R9581 (1996).
- V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **48**, 16929 (1993).
- V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Lichtenstein, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 767 (1997).
- T. Miyake, P. Zhang, M. L. Chen, and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **74**, 245213 (2006).
- E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **24**, 864 (1981).
- P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvanicha, and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (K. Schwartz Tech. Univ., Wien, Austria, 2001).
- J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- A. I. Lichtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, *Phys. Rev. B* **52**, R5467 (1995).
- O. Bengone, M. Alouani, P. Blöchl, and J. Hugel, *Phys. Rev. B* **62**, 16392 (2000).
- K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).
- W.-B. Zhang, Y.-H. Deng, Y.-L. Hu, K.-L. i Han, and B.-Y. Tan, *Solid State Commun.* **142**, 6 (2007).
- U. D. Wdowik and K. Parlinski, *Phys. Rev. B* **75**, 104306 (2007).

31. C. A. Mecommon and L.-G. Liu, *Phys. Chem. Miner.* **10**, 106 (1984).
32. F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **30**, 244 (1944).
33. I. Jackson, S. K. Khanna, A. Revcolevschi, and J. Berthoin, *J. Geophys. Res.* **95** (B13), 21671 (1990).
34. B. T. M. Willis and H. P. Rooksby, *Acta Crystallogr.* **6**, 827 (1953).
35. S. A. Gramsch, R. E. Cohen, and S. Yu. Savrasov, *Am. Miner.* **88**, 257 (2003).
36. C. Rödl, F. Fuchs, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **79**, 235114 (2009).
37. H. Jiang, R. I. Gomez-Abal, P. Rinke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **82**, 045108 (2010).
38. E. Engel and R. N. Schmid, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 036404 (2009).
39. A. Svane and O. Gunnarsson, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1148 (1990).
40. P. D. Battle and A. K. Cheetham, *J. Phys. C* **12**, 337 (1979).
41. W. L. Roth, *Phys. Rev.* **110**, 1333 (1958).
42. V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
43. F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, and P. Novák, *Phys. Rev. B* **74**, 155108 (2006).
44. P. S. Bagus, C. R. Brundle, T. J. Chuang, and K. Wandelt, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1229 (1977).
45. I. Balberg and H. L. Pinch, *J. Magn. Magn. Mater.* **7**, 112 (1978).

SPELL: OK



## Résumé / Abstract / الملخص

La stabilité magnétique et les propriétés électroniques du composé FeO sont étudiées à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) en utilisant les approximations du gradient généralisé (GGA) et GGA + U. Nous localisons l'état fondamental comme étant de structure rhomboédrique déformé (rB1) avec compression le long de la direction [111]. Les valeurs de la bande interdite et des moments magnétiques obtenues avec cette méthode des premiers principes sans paramètres sont en bon accord avec les données expérimentales. Enfin, nous concluons que le traitement de l'approche des électrons corrélés (GGA + U) avec l'inclusion du couplage spin-orbite (SOC) est important pour la description correcte de ce composé.

**Mots-clés:** TMO (Transition Metal Monoxides), FeO, haute pression, DFT

The magnetic stability and electronic properties of the FeO compound are investigated using the framework of an all-electron full-potential linearized augmented-plane wave (FP-LAPW) method within the generalized gradient (GGA) and GGA+U approximations. We locate the ground state to be of rhombohedrally distorted B1 structure with compression along [111] direction. The values for the band gap and magnetic moments obtained with this parameter-free first principles method are in good agreement with experimental data. Finally, we conclude that the treatment of the correlated electrons (GGA+U) approach with the inclusion of spin-orbit-coupling (SOC) is important for the correct description of this compound.

**Keywords:** TMOs (Transition Metal Monoxides), FeO, high pressure, DFT

نقدم الدراسة النظرية لاستقرار المغنطيسي والخصائص الإلكترونية لمركب باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً بكل الالكترونات (FP-LAPW) استخدمنا تقريب التدرج العام (GGA) و (GGA+U).

نحدد الحالة الأساسية لتكون من بنية 1 المشوهة بأبعاد معينة مع الضغط في إتجاه [111]

إن القيم المتعلقة بفجوة النطاقات واللحظات المغناطيسية التي يتم الحصول عليها باستخدام طريقة حسابات المبدأ الأول تتفق تماماً مع البيانات التجريبية. وأخيراً، نستنتج أن معالجة الإلكترونات المترابطة (GGA+U) بإدراج

اقتران سبيني-مداري أمر هام للوصف الصحيح لهذا المركب

**الكلمات المفتاحية** مونوكسيد المعادن الانتقالية TMOs ، FeO ، ضغط عالي، DFT



