

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBÈS

THESE DE DOCTORAT

Présentée par BENAÏSSA Abdelghani

Spécialité : Sciences Physiques

Option : Physique et Chimie des Matériaux

Intitulée

Étude des propriétés structurales, magnétiques et électroniques des composés intermétalliques $TmCo_2$ et $NdCo_2$ par la méthode FP – LAPW

Soutenue le...../...../2021

Devant le jury composé de :

Président : BOUHAFS Bachir

PR, Université de Sidi-Bel-Abbès

Examineurs : BOUADJEMI Bouabdellah

PR, Université de Mostaganem

MAZOUZ Hadj Moulay Ahmed

MCA, Université de Boumerdès

Directeur de thèse : ABBAR Boucif

PR, Université de Sidi-Bel-Abbès

Année universitaire 2020/2021

Dédicace

A mes chers parents, qui ne cessent de me soutenir sur tous les plans dans mes études. Votre aide, soutien, encouragements permanents m'ont permis de poursuivre ma passion. Je vous souhaite une longue vie, qu'ALLAH me mène toujours sur la voie que vous m'avez montrée et m'aide à vous chérir et vous rendre un peu de tout ce que vous avez fait pour moi.

A la mémoire de mes grands parents,

A mes sœurs et frères et à toute ma famille.

A ma femme avec laquelle j'ai tout partagé .

A mes enfants Assia, Ibrahim El Khalil et Israa .

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier tout d'abord Allah le tout puissant de m'avoir donné la force et la volonté d'accomplir ce travail.

Ce travail à été réalisé au laboratoire de modélisation et simulation en science des matériaux. Je tiens à remercier le Prof. Bachir BOUHAFS de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je tiens tout particulièrement à remercier mon encadreur Monsieur ABBAR Boucif, Professeur à l'université de Sidi Bel Abbes pour m'avoir accueilli dans son équipe, et avoir encadré ce travail, et qui m'a beaucoup soutenu durant ces années de recherche.

Mes remerciements vont aussi à tous les membres de jury, à monsieur BOUHAFS Bachir professeur à l'université Djilali Liabes, Sidi Bel Abbes pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury, au Professeur BOUADJEMI Bouabdellah Université de Mostaganem et au Docteur MAZOUZ Hadj Moulay Ahmed Université de Boumerdès.

Je tiens également à exprimer mes remerciements aux membres du laboratoire de sciences et génie des Matériaux. Je n'oublie pas mes très chers amis Kaddouri Khacem et Belhallel Omar.

Résumé

Les propriétés physiques de la structure électronique des composés TmCo_2 et NdCo_2 dans la structure cubique MgCu_2 ont été étudiées en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) avec la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) incorporées dans le logiciel Wien2k. De plus, le potentiel Hubbard (U) a été appliqué à l'étude de ces composés pour traiter les effets de corrélation. Les paramètres de réseau obtenus étaient en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature, en outre, il n'y a pas de valeurs disponibles pour faire la comparaison pour les moments magnétiques. Le paramètre Hubbard a été appliqué et a conduit à des résultats remarquables pour ces quantités. Les structures de bande et les densités d'état (DOS) de ces deux composés ont été également calculées, où la DOS a confirmé l'état ferromagnétique des binaires intermétalliques TmCo_2 et NdCo_2 pour les deux approximations.

Mots clés : DFT; Structure de bande; potentiel Hubbard; Propriétés magnétiques

Abstract

The physical properties of the electronic structure of TmCo₂ and NdCo₂ compounds in the cubic structure MgCu₂ were investigated using the functional density theory (DFT) under the linearized augmented plane wave method with full potential (FP-LAPW) incorporated into the Wien2k software. In addition, the Hubbard (U) potential, was applied in studying these compounds to treat the correlation effects. The obtained lattice parameters were in good agreement with those found in the relevant literature, besides, there are not values available to make the comparison for the magnetic moments. The Hubbard parameter was applied, and has led to remarkable results for these quantities. Finally, the band structures and the state densities (DOS) of these two compounds were also calculated, where the DOS confirmed the ferromagnetic state of the TmCo₂ and NdCo₂ intermetallic binary for the two approximations.

Keywords: DFT; Band structure; Hubbard potential; Magnetic properties.

ملخص

تمت دراسة الخصائص الفيزيائية للمركبين NdCo_2 و TmCo_2 باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). تم إجراء الحسابات باستخدام طريقة الأمواج المستوية خطياً (FP-LAPW) باستعمال برنامج Wien2 بتقريب التدرج المعمم (GGA) بالإضافة إلى تقريب $\text{GGA} + \text{U}$ (حيث U هو منهج Hubbard) لإجراء الحسابات. في هذا البحث ، قمنا بالتحقق من الخصائص الهيكلية والإلكترونية و المغناطيسية للمركبين NdCo_2 و TmCo_2 . من حسابات بنية الشريط الإلكتروني وكثافة الحالات، أظهرت مركبات NdCo_2 و TmCo_2 سلوك معدني فيرومغناطيسي

الكلمات المفتاحية : الشريط الإلكتروني، الخصائص المغناطيسية، Hubbard منهج، DFT نظرية الكثافة الوظيفية

SOMMAIRE

Introduction

Chapitre I:Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	5
I.1. Introduction	6
I.2. Formalisme de la mécanique quantique non-relativiste	6
I.3. Equation de Schrödinger.....	7
I.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer	9
I.3.2. Approximation des électrons libres (Hartree).....	10
I.4. Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité.....	12
I.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	13
I.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	14
I.5.2. Les équations de Kohn-Sham	15
I.6. La Fonctionnelle d'Echange-Corrélation	17
a) L'effet d'Echange	18
b) La Correction de Coulomb	18
c) La Correction de Self-Interaction	18
I.6.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	19
I.6.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	20
I.7. Résolution des équations de Kohn-Sham	21
Références.....	23

Chapitre II Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées FP-LAPW25

II. 1. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées26

II.2 La Méthode des ondes planes augmentées (APW).....27

II.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....30

II.4 Rôles des énergies de linéarisation (E_l).....31

II.4.1 Construction des fonctions radiales.....32

II.4.2 Détermination des potentiels.....33

II.4.2.1 La résolution de l'équation de Poisson.....33

II.4.2.2 Le potentiel d'échange et de corrélation.....36

II.4.2.3 Amélioration de la méthode FP-LAPW.....39

II.4.2.4 Les fenêtres d'énergie multiple.....39

II.4.3 Le développement en orbitales locales.....40

II.4.3.1 La méthode LAPW+LO.....41

II.4.3.2 La méthode APW+*lo*.....42

II.4.3.3 La méthode APW+*lo*+LO.....43

II.4.3.4 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ.....43

II.5 Le code WIEN2K.....46

II.6.Magnétisme50

II.6.1 Rappel Historique.....50

II.6.2 Origine du magnétisme51

II.6.3. Moment magnétique orbital.....52

II.6.4. Moment magnétique de spin53

II.6.5. Moment magnétique total53

II.6.6. Définition de l'aimantation.....55

II.6.7. Grandeurs et unités magnétiques	55
II.6.8. Classes des matériaux magnétique.....	56
II.6.8.1. Le diamagnétisme	57
II.6.8.2. Le paramagnétisme.....	58
II.6.8.3. Le ferromagnétisme	58
II.6.8.4. Le ferrimagnétisme.....	60
II.6.8.5. L'antiferromagnétisme.....	60
II.6.9. L'électromagnétisme.....	61
II.6.10. Propriétés magnétiques du solide	61
Références.....	65

Chapitre III: RESULTATS et INTERPRETATIONS.....69

III.1. Introduction.....	70
III.2. Méthode de calcul	71
III.3. Résultats et discussions	72
III.3.1 Propriétés structurales	72
III.3.2 Propriétés électroniques	77
III.3.3 Propriétés magnétiques	88
Références.....	90
Conclusion.....	93

Liste des figures

Figure I.1 Le schéma des calculs self-consistent de la fonctionnelle de la densité.....	22
Figure II.1: Partition de l'espace selon la méthode APW : Zone I « sphère Muffin-Tin » et zone II « région interstitielle».....	29
Figure II.2: Solution de l'équation de poisson en utilisant l'approche de la pseudo-charge...	34
Figure II.3: Organigramme de calcul du potentiel d'échange et de corrélation.....	38
Figure II.4: Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.....	40
Figure II.5 : L'organigramme du code WIEN.....	49
Figure II.6.: Structure atomique.....	51
Figure II.7: Ordre magnétique : a) ferromagnétique, b) antiferromagnétique, c) ferrimagnétique.....	57
Figure II.8: Structure en domaines d'un matériau ferromagnétique.....	59
Figure II.9: Comportement des domaines sous l'effet d'un champ magnétique extérieur : a) domaines et orientations originales, b) le déplacement des parois, c) le volume du domaine favorablement orienté augmente, d) l'occupation du domaine de tout le volume.....	59
Figure II.10 : Courbe d'aimantation \mathbf{M} et état des domaines magnétiques en fonction du champ appliqué \mathbf{H} pour un matériau ferromagnétique s.l : courbe de première aimantation et cycle d'hystérésis. \mathbf{M}_s : aimantation à saturation pour une valeur du champ \mathbf{H}_{sat} ; \mathbf{M}_r : aimantation rémanente ; \mathbf{M}_{rs} : aimantation rémanente à saturation ; \mathbf{H}_c : champ coercitif. (D'après Mathé, 1996).....	63
Figure II.11 : Cycle d'hystérésis des matériaux magnétiques doux et durs.....	64
Figure III.1 : Schéma de la structure des cellules unitaires des composés intermétalliques (a), TmCo_2 et (b) NdCo_2	73

Figure III.2: L'énergie totale E_{tot} des composés étudiés en fonction du volume avec l'approximation GGA ajusté par l'équation de Murnaghan, (a) TmCo_2 , et (b) NdCo_2	76
Figure III.3: Structure de bande du TmCo_2 calculée en utilisant la GGA pour les spin-up et les spin-down.....	78
Figure III.4: Structure de bande du NdCo_2 calculée en utilisant la GGA pour les spin-up et les spin-down.....	79
Figure III.5: Structure de bande du TmCo_2 calculée en utilisant la GGA+U pour les spin-up et les spin-down.....	80
Figure III.6: Structure de bande du NdCo_2 calculée en utilisant la GGA+U pour les spin-up et les spin-down.....	81
Figure III.7: Les densité d'états totales et partielles du composé TmCo_2 pour les spin-up et spin-down calculés avec l'approximation GGA.....	83
Figure III.8: Les densité d'états totales et partielles du composé NdCo_2 pour les spin-up et spin-down calculés avec l'approximation GGA.....	84
Figure III.9: Les densité d'états totales et partielles du composé TmCo_2 pour les spin-up et spin-down calculés avec l'approximation GGA+U.....	85
Figure III.10: Les densité d'états totales et partielles du composé NdCo_2 pour les spin-up et spin-down calculés avec l'approximation GGA+U.....	86

Liste des tableaux

Tableau III.1: Paramètres d'équilibre du TmCo₂ et du NdCo₂: constante de réseau (a), module de compressibilité (B) et énergie de formation (E_f).....75

Tableau 2: La densité des états à l'énergie de Fermi $N(E_F)$ états / cellule Ry et le coefficient de chaleur spécifique électronique γ (mJ / mole-K²) des composés TmCo₂ et NdCo₂.....87

Tableau 3: Les moments magnétiques totaux et partiels calculés des composés TmCo₂ et NdCo₂.....88

I- Introduction

Le magnétisme a vu le jour depuis la découverte du Fer. Ce phénomène physique est lié aux propriétés structurales et électroniques.

De façon générale, le magnétisme dans les matériaux provient essentiellement des éléments de transition qui contiennent des états d partiellement remplis ou encore des éléments de terres rares possédant des couches f elles aussi partiellement remplies.

Ces propriétés découlent des progrès réalisés par la recherche scientifique. Cette dernière est dopée par la conception de ces matériaux par ordinateur. Ces travaux permettent la prédiction de nouveaux matériaux ayant des propriétés meilleures et permet aussi d'expliquer certains résultats expérimentaux.

Les investigations dans ce domaine s'intéressent plus particulièrement à l'aspect structural où les différentes liaisons (covalente, ionique, métalliques...) ont un impact sur les propriétés électroniques, optiques et magnétiques. Les simulations faites exploitent les lois de la mécanique quantique régies par l'équation de Schrödinger

Les premières méthodes quantique développées dans ce but, sont celles Hartree et de Hartree-Fock. Moyennant certaines approximations, on transforme la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équation que l'on peut résoudre numériquement. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients : elles nécessitent un calcul énorme pour un solide, et surtout, elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons. Ces problèmes ont pu être contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT » qui est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964), où l'équation de Schrödinger est remplacé par une autre équivalente mais ayant pour seule variable la densité électronique.

L'approximation de la densité locale LDA avec ses extensions relativement récents GGA et EV-GGA, a apporté la solution qui permet aux méthodes quantiques, dite aussi méthodes du premier-principe, de se développer et d'arriver à un stade très élaboré. Il est possible actuellement de calculer l'énergie totale, la structure de bandes et toutes les propriétés qui en découlent, avec une précision très satisfaisante. Dans la pratique, pour déterminer l'énergie totale dans le cadre de la DFT, il est nécessaire de passer par la

Introduction générale

résolution auto-cohérente et d'une forme approximative du potentiel d'échange-corrélation d'un système d'équations, dites équation de Kohn et Sham. La procédure nécessite le choix d'un potentiel ionique et d'une base de fonction d'onde et une forme approximative du potentiel d'échange-corrélation qui serviront à développer les fonctions propres de l'Hamiltonien lors de la résolution du système d'équations.

Parmi les méthodes ab-initio les plus connues et les plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) utilisée pour calculer les propriétés physique des matériaux. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. D'ailleurs, son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines et pourrait atteindre une centaine de milliers dans les prochaines années. Contrairement aux méthodes empiriques ou semi-empiriques qui utilisent des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres de départ, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT n'utilise que les propriétés intrinsèques des matériaux.

Les Matériaux Ferromagnétiques semi-métalliques représentent une nouvelle classe de matériaux qui a attiré beaucoup d'attention en raison de leurs applications possibles dans la spintronique (également connu sous le nom magnéto-électronique). Ajoutant le degré de liberté de spin pour les appareils électronique conventionnels présente plusieurs avantages comme la non-volatilité, l'augmentation de la vitesse de traitement de données, diminution de la consommation d'énergie électrique et la densité d'intégration accrues. Les progrès actuels dans les nouveaux matériaux et en particulier dans les demi-métaux sont prometteurs pour l'ingénierie de nouveaux dispositifs de spintronique prochainement. Dans ces matériaux, les deux bandes de spin ont un comportement tout à fait différent. Tandis que la bande de spin majoritaire (appelé aussi bande de spin-up) montre le comportement métallique, la bande de spin minoritaire (bande spin-down) présente un comportement semi-conducteur avec un gap autour de niveau de Fermi. Par conséquent, ces matériaux ferromagnétiques semi-métalliques peuvent être considérés comme des hybrides entre les métaux et les semi-conducteurs.

La polarisation de spin au niveau de Fermi est de 100% et par conséquent, ces composés devrait avoir une polarisation de spin entière.

Plusieurs travaux expérimentaux pour les composés TmCo_2 et NdCo_2 ont été étudiés.

M. Guo et al. ont évalué les paramètres du réseau et la stabilité de phase de RCo_2 et $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{Co}_2$ (R=terre rare) par le potentiel de paire interatomique basé sur la méthode d'inversion de réseau de Chen.

L'équipe de C. M. Bonilla a mesuré la radiographie dichroïsme circulaire magnétique (XMCD), le longitudinal (χ_{ac}) et transversal (TS) et la susceptibilité magnétique en fonction à la fois de la température et du champ magnétique appliqué dans la série RCo_2 (R = Ho et Tm).

Dans un autre travail, J. Prchal et ses collaborateurs ont étudié le magnétisme de RCo_2 composés (R = Dy, Ho, Er, Tm) en appliquant des pressions hydrostatiques. N. V. Baranov et al. ont effectué les mesures de diffraction neutronique sur des échantillons de poudre à basse température sur le composé TmCo_2 . De même, il ont démontré les résultats du caractère complexe des composés $\text{Tm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Co}_2$ autour de la concentration critique dans le sous-système des états 3D de l'élément Cobalt (Co). De plus, les raies des spectres résonnants PE des composés binaires RT_2 (R = Ce, Pr, Nd; T = Co, Rh, Ir) ont été étudiés par Y. Kucherenko et al., dans le cadre du SIAM. En 2019, J. Šebesta et ses collègues ont étudié expérimentalement la distorsion du réseau dans le composé TmCo_2 utilisant une diffraction des rayons X à basse température (XRD). T. Kong et al. ont calculé les propriétés thermodynamiques et de transport de RCo_2Ge_2 monocristallin (R = Y, La – Nd, Sm – Tm). De plus, A. Murtaza et al. ont étudié les propriétés magnétiques et magnéto-caloriques du composé binaire ferromagnétique NdCo_2 , traité autour de la transition de phase magnétique en utilisant des mesures de capacité magnétique et thermique. De plus, D. Kaczorowski et al. ont rapporté les propriétés magnétiques de TmCo_2Ge_2 à faible température par transport magnétique, électrique, capacité thermique et neutron, mesures de diffraction.

Dans cette étude, nous utilisons une méthode ab initio nommée ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans la théorie DFT, implémentée dans le Code Wien2K pour calculer les propriétés physique des composés TmCo_2 et NdCo_2 .

Notre travail est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la présentation de la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

Introduction générale

Le deuxième chapitre présente la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

Le troisième chapitre présente les résultats et les discussions des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés TmCo_2 et NdCo_2 .

Une conclusion résume l'essentiel des résultats trouvés.

Chapitre I:

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

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

I.1. Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité constitue l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par L. Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps avec pour paramètre la densité électronique.

La théorie de la fonctionnelle de la densité fournit une méthodologie de mécanique quantique alternative à la méthode Hartree-Fock. Le principal intérêt de ce formalisme réside dans le fait qu'il permet de modéliser des systèmes relativement étendus (molécule de taille importante, solides) avec une précision excellente comparativement à la méthode Hartree-Fock, qui nécessite un effort numérique considérable pour la prise en compte des corrélations électroniques. La théorie de la fonctionnelle de la densité présente en effet l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement au sein de son formalisme.

Le développement de pseudo-potentiels et de bases au traitement des solides a constitué une avancée considérable sur le plan de l'application de ce modèle théorique à l'étude des matériaux.

I.2. Formalisme de la mécanique quantique non-relativiste :

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte (équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par divers approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce problème à plusieurs corps en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger.

I.3. Equation de Schrödinger

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions (Noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger indépendante du temps:

$$H\Psi = E\Psi \quad (I-1)$$

Où:

E: l'énergie totale du système

Ψ : Sa fonction d'onde (fonction propre)

H : est l'opérateur d'Hamilton total qui décrit les forces électrostatiques d'interaction, répulsion ou attraction pour un système composé des N électrons et des A noyaux atomiques, et qui s'écrit :

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{ne} \quad (\text{I-2})$$

Où:

1. $T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2$: est l'opérateur énergie cinétique des électrons
2. $T_n = -\frac{\hbar^2}{2m_n} \sum_{i=1}^{N_n} \nabla_i^2$: est l'opérateur énergie cinétique des noyaux.
3. $V_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}}$: est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.
4. $V_{nn} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j}^{N_n} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}}$: est l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.
5. $V_{ne} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^e \sum_j^{N_n} \frac{Z_j}{r_i R_j}$: est l'énergie potentielle d'attraction noyaux- électrons.

L'expression de l'opérateur total peut s'exprimer d'une façon simple :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2m_n} \sum_{i=1}^{N_n} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j}^e \frac{1}{r_{ij}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j}^{N_n} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^e \sum_j^{N_n} \frac{Z_j}{r_i R_j} \quad (\text{I-3})$$

Avec e la charge élémentaire en Coulomb et Z_i et Z_j sont les numéros atomiques des noyaux i et j et r_i, R_j est la distance entre un électron i et un noyau j , r_{ij} la distance entre deux électrons i et j et R_{ij} la distance entre deux noyaux i et j et ϵ_0 est la permittivité du vide en F/m.

Pour simplifier l'Hamiltonien, il est plus pratique de travailler avec des unités atomiques qu'avec des unités du système international (SI).

$$1 \text{ Rydberg} = 13.605814 \text{ eV} = 1/2 \text{ Hartree}$$

$$E_0 = 4,359 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 1 \text{ ua} = 1 \text{ Hartree}$$

$$1 \text{ Bohr} = 0.529177 \text{ \AA} = 1 \text{ ua}$$

L'Hamiltonien s'écrit sous la forme suivante:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i < j}^e \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i < j}^n \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} - \sum_i^e \sum_j^n \frac{Z_j}{r_i R_j} \quad (\text{I-4})$$

La résolution de l'équation de Schrödinger nous permet d'accéder aux propriétés physiques, chimiques et l'énergie interne d'un système qui contient un grand nombre de particules se trouvant en interaction. Mais cette équation de Schrödinger reste une tâche impossible à résoudre analytiquement vu le nombre d'interactions impliquées dans ce type de problèmes.

De nombreuses solutions ont été présentées et qui ont pour but de résoudre cette équation.

En premier lieu, on trouve des approximations fondamentales. L'une de la première approximation c'est l'approximation, dite *adiabatique*, de Born-Oppenheimer [1].

I.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer :

Selon Born et Oppenheimer [1], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (2) devient :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{I-5})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement T_n et V_{nn} pour aborder le problème des vibrations du réseau

(phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

Bien que l'approximation de Born-Oppenheimer permette de réduire de façon significative le degré de complexité inhérente à la résolution de l'équation de Schrödinger, « l'équation électronique » restant à résoudre demeure un problème à plusieurs corps. La nouvelle fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut pas être découpée en des contributions à une seule particule en raison de leur interaction mutuelle de sorte que le problème est beaucoup trop complexe pour être résolu par les ressources informatiques actuelles. En raison de cette difficulté, des approximations supplémentaires doivent être indispensables pour résoudre de façon définitive l'équation de Schrödinger pour des matériaux réels.

1.3.2. Approximation des électrons libres (Hartree) :

L'approximation de Hartree [2] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdot \dots \cdot \psi_N(r_N) \quad (\text{I-6})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

* La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée.

* Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock» [3] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur Hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{I-7})$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\psi(r)$ doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle H \rangle$, être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule. Dans la suite du texte, nous utiliserons les unités atomique ($\hbar^2 = 2m = e^2 / 2 = 1$) avec la correspondance 1 u.a. de longueur = 0.529177 Å et 1 Ry = 13.605814 eV.

$$\left[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r) \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (\text{I-8})$$

Le premier terme potentiel $W(r)$ de cette équation est issu directement du Hamiltonien H. Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le troisième terme de l'équation (I-8), $U(r)$, appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état ψ_j :

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(r')}{|r - r'|} d^2 r' \quad (\text{I-9})$$

Avec, pour densité électronique au point r'

$$\rho_i(r) = \sum_{j \neq i} |\psi_j(r')|^2 \quad (\text{I-10})$$

Il existe N équations de la forme (I. 8) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(r)$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées. On distingue essentiellement trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

* Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [4-6], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.

* Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [7] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.

* Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [8] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [9-11] applicables à une plus grande variété de matériaux.

* Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen: Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin-tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

I.4. Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité :

La résolution de l'équation stationnaire reste une tâche très difficile compte tenu de sa complexité, lors de son application à des systèmes réels incluant plusieurs atomes et électrons. Cependant dans la plupart des cas, des traitements simplifiés basés sur la théorie du champ moyen (les électrons se déplacent tels des particules indépendantes dans un potentiel effectif généré par les ions et les autres électrons) sont adéquats pour donner réponse au problème. Une preuve formelle de telles approches est établie en particulier dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), cette dernière a pour principe fondamental, que n'importe quelle propriété d'un système de particules interagissant entre elles peuvent être considérée comme une fonctionnelle de la densité à l'état fondamental du système $n_0(r)$. Ceci dit une fonction scalaire de la position $n_0(r)$, principalement, détermine toute l'information relative aux fonctions d'onde du système dans l'état fondamental ainsi que dans les états excités. Les preuves d'existence de telles fonctionnelles, disponibles dans les premiers travaux de Hohenberg et Kohn [12] ainsi que Mermin [13], sont relativement simples. Cependant les auteurs ne fournissent aucun conseil sur la construction de ces fonctionnelles et nulle

fonctionnelle exacte n'est connue pour un système de plus d'un électron. La théorie de la fonctionnelle de la densité aurait suscité peu de curiosité de nos jours, si ce n'est dans le cadre du théorème établi par Kohn et Sham [14], qui l'a rendue utile par des approximations sur les fonctionnelles de l'état fondamental afin de décrire les systèmes réels à plusieurs électrons. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas [15] et Fermi [16] en 1927. Bien que leur approximation ne soit pas suffisamment appropriée pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière dont la DFT fonctionne. Dans leur premiers travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par Dirac [17] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale. L'importance considérable de la DFT fut évidente compte tenu de la simplicité de l'équation de la densité comparée à l'équation de Schrödinger complexe. L'approche de Thomas Fermi a été appliquée, à titre d'exemple, aux équations d'état des éléments. Cependant elle manque de l'essentiel des principes de chimie et de physique, ce qui la rend inappropriée dans sa description des électrons dans la matière.

I.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock.

En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique avec les travaux de Thomas et Fermi qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une

fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système existe depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais elle n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes dites de Hohenberg et Kohn [18].

I.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

* Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E = E [\rho(r)] \quad (\text{I-11})$$

* Deuxièmement, Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I-12})$$

ρ_0 : densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \overset{\Lambda}{V}_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (\text{I-13})$$

Où :
$$F[\rho(r)] = \left\langle \psi \left| \hat{T} + \hat{V} \right| \psi \right\rangle \quad (\text{I-14})$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ est universel pour n'importe quel système à plusieurs électrons puisqu'elle ne dépend que de la densité des électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho]$. Il est par conséquent nécessaire de recourir à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn-Sham [19] établies dans l'objectif de fournir les fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn.

I.5.2. Les équations de Kohn-Sham :

Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité. Le point faible de cette démarche résidait cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitales et ne lui permettait pas d'atteindre une précision satisfaisante.

Dirac a opté une amélioration de cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Cependant, le terme de corrélation électronique demeurerait toujours absent dans cette approche de Thomas-Fermi-Dirac. Par ailleurs, l'expression de l'énergie cinétique en fonction de la seule densité électronique était insuffisante et ne lui permettait pas de rendre compte de manière satisfaisante de la distribution électronique qui aura nécessité de considérer également le gradient de la densité pour traduire les variations rapides de densité dans cette distribution de charge.

Après une quarantaine d'années d'efforts, c'est finalement l'approche de Kohn et Sham [20] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{I-15})$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons), V_{xc} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et V_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i + V_{ext}(r)\right]\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad (\text{I-16})$$

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

$$V_{ext} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (\text{I-17})$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I-18})$$

Les équations de type (I-16) correspondent aux équations de Kohn et Sham et doivent être résolues d'une façon auto cohérente, c'est-à-dire, en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ est obtenu pour lequel l'équation (I-17) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé préalablement). Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

I.6. La Fonctionnelle d'Echange-Corrélation :

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et ce, tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux. Nous avons vu que les méthodes Hartree-Fock permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitent la taille de systèmes étudiés.

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories:

a) L'effet d'Echange :

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

b) La Correction de Coulomb :

La corrélation de Coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{|r-R|}$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

c) La Correction de Self-Interaction :

L'effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de self-interaction, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

I.6.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$; C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3 \vec{r} \quad (I-19)$$

Où $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3 \vec{r} \quad (I-20)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{xc}(r)$ est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}(r) = \varepsilon_x(r) + \varepsilon_c(r) \quad (I-21)$$

ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation.

L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en $\rho^{1/3}$ par la formule de Dirac-Fermi et définie, en unités atomiques comme suit :

$$\begin{cases} \varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] = -0.4581 / r_s \\ \rho = \left(\frac{4\pi r_s^3}{3} \right)^{-1} \end{cases} \quad (I-22)$$

Le terme de corrélation a été estimé en premier par Wigner [21] :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] = \frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (I.23)$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par Ceperly et Alder [22], et a été donnée par Perdew et Zunger [23] par :

$$\left\{ \varepsilon_c^{LDA}[\rho(r)] = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} \quad r_s \succ 1 \quad (I-24) \right.$$

$$\left. \varepsilon_c^{LDA}[\rho(r)] = -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.002r_s \ln r_s \quad r_s \prec 1 \quad (I-25) \right.$$

Il existe d'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de Kohn et Sham [20], Hedin et Lundqvist [24] et Perdew et Wang [25].

1.6.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, elle été moins exacte avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est exprimée en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3r \quad (I-26)$$

$f[\rho(r), \nabla \rho(r)]$ Étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient. Les para-métrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992) [26], et Perdew et al. (1996) [27]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [28].

I.7. Résolution des équations de Kohn-Sham :

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

$$\psi_i(r) = \sum C_{ij} \phi_j(r) \quad (\text{I-27})$$

Où les $\phi_j(r)$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement. La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure I.1. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_j = 0 \quad (\text{I-28})$$

Où H représente la matrice Hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

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

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

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

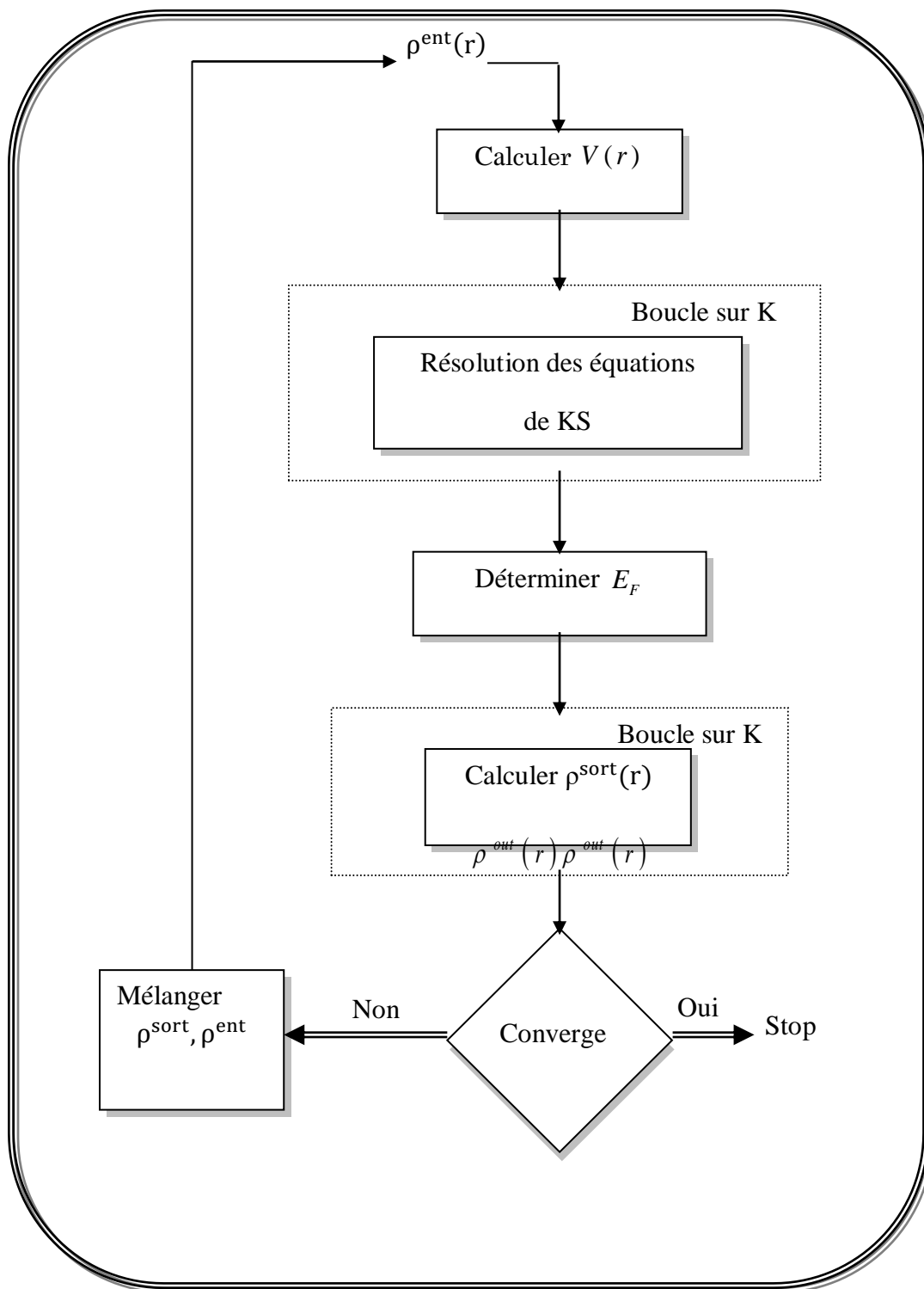


Figure I.1 Le schéma des calculs self-consistent de la fonctionnelle de la densité

Références

- [1]. M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [2]. D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [3]. V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930) ; ibid 62, 795 (1930).
- [4]. F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).
- [5]. N. F. Mott, H. Jones, The Theory of Metals and Alloys, (Oxford University press, London 1936).
- [6]. J.C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, V2, Ch. 8 (1965).
- [7]. C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [8]. J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [9]. J. Korryng, Physica 13, 392 (1947).
- [10]. W. Kohn, N. Rostoker, Phys. Rev. 94, 1111 (1954).
- [11]. F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [12]. P. Hohenberg, and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," Phys. Rev. B136:864, 1964.
- [13]. N. D. Mermin, "Thermal properties of the inhomogeneous electron gas," Phys. Rev. 137: 1441-1443, 1965.
- [14]. W. Kohn, L. J. Sham, «Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Phys. Rev. A140 1133, 1965.
- [15]. L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 23: 542-548, 1927.
- [16]. E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell'atome ," Rend. Accad. Naz. Lincei 6: 602-607, 1927.
- [17]. P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas -Fermi atom," Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26:376-385, 1930.

- [18]. P. Hohenberg , W. Kohn, Phys. Rev. B 136,864 (1964).
- [19]. W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. B 140, 1133, (1965).
- [20]. W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev., A140 1133(1965).
- [21]. E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [22]. D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [23]. J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [24]. L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [25]. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [26]. J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [27]. J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [28]. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).

Chapitre II

Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées FP-LAPW et Magnétisme

II.1 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de Kohn-Sham. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. L'utilisation d'une base d'ondes planes combinée à un pseudo potentiel représente une méthode sans doute très utile, cependant elle peut se révéler insuffisante quant à la description des informations contenues dans la région proche des noyaux (ex. les excitations des états du cœur). Dans ces conditions, le recours à une autre base est inévitable, la première alternative est la base APW introduite par Slater [1, 2], cette méthode en soi n'intervient dans aucune application de nos jours, cependant des améliorations apportées à cette dernière l'ont rendue plus intéressante. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) développée par Andersen [3] est l'une des méthodes les plus précises, représente une amélioration de la méthode APW. Cette méthode utilise une base mixte, plus efficace qu'une base d'ondes planes. On note ainsi que dans la méthode LAPW, une nouvelle technique a été ajoutée pour la résolution de l'équation de Poisson [4] et que le potentiel est développé sous la forme:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II-1})$$

Le potentiel $V(r)$ a alors une dépendance angulaire à l'intérieur par l'intervention d'harmoniques sphériques et de série de Fourier à l'extérieur de la sphère *muffin tin*.

L'introduction d'un potentiel de ce type est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW «Full Potential Linearized Augmented Plane Waves », appelée ainsi car elle prend en compte la dépendance angulaire dans tout l'espace.

II.2 La Méthode des ondes planes augmentées (APW)

Les fonctions d'onde des matériaux réels se comportent très différemment selon qu'elles sont proches ou non de la zone d'influence du noyau. Pour les électrons de valence, responsables des liaisons chimiques, la fonction d'onde a une période relativement grande entre les atomes. En revanche, proche du noyau, la fonction d'onde oscille rapidement en raison du potentiel fortement attractif ce qui permet de maintenir les conditions d'orthogonalisation entre les fonctions d'onde de cœur et de valence. Ces variations rapides sont à l'origine d'une des difficultés des méthodes de calcul de structure électronique. Le problème consiste en effet à déterminer une base à la fois raisonnable et suffisamment précise pour décrire convenablement les fonctions d'onde des électrons de valence, dans la zone caractéristique de la liaison chimique, tout en prenant en compte ses oscillations rapides proches du noyau.

Dans le cas de solides périodiques, les fonctions d'onde électronique peuvent être décrites grâce au théorème de Bloch [5], une approche qui introduit naturellement les ondes planes comme base pour les fonctions d'ondes dans le cristal [4]:

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (\text{II-2})$$

Où \vec{G} et Ω représentent respectivement un vecteur du réseau réciproque et le volume de la maille élémentaire. Il est clair qu'une description exacte de ψ nécessite un nombre infini d'ondes planes.

Toutefois, ce type de développement des fonctions d'onde électronique s'avère inefficace pour la description des électrons de cœur et des oscillations très rapides des fonctions d'onde des électrons de valence dans la région proche du noyau. Il existe plusieurs méthodes permettant de s'affranchir de ces difficultés. Tout d'abord, une représentation des oscillations rapides des fonctions d'onde dans la région proche du noyau est envisageable à partir de l'augmentation de la base d'ondes planes par des fonctions mieux adaptées. Ces dernières

peuvent être définies comme le produit d'harmoniques sphériques et de fonctions solutions de l'équation radiale de Schrödinger. Cette méthode permet de prendre en compte tous les électrons, de cœur et de valence et constitue l'approche APW (Augmented Plane Wave) [7, 8].

Cette méthode due à Slater [1], est basée sur le fait qu'au voisinage d'un noyau atomique, les fonctions d'onde et le potentiel sont similaires à ceux dans un atome isolé, ils varient fortement mais présentent une symétrie sphérique à l'intérieur d'une sphère de rayon R_α , tandis qu'entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme lisses (les électrons sont considérés libres et par conséquent leurs comportements sont représentés par des ondes planes), d'une autre façon la solution de l'équation de Schrödinger est une onde plane pour un potentiel constant et une fonction radiale pour un potentiel sphérique et ceci fait intervenir l'approximation Muffin tin pour la description du potentiel cristallin. En conséquence, les fonctions d'ondes sont développées dans des bases différentes selon la région considérée: fonctions radiales à l'intérieur de la sphère et ondes planes dans la région interstitielle (figure II.1). Les fonctions d'ondes alors sont de la forme mathématique suivante:

$$\varphi_{\vec{G}}^k(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} u_l^\alpha(r, E) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-3})$$

Ω : Le volume de la maille élémentaire

$u_l^\alpha(r, E)$: La fonction radiale

$Y_{lm}(\hat{r})$: L'harmonique sphérique

$A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}}$: Les coefficients du développement en harmoniques sphériques

R_α : Le rayon de la sphère « Muffin-Tin »

lm : est l'index du moment angulaire

\vec{k} : Un vecteur d'onde dans la zone de Brillouin réduite (IBZ)

\vec{G} : Un vecteur du réseau réciproque

La fonction $u_l^\alpha(r, E)$ est une solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour une énergie E , mathématiquement elle est donnée par l'expression:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (\text{II-4})$$

$V^\alpha(r)$ et E_l représentent respectivement le potentiel de la sphère Muffin-Tin et l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur cependant cette orthogonalité disparaît en limite de sphère, le chevauchement de ces dernières est bien remarquer dans l'équation de Schrödinger suivante:

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad (\text{II-5})$$

où u_1 et u_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_2 et E_1 , respectivement.

Slater a justifié le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes présentent des solutions de l'équation de Schrödinger si le potentiel est constant, tandis que les fonctions radiales sont des solutions dans un potentiel sphérique lorsque E_l est égale à 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 la symétrie du matériau.

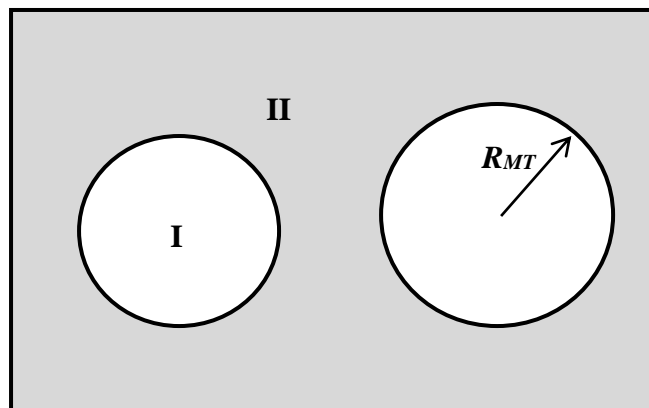


Figure II.1: Partition de l'espace selon la méthode APW : Zone I « sphère Muffin-Tin » et zone II « région interstitielle».

Les orbitales de KS sont exprimés comme combinaison linéaire d'onde plane APW. A l'intérieur de la sphère peut être décrite de façon exacte si l'énergie E dans les fonctions de base de APW est égale a l'énergie propre, par conséquence, l'ensemble des différentes énergies indépendantes des fonctions de base de APW doit être trouvé pour chaque valeur propres. Ceci mène a un problème non linéaire de valeur propre qui est imposé en programmation qui exige a son tour de changer l'énergie d'essai pour trouver numériquement les zéros du déterminant $(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij})$, un procédé compliqué par la présence d'asymptotes (à la frontière de la sphère ou se pose le problème de la non continuité de l'énergie cinétique) et cela était l'inconvénient principal de la APW.

II.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) a été proposée par Anderson [3] en 1975, elle fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structures de bandes des réseaux cristallins. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à celui d'APW concerne le fait que les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $u_l^\alpha(r, E)Y_{lm}(\hat{r})$ et de leurs dérivées $\dot{u}_l^\alpha(r, E)Y_{lm}(\hat{r})$ avec la fixation de l'énergie E_l . Ce choix résous le problème de la méthode APW qui consiste a utilisé un $u_l^\alpha(r, E)$ construit a partir de l'énergie propre que nous cherchons. Or la méthode LAPW, propose la construction de $u_l^\alpha(r, E)$ a partir des quantités connues. En effet un $u_l^\alpha(r, E)$ est construit à une énergie E_0 puis un développement de Taylor est effectué afin de déterminer sa valeur au voisinage de cette énergie:

$$u_l^\alpha(r, \varepsilon_k^n) = u_l(r, E_i) + (\varepsilon_k^n - E_i)\dot{u}_l(r, E_i) + O[(\varepsilon_k^n - E_i)^2] \text{ ou } \dot{u}_l(r, E_i) \left. \frac{\partial u_l(r, E_i)}{\partial E} \right|_{E=E_i} \quad (\text{II-6})$$

Les fonctions $u_l^\alpha(r, E)$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{u}_l^\alpha(r, E)Y_{lm}(\hat{r})$ doit satisfaire la condition suivante [8]:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} ru_l^\alpha(r, E) = ru_l^\alpha(r, E) \quad (\text{II-7})$$

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales U_1 et U_2 assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-8})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés de sorte que chaque fonction de base et sa dérivée soient continues au niveau du passage sphères Muffin-Tin /région interstitielle.

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E une combinaison linéaire de U_l et \dot{U}_l reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale.

La convergence de cette base est contrôlée par les deux paramètres cut-off ($R_\alpha^{min} k_{max}$) et l_{max} ou:

R_α^{min} : Représente le plus petit rayon des sphères Muffin-tin.

k_{max} : La coupure des ondes planes dans la région interstitielle.

l_{max} : La coupure du moment angulaire dans les sphères Muffin-tin.

II.4 Rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors

que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

II.4.1 Construction des fonctions radiales

Dans la zone interstitielle, les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie et Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites. Les conditions aux limites fournissent un outil pour la détermination du cutt-off du moment angulaire l_{max} et pour la représentation du cutt-off Gmax des ondes planes dans la sphère MT. Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces coupures, tels que $R_\alpha^{min} k_{max} = l_{max}$. En pratique l_{max} est fixé à 10 et $R_\alpha^{min} k_{max}$ appartient a l'intervalle [9-11].

II.4.2 Détermination des potentiels

II.4.2.1 La résolution de l'équation de Poisson

Le potentiel défini dans les équations de KS se compose d'un terme d'échange et de corrélation, un terme de Coulomb $V_c(r)$. Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree $V_H(r)$ et du potentiel nucléaire V_{ei} . $V_c(r)$ est déterminé par la densité de charge (électronique et nucléaire) à partir de l'équation de Poisson, dans le système des unités atomiques ($e^2=1$):

$$\nabla V_c = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II-9})$$

En se basant sur les conditions aux limites, l'intégration de cette équation peut être effectuée dans une petite zone, mais en générale la solution dans l'espace réel n'est pas directe. Cependant, l'équation de Poisson est diagonale dans l'espace réciproque ce qui donne une solution plus aisée, donnée par:

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho}{G^2} \quad (\text{II-10})$$

Avec G vecteur du réseau réciproque.

Dans la méthode LAPW, la densité $\rho(r)$ est composée de la densité de cœur qui varie rapidement d'où le développement de Fourier pour $\rho(G)$ ne converge pas. Cependant, un comportement à court porté de la densité dans le cœur atomique complique la formulation dans l'espace réciproque, tandis que le caractère à longue portée du potentiel de Coulomb complique l'approche de l'espace réel. A ce stade, Hamann [12] et Weinert [13] se sont intervenus et ont développé une méthode de résolution dite hybride, qui est basée sur les observations:

- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et la composante qui varie rapidement est confinée dans les sphères.
- 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.

Dans la région interstitielle, la densité de charge est développée en série de Fourier:

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (\text{II-11})$$

La procédure est connue sous le nom de la méthode du pseudo charge, est illustrée dans la figure (II.2). Les multi pôles de la densité de charge interstitielle sont calculés par l'expression:

$$q_{lm} = \sum_v C_{v,m} \int_0^{R_\alpha} r^{l+2} \rho_v(r) \delta_{l,l_v} dr \quad (\text{II-12})$$

$\rho_v(r)$: est l'harmonique du réseau

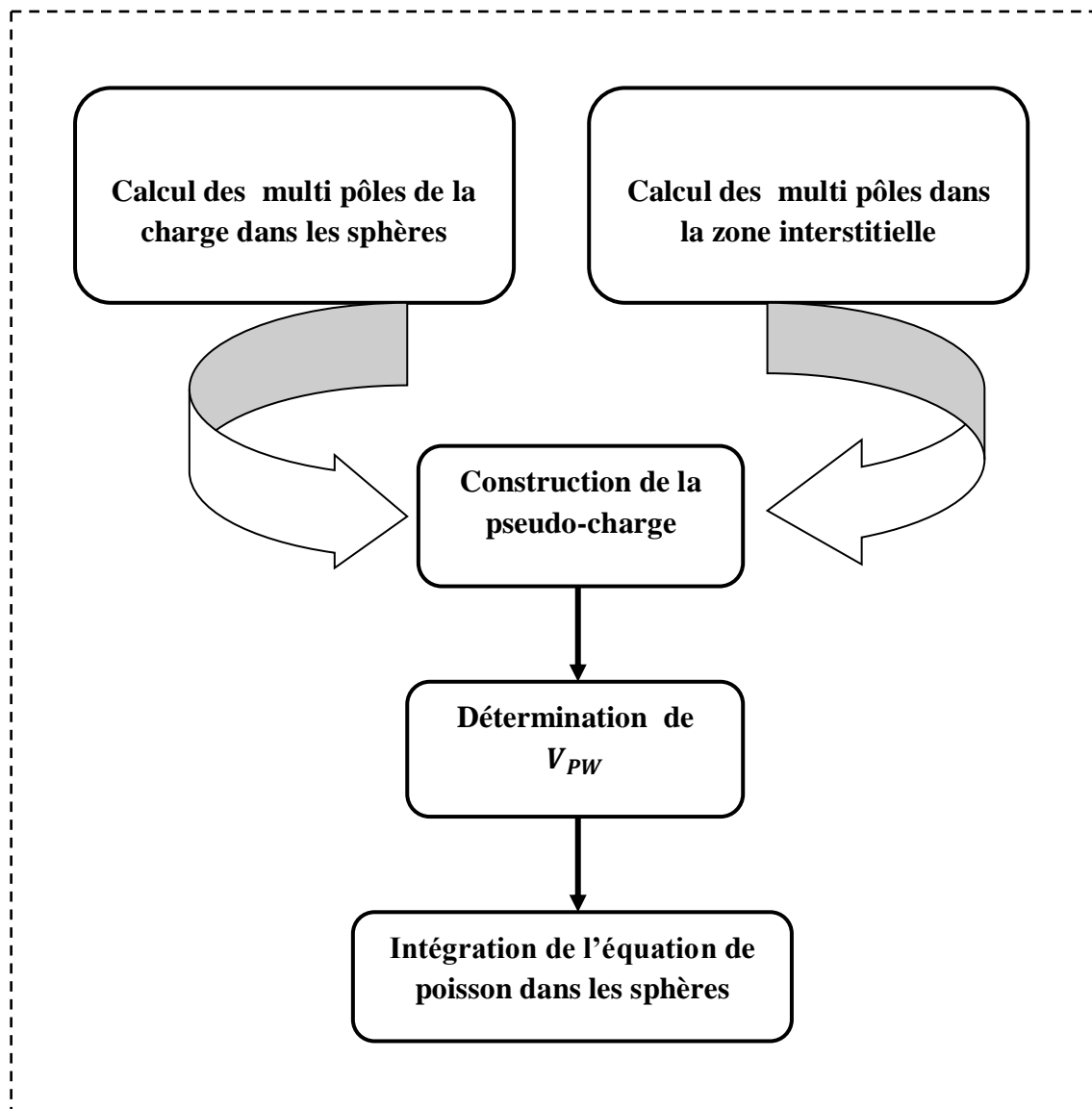


Figure II.2: Solution de l'équation de poisson en utilisant l'approche de la pseudo-charge.

Les multi-pôles d'ondes planes, q_{PW} sont calculés à partir de développement de la fonction de Bessel:

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iGr_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(r) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{II-13})$$

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(GR)}{GR} G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} G = 0 \end{cases} \quad (\text{II-14})$$

où r est la coordonnée radiale, r_α la position de la sphère α et R_α son rayon.

La pseudo- charge déterminée doit être égale à la charge originale dans la région interstitielle et possède les mêmes multi pôles à l'intérieur de chaque sphère. L'obtention de la pseudo-charge est réalisée par l'addition des fonctions lentement variables nulles à l'extérieur des sphères et qui ont des multi pôles égales à la différence entre celles de la charge dans les sphères et celles des ondes planes. Pour des raisons de simplification, ces fonctions sont choisies ayant une forme polynomiale.

$$\tilde{\rho}_\alpha(r) = \sum_{lm} Q_{lm} \frac{1}{R^{l+3}} \left(\frac{r}{R_\alpha}\right)^l \left(1 - \frac{r^2}{R_\alpha^2}\right)^N Y_{lm}(r) \quad (\text{II-15})$$

r est la position par rapport au centre de la sphère. Cette forme à $(N-1)$ dérivées continues, et une transformé de Fourier. En utilisant le développement de la fonction de Bessel, les q_{lm} s'écrivent sous la forme:

$$q_{lm} = Q_{lm} \frac{\Gamma(l+\frac{3}{2})\Gamma(N+1)}{2\Gamma(l+N+\frac{5}{2})} = Q_{lm} \frac{2^N N!(2l+1)!!}{(2l+2N+3)!!} \quad (\text{II-16})$$

Puisque Weinert [13] a trouvé que la convergence de la transformée de Fourier est fonction de N , alors comme valeur pratique, on prend $N \approx \frac{1}{2} R_\alpha G_{max}$ avec G_{max} est le vecteur d'onde maximum dans la représentation interstitielle.

Suite a l'addition de la transformée de Fourier aux coefficients interstitiels des ondes planes, le potentiel de Coulomb. $V_{PW}(r)$, peut être déterminer directement en utilisant l'équation (II-16). Le problème qui se pose, c'est l'intégration de l'équation de Poisson dans chaque

sphère avec une vraie densité de charge. Puisque le potentiel interstitiel est correct aux limites des sphères, les conditions aux limites sont connues, et par conséquent il est convenable d'intégrer dans l'espace réel. La procédure consiste à utiliser l'équation (II-17) pour déterminer le potentiel $V_{PW}(r)$ aux limites des sphères en un développement en harmoniques du réseau. Ceci est effectué et de façon simple par les équations ci-dessous car les k_v sont orthonormés:

$$V_{PW}(r) = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r) \quad (\text{II-17})$$

Alors

$$V_v^{PW}(r) = \sum_{v,m} C_{v,m} V_{lm}^{PW}(r) \quad (\text{II-18})$$

Par l'utilisation d'une approche de la fonction de Green dans l'espace réel, le potentiel sphérique est calculé et il est donné par:

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(R) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{(l+2)} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{(1-l)} \rho_v(r') \right\} - \frac{4\pi r}{(2l+1)R^{(2l+1)}} \int_0^R dr' r'^{(l+2)} \rho_v(r') \quad (\text{II-19})$$

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

II.4.2.2 Le potentiel d'échange et de corrélation

Comme mentionné précédemment, le potentiel d'échange et de corrélation est calculé via les approximations classiques l'approximation de la densité locale (LDA) [14, 15], et ou l'approximation du gradient généralisé (GGA) [16, 17]. A l'opposé du potentiel coulombien, le potentiel d'échange-corrélation est non linéaire, il doit donc être calculé dans l'espace réel, la où il est diagonale. La procédure consiste à transformer la densité de charge dans l'espace réel, calculer le potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(r)$, et faire une transformé inverse vers la représentation LAPW. Les étapes de calcul sont données par le diagramme de la figure II.3.

On utilisant la transformé de Fourier [18, 19], on représente directement la charge interstitielle dans l'espace réel. Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé en chaque points de la maille, ensuite une transformée de Fourier est utilisée pour transformer $V_{xc}(r)$ de l'espace réel à la représentation en ondes planes.

Mattheiss [20] a utilisé la formule de Wigner [21] pour avoir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant:

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.89639\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})} \right] \quad (\text{II-20})$$

La même procédure est refaite a l'intérieur des sphères, mais avec des valeurs différentes de la densité $\rho(r)$ et avec la prise en compte de la nature de potentiel dans cette zone qui est de symétrie sphérique. Le calcul de $V_{xc}(r)$ dans les sphères peut se faire séparément pour chaque valeur radiale. La transformation inverse pour représenter $V_{xc}(r)$ en harmonique du réseau est effectuée en faisant un ajustement par la méthode des moindres carrés.

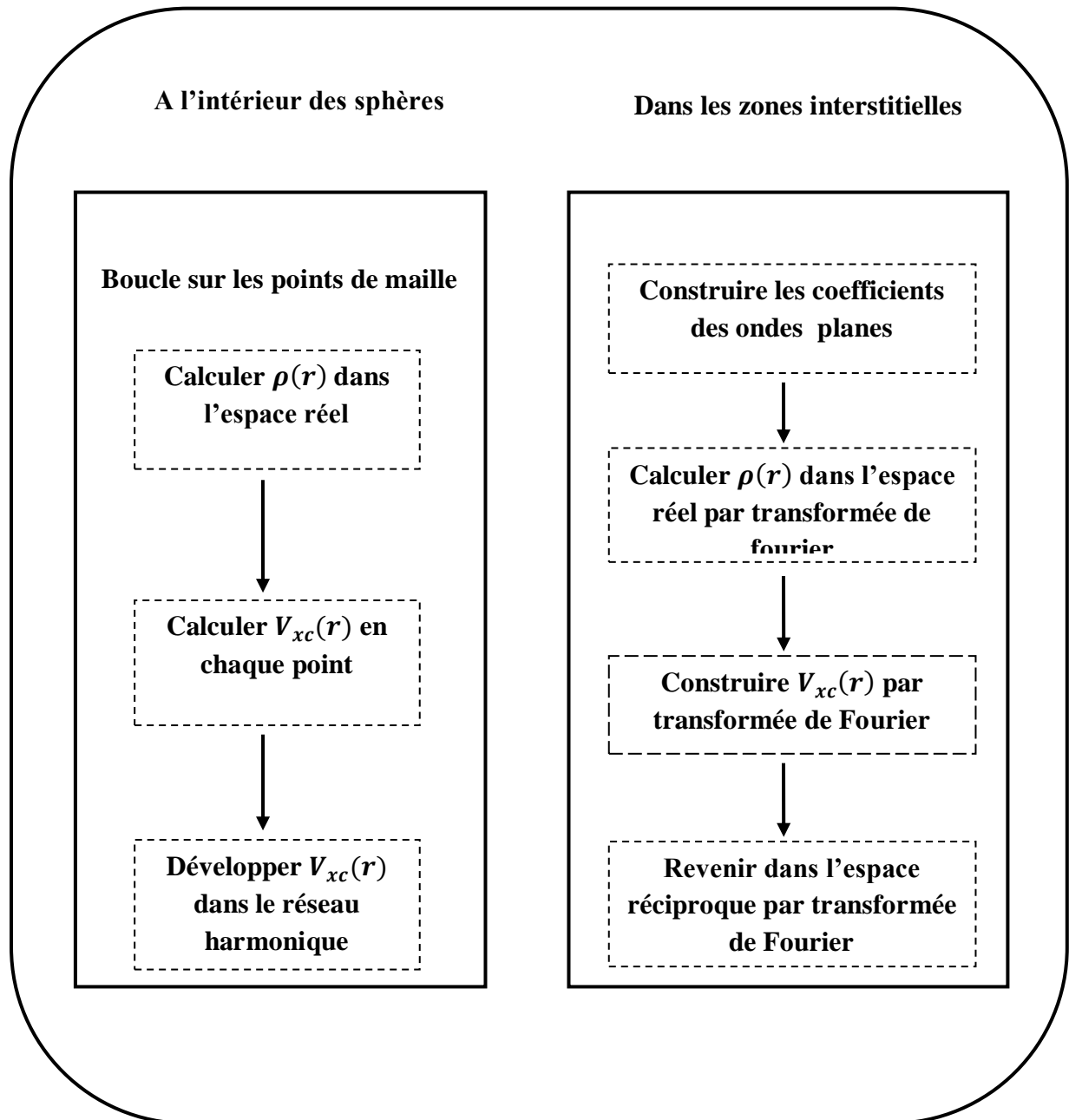


Figure II.3: Organigramme de calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

II.4.2.3 Amélioration de la méthode FP-LAPW

La méthode LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie E_l au centre des bandes. Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états semi-cœur, états intermédiaires entre un état de valence et un état de cœur, le choix d'une seule valeur d'énergie E_l peut s'avérer insuffisant: Par exemple, les matériaux avec des orbitales $4f$ [22, 23] et les éléments des métaux de transition [24, 25]. Pour soulever cette problématique, on s'appuie a:

- ✚ L'usage des fenêtres d'énergie multiple
- ✚ L'utilisation d'un développement en orbitales locales

II.4.2.4 Les fenêtres d'énergie multiple

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [31, 55]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la figure II.4.

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

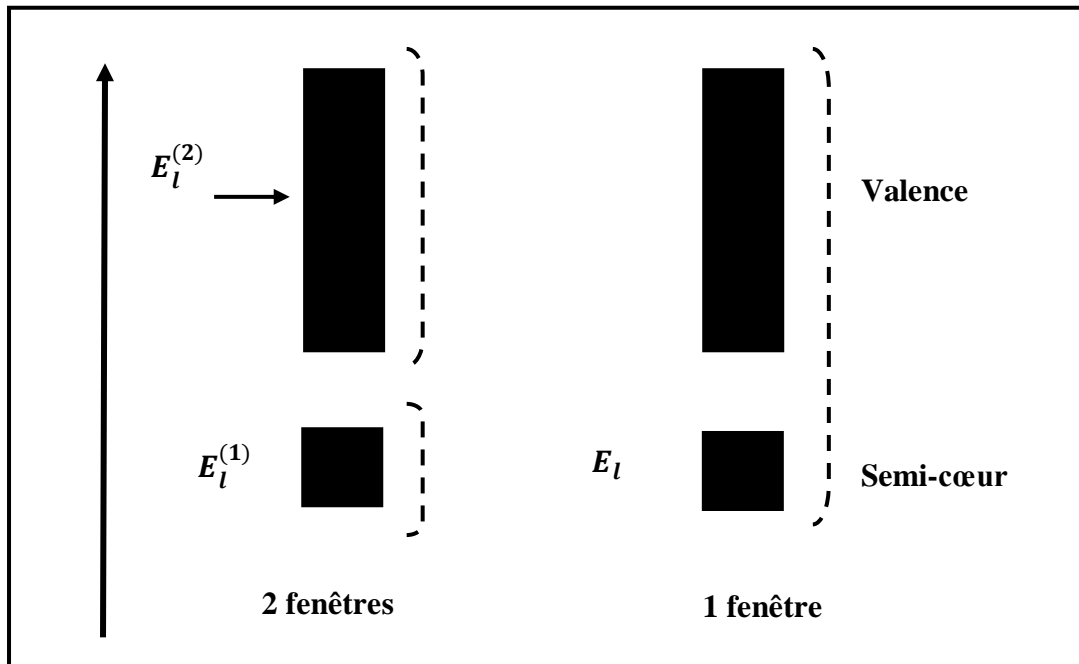


Figure II.4: Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.

II.4.3 Le développement en orbitales locales

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur.

Divers propositions ont été faites par Takeda [26], Smrčka [27], Petrů [28] et Schanghnessy [29]. Récemment Singh [61] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondantes à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\varphi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (\text{II-21})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

II.4.3.1 La méthode LAPW+LO

En 1991 Singh [30] a introduit l'idée des orbitales locales (LO) qui mène à la méthode LAPW+LO. Les orbitales locales améliorent la flexibilité variationnelle et permettent un traitement efficace des états semi-cœurs pareils, ils sont locales dans le sens qu'ils sont complètement confinés dans les sphères MT. Cette méthodologie permet de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une fenêtre d'énergie unique. Les orbitales locales sont construits par les fonctions radiales de LAPW U_l et \dot{U}_l .

$$\varphi_{lm}^{\alpha,LO}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}^{\alpha,LO} U_l^\alpha(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{U}_l^\alpha(r, E_l) + C_{lm}^{\alpha,LO} U_l^\alpha(r, E_{LO})] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-22})$$

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné α . Une orbitale locale est nulle dans la région interstitielle et dans les sphères Muffin-tin des autres atomes d'où son nom d'orbitale locale. Les coefficients $A_{lm}^{\alpha,LO}$, $B_{lm}^{\alpha,LO}$ et $C_{lm}^{\alpha,LO}$ sont déterminés de sorte que l'orbitale locale est normalisée et que sa valeur et sa tangente soient nulles aux limites de sphère Muffin-Tin de l'atome α . Alors, ils ne sont pas connectés aux ondes planes dans la région interstitielle. Si pour chaque atome les orbitales locales des états p et d sont ajoutées, la base augmente de $3+5=8$ fonctions par atome dans la cellule unité. Avec ce système qui augmente légèrement la taille de la série de base, tous les électrons (y compris les états semi-cœurs) peuvent être traités avec précision. Alors l'addition des orbitales locales augmente la taille de la série de base de la LAPW.

II.4.3.2 La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW concerne la dépendance de la base vis-à-vis de l'énergie. Cette dépendance a été éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes deux caractérisées par une limitation importante. Sjöstedt *et al.* [31] ont récemment apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les caractéristiques de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant maintenant un U_l pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Etant donné qu'il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

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

(a) des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-23})$$

(b) des orbitales locales:

$$\varphi_{lm}^{\alpha,lo}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}^{\alpha,lo} U_l^\alpha(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha,lo} \dot{U}_l^\alpha(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-24})$$

Les orbitales locales «*lo*» sont relativement similaires aux orbitales «LO», mais elles se distinguent de ces dernières par le fait que les coefficients $A_{lm}^{\alpha,lo}$ et $B_{lm}^{\alpha,lo}$ ne dépendent plus de \vec{k} et sont déterminés par la condition que ces orbitales «*lo*» sont nulles en limite de sphère Muffin-Tin de l'atome α et normalisées.

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que la méthode LAPW+LO tout en permettant de réduire le produit $R_\alpha^{min} k_{max}$ d'une valeur environ égale à un. Cela correspond à une diminution de la taille de base d'environ 50% qui permet d'abaisser le temps de calcul d'un ordre de grandeur comparativement à la méthode LAPW+LO.

II.4.3.3 La méthode APW+*lo*+LO

Avec la méthode APW+*lo* le même problème des états semi-cœur apparaît comme dans la méthode LAPW. Il sera traité de la même manière: par addition d'une orbitale locale dans la base [7].

$$\varphi_{lm}^{\alpha,LO}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}^{\alpha,LO} U_l^\alpha(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{U}_l^\alpha(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-25})$$

Les coefficients $A_{lm}^{\alpha,LO}$ et $B_{lm}^{\alpha,LO}$ sont déterminés par la condition que ces orbitales «LO» sont nulles en limite de sphère Muffin-Tin de l'atome α et normalisées.

II.4.3.4 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [32], a été récemment publiée par Tran et Blaha [33]. Il s'agit du potentiel

mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code ab initio Wien2k.

Tran et Blaha [34] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [32] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c'est-à-dire le potentiel effectif optimisé (PEO) «the optimized effective potential (OEP) ». Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combine au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha [33] ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides [35-37] et la méthode GW [38-40].

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [33] a la forme suivante:

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cv_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{n_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II-26})$$

Où $\rho_{\sigma} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}(r)|^2$ est la densité des électrons, $t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla \Psi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \Psi_{i,\sigma}(r)$ est la densité

de l'énergie cinétique et

$$U_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right) \quad (\text{II-27})$$

est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [41] qui a été proposé pour modéliser le Potentiel coulombien créé par le trou d'échange. Le terme x_{σ} dans l'équation (I.69) a été déterminé à partir de $\rho_{\sigma}(r)$, $\nabla \rho_{\sigma}(r)$, $\nabla^2 \rho_{\sigma}(r)$ et $t_{\sigma}(r)$; tandis que le terme $b_{\sigma}(r)$ a été calculé en utilisant la relation suivante:

$$b_{\sigma}(r) = \left[\frac{x_{\sigma}^3(r) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi \rho_{\sigma}(r)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-28})$$

L'indice σ est la notation de spin.

Dans l'équation (I.68), c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{\nabla\rho(r)}{\rho(r)}$ [33]:

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla n(r')|}{n(r')} d^3 r' \right)^{1/2} \quad (II-29)$$

α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha=-0.012$ (sans dimension) et $\beta=1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$) et V_{cell} est le volume de la maille unitaire.

L'équation (II.29) a été choisie de manière à rétablir le potentiel d'échange de la LDA

$$U_x^{LDA}[\rho(r)] = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} (2\rho_\sigma(r))^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Quelque soit la valeur de } c) \text{ pour une densité d'électrons}$$

Constante. En plus, le potentiel BR $U_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est pris égal au potentiel de Slater $U_{x,\sigma}^{Slater}(r)$ qui

représente la moyenne du potentiel de Hartree-Fock [42] ($U_{x,\sigma}^{BR}(r) \approx U_{x,\sigma}^{Slater}(r)$). Il en résulte

que le potentiel BR se réduit à $3/2$ du potentiel U_x^{LDA} , et le second terme de l'équation (II-29)

(sans $(3c-2)$) se réduit en $-\frac{1}{2}U_x^{LDA}$ puisque $t_\sigma = \left(\frac{3}{20}\right)(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \times (2\pi_\sigma)^{\frac{5}{2}}$ pour une densité

constante.

Pour $c=1$, le potentiel BJ original est reproduit. En variant c pour un matériau donné, il a été constaté [33] que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport à c . Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps, c_{opt} (la valeur de c qui mène à un accord parfait par rapport à l'expérience) s'étend de 1.1 à 1.3 alors que pour les solides d'un gap plus large, c_{opt} est plus grand (sa valeur varie de 1.4 à 1.7).

En s'inspirant du principe des fonctionnelles hybrides écrantées (Screened Hybrid Functional, HSE) [43], Tran et Blaha [33] ont utilisé l'équation II-29 pour ajuster la valeur de c par rapport à la valeur de c_{opt} . Donc, l'équation II-29 est considérée comme étant une sorte de potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange « exacte » est donnée par c .

A titre indicatif, les résultats GGA-PBE et mBJ de l'énergie de gap calculée par Koller, Tran et Blaha [44] (Afin d'étudier ses mérites et ses limites, le potentiel mBJ de Tran et Blaha [33] a été testé, dans leur papier [44], pour différents types de solides dont la description théorique est difficile (les oxydes non magnétiques a base de métaux de transition, les sulfides, les métaux et les isolants (anti) ferromagnétiques) comparée a d'autres résultats GW et a des mesures expérimentaux, pour quelques matériaux qui sont utilisés pour tester la fiabilité du potentiel mBJ.

II.5 Le code WIEN2K

Le code Wien2k développé par Blaha Schwarz et leurs collaborateurs [45] est un logiciel qui permet la résolution des équations de Kohn et Sham [46, 47] dans un cristal périodique. Il présente l'outil numérique dont les calculs de ce travail ont été effectués, il se base sur un formalisme d'ondes planes augmentées linearisées FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented PlaneWaves) [48, 49-51]. Le potentiel de Kohn et Sham est décrit dans une approximation de type muffin-tin : la cellule élémentaire du cristal est partitionnée en une série de sphères atomiques centrées sur les atomes et une zone interstitielle entourant ces sphères. Les orbitales de Kohn-Sham des électrons de valence sont décrites par des fonctions solutions de l'équation radiale de Schrödinger multipliées par des harmoniques sphériques a l'intérieur des sphères et par des ondes planes dans la région interstitielle. Il s'agit d'un code à potentiel total, aucune approximation sur le potentiel n'étant faite dans le calcul de la densité électronique, et les fonctions d'onde de tous les électrons sont déterminées avec une forme "exacte" a la fois dans les sphères atomiques et dans la région interstitielle. La précision du calcul dépend du nombre d'ondes planes utilisées dans l'espace interstitiel, déterminé par le nombre de vecteurs du réseau réciproque utilise. Le critère de jugement prend en compte le rayon de la plus petite sphère Muffin-Tin R_{MT}^{min} et est donne par le produit

$R_{\alpha}^{min} k_{max}$ [7]. Il a été utilisé avec succès pour résoudre de grands problèmes tel que le gradient du champ électrique [52, 53].

Ce programme consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. L'usage des différents programmes est illustré dans la figure II.5. L'initialisation consiste à exécuter des petits programmes auxiliaires qui génèrent :

- **nn** : Un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins facilitant ainsi le choix des rayons atomiques des sphères Muffin-Tin.
- **sgroup** : Détermine le groupe d'espace de la structure étudiée dans le fichier case.struct.
- **lstart**: un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différents orbitales sont traitées dans le calcul de structure de bandes, comme les états du cœur avec ou sans orbitales locales.
- **symmetry** : il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- **kgren** : il génère une maille K dans la zone de Brillouin (le nombre de points k).
- **dstart**: il génère une densité de départ pour le cycle SCF (Self consistent field) par la superposition des densités atomiques générées dans lstart.

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

- **LAPW0** : génère potentiel pour la densité.
- **LAPW1** : calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPWSO** : inclus le couplement spin orbite.
- **LAPW2**: calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.
- **LCORE**: calcul les états du cœur et les densités.

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

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

$R_{\alpha}^{min}k_{max}$: correspond au produit entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de K et présente le cut-off des fonctions d'ondes qui limite le nombre des vecteurs du réseau réciproque qui entre dans le développement des fonctions d'ondes de Kohn-Sham sur les fonctions de la base LAPW, donc il limite la taille de la matrice de l'Hamiltonien. Le nombre de la base LAPW est proportionnel à $(k_{max})^3$ et le temps nécessaire pour résoudre l'équation séculaire est proportionnel à $(k_{max})^9$.

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

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

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

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

Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce au code Wien2k d'avoir accès aux différentes propriétés du solide telles que les moments magnétiques, énergie totale, la densité d'états totale (DOS) et partielles (PDOS), la structure de bandes électroniques, les constantes élastiques et les propriétés optiques.

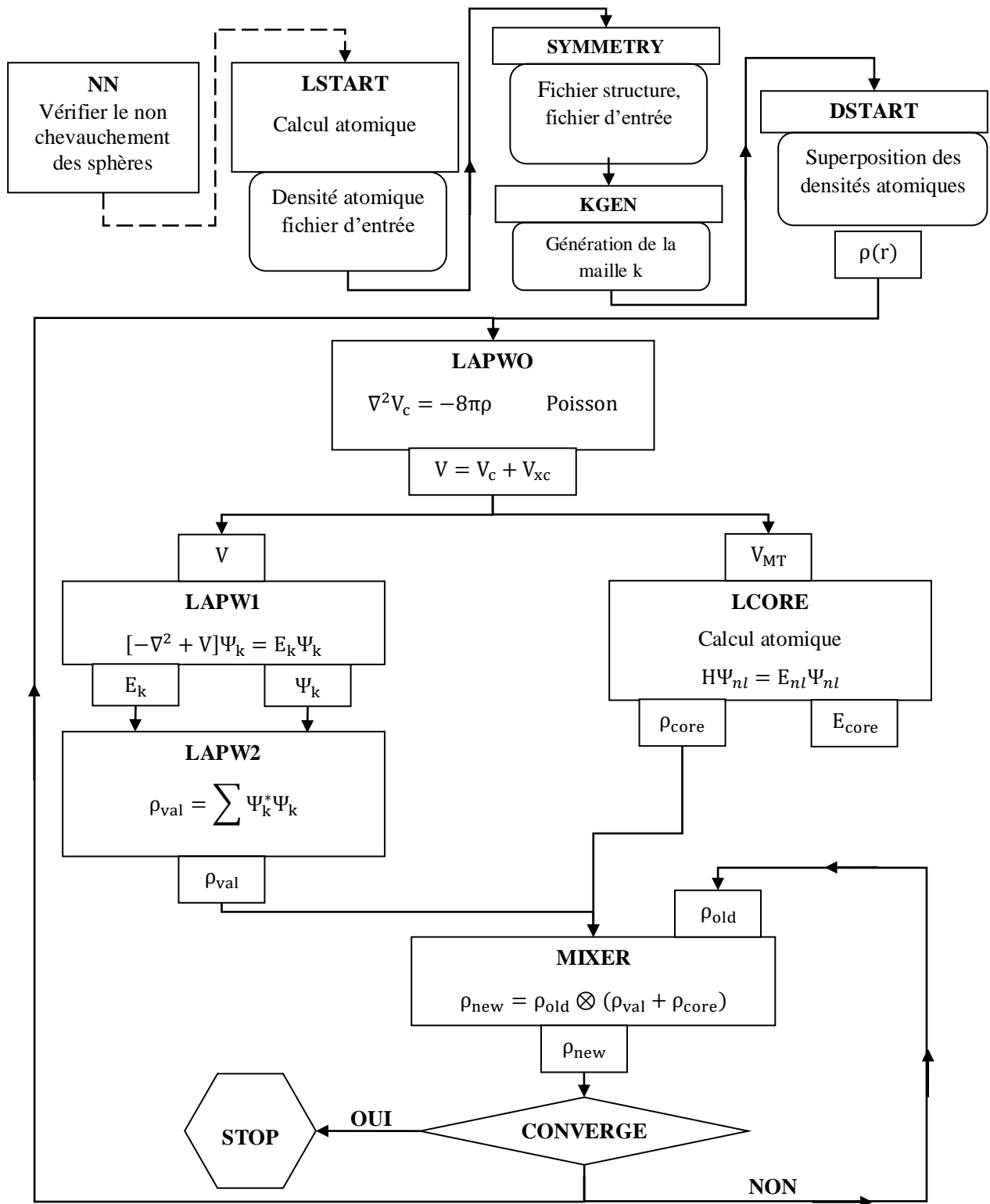


Figure II.5 : L'organigramme du code WIEN

II.6.Magnétisme

II.6.1 Rappel Historique

C'est il y a plus de 2500 ans que Thalès de Milet décrit les étonnantes propriétés de la magnétite, une pierre qui doit son nom à la région grecque d'où elle était extraite, la Magnésie. Elles marquèrent à tel point les esprits que le magnétisme désigne aujourd'hui non seulement une science mais encore la force de persuasion d'une personne ou des phénomènes parapsychologiques agissant à distance. Ce n'est que beaucoup plus tard, vers le XI^{ème} siècle de notre ère, que l'observation de l'orientation constante de petits éclats de ces pierres donna naissance aux premières boussoles dont l'importance pour la navigation est restée primordiale jusqu'à une époque récente. Au 11^{ème} siècle les Arabes utilisaient le magnétisme pour la navigation en mer avec la boussole.

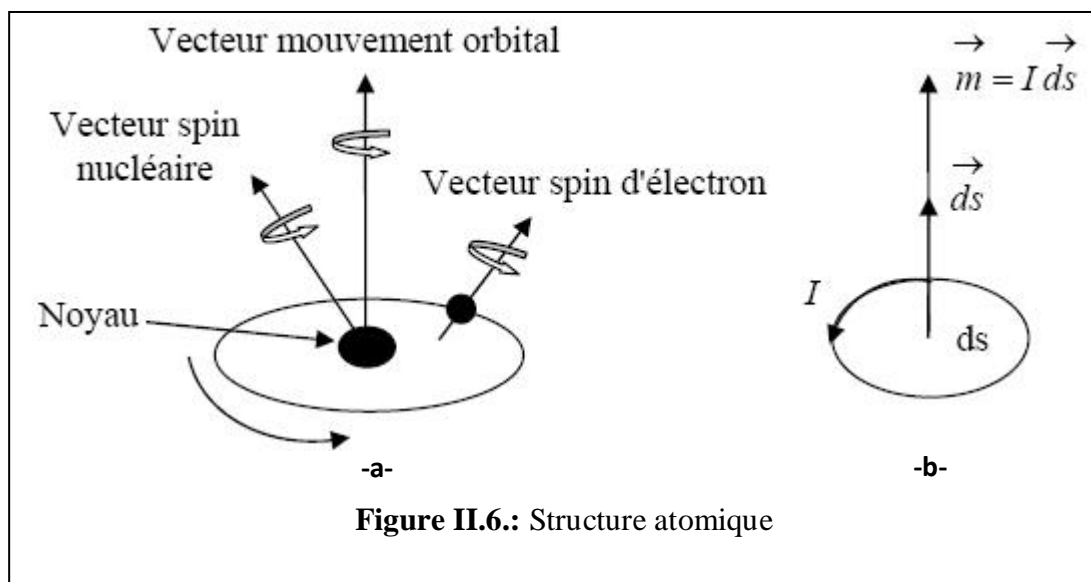
L'étude scientifique du magnétisme commence avec les travaux de Pierre Le Pèlerin de Maricourt (Peter Peregrinus) qui dans "Epistola Petri Peregrini de Maricourt ad Sygerum de Foucaucourt, militem, de Magnete" en 1269 définit les pôles d'un aimant et décrit qualitativement les lois d'attraction et de répulsion entre pôles. Ces travaux seront complétés par ceux de William Gilbert qui identifie la Terre à un gigantesque aimant en 1600. Mais

il faut attendre les sept mémoires de Charles Augustin de Coulomb (1785- 1791) pour avoir une première approche quantitative du phénomène. Il découvre la décroissance en $\frac{1}{r^2}$ de la force, introduit la notion de moment magnétique et prouve qu'il n'existe pas de masse magnétique libre. Juste après la découverte par Hans C. Oersted du fait qu'un courant électrique produit un champ magnétique, André Marie Ampère suppose en 1820 que le magnétisme des aimants provient d'un courant circulaire qui parcourt chaque atome. Michael Faraday en 1845 étend le magnétisme à tous les corps et non plus aux seuls aimants en définissant le diamagnétisme, le paramagnétisme et le ferromagnétisme et observe l'influence du magnétisme sur les phénomènes optiques. La théorie des champs électromagnétiques de James Clerck Maxwell (1881) unifie l'électrostatique et la théorie des champs magnétiques amorcée par Denis Poisson au début du XIX^{ème} siècle.

A la fin du XIX^{ème} siècle, Pierre Curie distingue clairement les comportements diamagnétique et paramagnétique. D'autre part, il établit la célèbre loi qui porte son nom décrivant l'évolution avec la température du ferromagnétisme et du paramagnétisme ainsi que la transition d'un comportement à l'autre. Par une approche atomique, Paul Langevin expliquera en 1905 le diamagnétisme et le paramagnétisme, leur description quantique définitive arrivera en 1932 avec les travaux de John Hasbrouck Van Vleck. La forme classique du ferromagnétisme revient à Pierre Weiss (1906), Werner Heisenberg lui donne sa description quantique en 1928 et montre que les forces électrostatiques, associées au principe d'exclusion de Wolfgang Pauli, donnent leurs propriétés magnétiques aux atomes et molécules. Niels Bohr donne son nom à l'unité naturelle du magnétisme (le magnéton de Bohr) en 1913 qui sera identifié en 1925 au moment magnétique intrinsèque (spin) de l'électron par Samuel Abraham Goudsmit et George Eugene Uhlenbeck et calculé par Paul Adrien Marie Dirac en 1928. Félix Bloch décrit en 1930 les domaines du même nom et Louis Néel établit et explique quantiquement les notions d'antiferromagnétisme (1932) et de ferrimagnétisme (1947). Jusqu'à maintenant, l'étude des phénomènes magnétiques n'a pas faibli et connaît même un regain d'intérêt depuis la découverte des propriétés supraconductrices d'oxydes de cuivre liées à des couplages magnétiques entre électrons célibataires.

II.6.2 Origine du magnétisme :

Les propriétés magnétiques d'un matériau sont attribuables au spin des électrons et à leur mouvement orbital autour du noyau (**Figure II.6.a.**).



Les électrons qui tournent sur eux-mêmes (spin) et autour du noyau (Orbitale) forment de petits dipôles magnétiques qui peuvent être simulés par des moments magnétiques engendrés par des boucles élémentaires de courant (**Figure II.6.b**).

II.6.3. Moment magnétique orbital :

Ce moment est lié au moment cinétique (G_l) résultant du moment orbital par relation:

$$m_l = -\left(\frac{e}{2m}\right)G_l \quad (\text{II-30})$$

La direction opposée des deux moments est due à la charge de l'électron.

Pour rendre compte du spectre de l'atome H (hydrogène), Bohr a introduit l'idée qui consiste à imposer que le module du moment cinétique orbital de l'électron soit un multiple entier de $(h/2\pi)$, où h désigne la constante de Planck.

$$G_l = l \frac{h}{2\pi} \quad (l \text{ entier} = 0, 1, \dots) \quad (\text{II-31})$$

Le moment magnétique m_l est alors nécessairement un multiple entier d'un moment unité qu'on appelle le magnéton de Bohr:

$$G_l = l\mu_B \quad (\text{II-32})$$

Où

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m} \quad (\text{II-33})$$

Le magnéton de Bohr est une grandeur fondamentale en magnétisme, il vaut $1\mu_B=9,273.10^{-24}\text{A.m}^2$ (c'est l'unité du moment magnétique à l'échelle atomique).

II.6.4. Moment magnétique de spin :

En tournant sur lui-même l'électron crée un moment cinétique de spin G_s qui peut prendre deux valeurs distinctes :

$$G_s = +\frac{1}{2}\left(\frac{h}{2\pi}\right) \text{ et } G_s = -\frac{1}{2}\left(\frac{h}{2\pi}\right) \quad (\text{II-34})$$

Proposée initialement par S.A.Goudsmit et G.Uhlenbeck pour rendre compte des spectres atomiques (1925).

A ce moment cinétique de spin est associé un moment magnétique de spin tel que:

$$m_s = -\left(\frac{e}{m}\right)G_s \quad (\text{II-35})$$

II.6.5. Moment magnétique total :

Le moment magnétique atomique total est la somme des moments magnétiques orbitaux et de ceux produits par le spin. Dans une situation fréquemment rencontrée appelée " couplage de Russel-Saunders" ou couplage L.S, les moments de spin se couplent entre eux pour donner le moment de spin total:

$$S = \sum_i S_i \quad (\text{II-36})$$

Il est de même que pour les moments orbitaux qui se couplent entre eux pour donner le moment orbital:

$$L = \sum_i ml_i \quad (\text{II-37})$$

Enfin les moments orbitaux totaux et de spin L et S se couplent entre eux pour aboutir à un moment cinétique total J qui peut prendre toutes les valeurs comprises entre:

$$J = |L + S| \text{ et } J = |L - S| \quad (\text{II-38})$$

A partir du moment cinétique total J , on obtient facilement le moment magnétique de l'atome:

$$m = Jg\mu_B \quad (\text{II-39})$$

Où g facteur gyromagnétique de Lande qui vaut:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (\text{II-40})$$

Les éléments dont le moment cinétique total est nul (couches et sous couches complètes) ont également un moment magnétique nul. Le moment magnétique permanent d'un atome isolé ne provient que de ses seuls électrons non appariés.

II.6.6. Définition de l'aimantation :

Un atome avec des moments non compensés, issus du mouvement de spin et orbital des électrons est dit atome magnétique. Le moment magnétique totale de ces atomes est égale à la somme vectorielle de tous les moments magnétiques proviennent du mouvement de spin ou orbital des électrons.

Soit l'élément de volume (ΔV) constitué d'un nombre N d'atomes magnétiques, chaque atome est représenté par le moment magnétique $m_i, i=1, \dots, N$. La somme vectorielle de ces moments donne le moment magnétique m comme suit:

$$M = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^N m_i \right) \quad (\text{II-41})$$

II.6.7. Grandeurs et unités magnétiques :

Les grandeurs magnétiques fondamentales sont : le champ appliqué \mathbf{H} (A.m^{-1}), l'induction magnétique \mathbf{B} (T) et le moment magnétique \mathbf{m} (A.m^2). Par définition, l'aimantation \mathbf{M} (A.m^{-1}) est le moment magnétique par unité de volume.

Dans le système international (SI), ces grandeurs vectorielles sont reliées par la relation :

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (\text{II-42})$$

$$\text{Avec } B = \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} (\text{H.m}^{-1}) \quad (\text{II-43})$$

Le vecteur aimantation \mathbf{M} s'exprime en fonction du champ appliqué par la relation :

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (\text{II-44})$$

Où χ , nombre sans dimension, est la susceptibilité magnétique volumique du matériau considéré. La susceptibilité peut également être spécifiée en fonction de la masse. Dans ce cas la susceptibilité spécifique s'exprime en ($\text{m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$). La susceptibilité est généralement mesurée en champ faible, c'est-à-dire d'intensité de l'ordre de celle du champ magnétique terrestre.

II.6.8. Classes des matériaux magnétiques :

Le magnétisme trouve essentiellement son origine dans les propriétés des électrons telles qu'elles sont expliquées par la physique quantique. Leur état quantique de spin est responsable d'une première partie du magnétisme (magnétisme de spin). Une deuxième partie est imputable au mouvement orbital des électrons autour du noyau de l'atome (magnétisme orbital) et également au magnétisme du noyau lui-même (magnétisme nucléaire) notamment mis à profit dans les techniques d'imagerie médicale par résonance magnétique nucléaire. Le magnétisme est donc produit par des charges électriques en mouvement. La force agissant sur ces charges, dite force de Lorentz, traduit la présence d'un champ magnétique.

La meilleure manière de présenter les différents types du magnétisme est celle de décrire comment les matériaux répondent aux champs magnétiques. Ceci peut étonner à certains, mais toute la matière est magnétique. Il est juste que quelques matériaux soient beaucoup plus magnétiques que d'autres. La distinction principale est celle que dans quelques matériaux il n'y a aucune interaction collective des moments magnétique atomiques, tandis qu'en d'autre matériaux il y a une interaction très forte entre les moments atomiques.

La manifestation de différent type de magnétisme peut être associée à cinq grandes familles : Diamagnétisme, paramagnétisme, ferromagnétisme, ferrimagnétisme et Antiferromagnétisme.

Les matériaux dans les deux premiers groupes sont ceux qui ne montrent aucune interaction magnétique collective et n'ont pas un ordre magnétique.

Les matériaux dans les trois derniers groupes (Figure II.7) montrent à longue portée un ordre magnétique au-dessous d'une certaine température critique. Les ferromagnétiques et les ferrimagnétiques sont habituellement les matériaux que nous considérons comme magnétiques (ie, se comportent comme le fer).

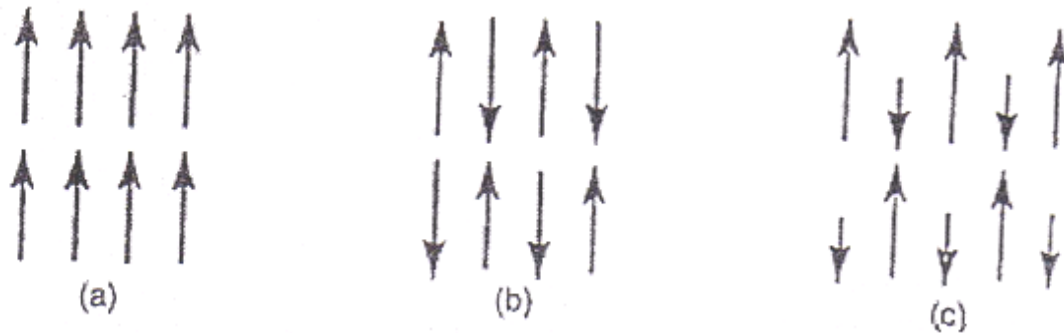


Figure II.7: Ordre magnétique : a) ferromagnétique, b) antiferromagnétique, c) ferrimagnétique.

II.6.8.1. Le diamagnétisme :

Si $\chi < 0$ (typiquement $(-10^{-4} < \chi < -10^{-9})$), on parle de diamagnétisme. L'intensité de l'aimantation induite est dans la direction opposée au champ inducteur. C'est un phénomène faible, réversible, qui affecte tous les corps et qui est souvent caché par un autre phénomène. Un diamagnétique parfait offre une grande résistance au passage du champ magnétique. Les lignes de champ \mathbf{H} ne pénètrent pas dans un matériau diamagnétique parfait. La perméabilité est donc nulle. Tous les corps présentent un phénomène de diamagnétisme parce que son origine provient de la déformation des orbites électroniques des atomes sous l'action d'un champ extérieur. Ce phénomène est réversible puisque lorsque le champ extérieur disparaît, l'action disparaît.

Exemple : Le quartz est diamagnétique.

II.6.8.2. Le paramagnétisme :

Par définition, tous les matériaux qui ne sont pas diamagnétiques sont paramagnétiques, c'est-à-dire $\chi < 0$. Dans un matériau paramagnétique, les atomes ont un moment magnétique non nul. Sous l'action d'un champ extérieur, ces moments magnétiques s'orientent et augmentent le champ \mathbf{H} appliqué.

Comme pour le diamagnétisme, il s'agit d'un phénomène faible et temporaire. Contrairement au diamagnétisme, la réponse d'un matériau paramagnétique vise à renforcer l'action du champ \mathbf{H} extérieur. Notons que ce phénomène diminue avec l'augmentation de la température puisque l'agitation thermique désoriente les dipôles magnétiques élémentaires.

Exemple : Les argiles contenant du fer sont paramagnétiques.

Pour de faibles champs extérieurs et/ou des températures élevées, la susceptibilité magnétique

suit la loi de Pierre Curie : $\chi = \frac{C}{T}$ (II-45)

II.6.8.3. Le ferromagnétisme :

Dans un matériau ferromagnétique coexistent trois types d'interactions : les interactions d'échange, les interactions avec le réseau et les interactions dipolaires magnétiques. L'impossibilité de satisfaire à la fois les exigences associées à toutes les interactions conduit à l'établissement d'une structure en domaines des moments magnétiques : la configuration ainsi obtenue résulte d'un compromis, et peut, de ce fait, être aisément perturbée (Du Tremolet de Lacheisserie, 1999). L'état auquel aboutit le compromis dans le cas des systèmes de grande taille est celui qui a été suggéré par P. Weiss : la matière ferromagnétique se décompose en domaines élémentaires au sein desquels l'aimantation est orientée selon une direction de facile aimantation.

L'aimantation d'un matériau ferromagnétique correspond à l'orientation des dipôles élémentaires dans une même direction. A la différence des paramagnétiques, cette orientation peut se faire spontanément, en l'absence d'un champ \mathbf{H} extérieur.

En général, le moment magnétique total est nul parce que les différents domaines ont des orientations différentes et leurs effets s'annulent.

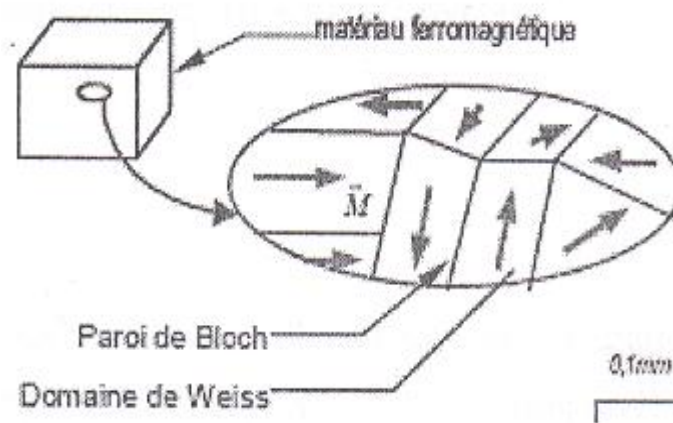


Figure II.8: Structure en domaines d'un matériau ferromagnétique.

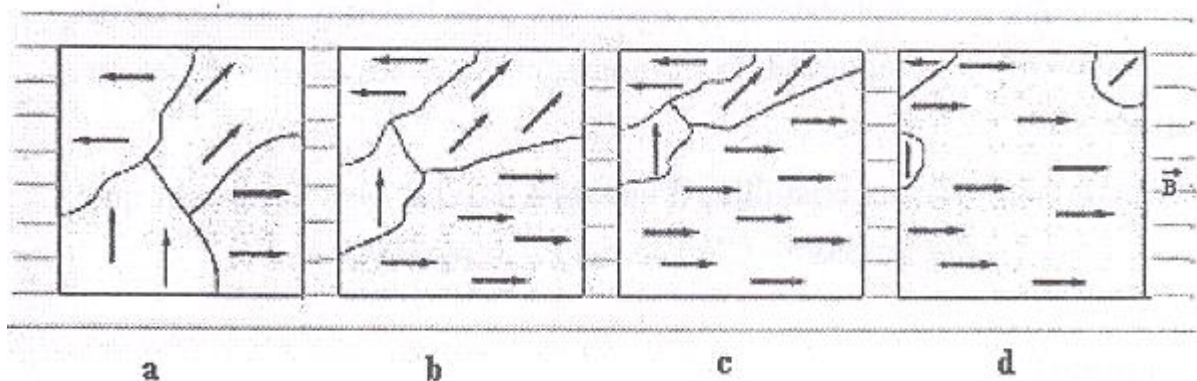


Figure II.9: Comportement des domaines sous l'effet d'un champ magnétique extérieur : a) domaines et orientations originales, b) le déplacement des parois, c) le volume du domaine favorablement orienté augmente, d) l'occupation du domaine de tout le volume.

II.6.8.4. Le ferrimagnétisme

Si les moments magnétiques d'une substance sont anti-parallèles dans les domaines et de grandeurs différentes, le moment magnétique total est différent de zéro. La substance est alors appelée ferrimagnétique. Il peut y avoir:

1. Un nombre égal de sous-réseaux cristallins de directions opposées mais l'alignement magnétique d'un sous-ensemble peut être plus fort que l'autre. C'est le cas de l'ilménite, la magnétite, la titanomagnétite et les oxydes de fer ou fer et titane.
2. Le nombre de sous-réseaux cristallins d'une direction est plus important que le nombre dans l'autre direction. C'est le cas de la pyrrhotite.

Le ferrimagnétisme disparaît si on dépasse une certaine température, appelée température de Curie.

II.6.8.5. L'antiferromagnétisme :

Dans le cas d'une substance ferrimagnétique possédant deux sous-réseaux anti-parallèles et dont la somme de moments parallèles et anti-parallèles est nulle, on parle d'antiferromagnétisme. Si un composé est proche de l'équilibre, la susceptibilité résultante est très faible, de l'ordre des substances paramagnétiques. L'hématite et la goethite possèdent cette propriété.

L'antiferromagnétisme disparaît si on dépasse une certaine température appelée température de Néel. La susceptibilité magnétique est supérieure à 1 et présente un maximum pour la température de Néel T_N , sa dépendance avec la température suit la loi de Néel :

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} \quad (\text{II-46})$$

avec $T > T_N$.

II.6.9. L'électromagnétisme :

C'est le Danois Hans Christian qui, le premier, a fait autour de 1820 le lien entre les deux domaines jusqu'alors complètement séparés de l'électricité et du magnétisme. Il a mis en évidence la déviation de l'aiguille d'une boussole à proximité d'un fil parcouru par un courant électrique, avant que Faraday n'énonce la loi qui porte son nom : le champ magnétique est d'autant plus fort que l'intensité du courant est importante. Le champ magnétique forme, avec le champ électrique, les deux composantes de l'électromagnétisme. Des ondes peuvent se propager librement dans l'espace, et dans la plupart des matériaux, dans tous les domaines de longueur d'onde (ondes radio, micro-onde, infrarouge, visible, ultraviolet, rayons X et rayons gamma). Les champs électromagnétiques sont donc une combinaison de champ de force électriques et magnétiques naturelle (le champ magnétique terrestre) ou non (de basses fréquences comme les lignes et les câblages électriques, ou de plus haute fréquence comme les ondes radio ou de télévision).

Mathématiquement, les lois de base de l'électromagnétisme sont résumées dans les quatre équations de Maxwell qui permettent de décrire l'ensemble des phénomènes électromagnétiques de manière cohérente, de l'électrostatique et la magnétostatique à la propagation des ondes. Maxwell les a formulées en 1873, trente deux ans avant qu'Albert Einstein ne place la théorie l'électromagnétisme dans le cadre de la relativité restreinte, qui explique ses incompatibilités avec les lois de la physique classique.

II.6.10. Propriétés magnétiques du solide :

Phénomène d'hystérésis :

La région de l'espace dans laquelle tous les moments magnétiques sont orientés selon une même direction s'appelle un domaine (de Weiss) et les limites entre ces domaines, des parois (de Bloch). Si un matériau ferromagnétique est placé dans un champ \mathbf{H} extérieur, les parois vont se déplacer de manière à renforcer le champ \mathbf{H} extérieur. Si H augmente beaucoup, le domaine favorablement orienté occupera tout le volume du matériau qui est alors aimanté à saturation. La courbe qui relie l'aimantation \mathbf{M} au champ \mathbf{H} extérieur s'appelle la boucle d'hystérésis du matériau (Figure II.10). Lorsque \mathbf{H} augmente à partir de zéro, les parois

de Bloch se déplacent, entraînant une aimantation de l'échantillon. Quand \mathbf{H} est suffisamment intense (H_{sat}), un seul domaine occupe tout l'échantillon.

L'aimantation correspondante est l'aimantation à saturation (\mathbf{M}_s , parfois noté \mathbf{J}_s). Si on diminue \mathbf{H} , on oblige les parois à se déplacer de nouveau. Le mouvement de retour n'est pas le même que celui suivi lorsque \mathbf{H} augmentait parce qu'une partie du mouvement des parois est irréversible (en raison des défauts cristallins). L'aimantation qui reste lorsque \mathbf{H} est nul s'appelle aimantation rémanente à saturation (\mathbf{M}_{rs}). Le champ nécessaire pour ramener à zéro l'aimantation s'appelle le champ coercitif (\mathbf{H}_c).

Le champ permettant d'annuler l'aimantation rémanente s'appelle le champ coercitif rémanent (\mathbf{H}_{cr}). La surface de la boucle d'hystérésis représente l'énergie perdue lors du déplacement

irréversible des parois. Cette énergie est égale à : $\frac{1}{2} \int \mathbf{M} d\mathbf{H}$

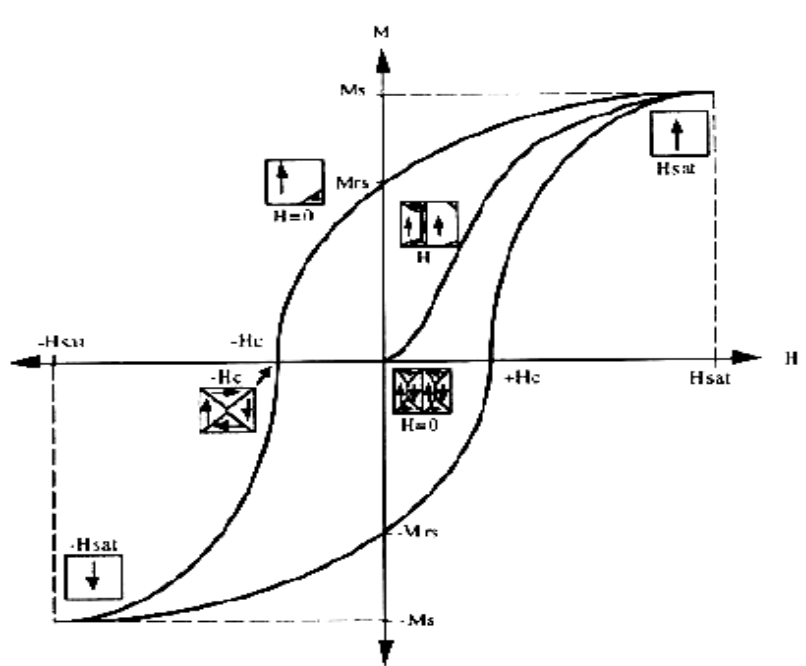


Figure II.10 : Courbe d'aimantation M et état des domaines magnétiques en fonction du champ appliqué H pour un matériau ferromagnétique s.l : courbe de première aimantation et cycle d'hystérésis. M_s : aimantation à saturation pour une valeur du champ H_{sat} ; M_r : aimantation rémanente ; M_{rs} : aimantation rémanente à saturation ; H_c : champ coercitif. (D'après Mathé, 1996).

A partir de la valeur de la conductivité (voir figure II.11), on distingue deux types de matériaux :

◆ **Matériaux doux** : L'aimantation jusqu'à saturation du matériau se fait facilement avec un champ magnétique extérieur relativement faible. Cette aimantation persiste lorsqu'on cesse d'appliquer ce champ. Il s'agit donc d'une aimantation rémanente forte. Cependant cette aimantation se dissipera facilement sous l'action d'un champ magnétique inverse ou coercitif, d'un choc ou d'une faible élévation de la température.

Le fer, des ferrites et des aciers de fer et nickel sont des exemples de matériaux magnétiques doux.

◆ **Matériaux durs** : Ces matériaux nécessitent un très fort champ magnétique extérieur pour arriver jusqu'à saturation. Son aimantation peut être considérée comme rémanente et permanente car les domaines resteront bloqués et auront besoin de beaucoup d'énergie pour rebasculer (champ coercitif, température...).

Ces matériaux servent pour les aimants permanents. On y retrouve la magnétite, AlNiCo et des aciers spéciaux.

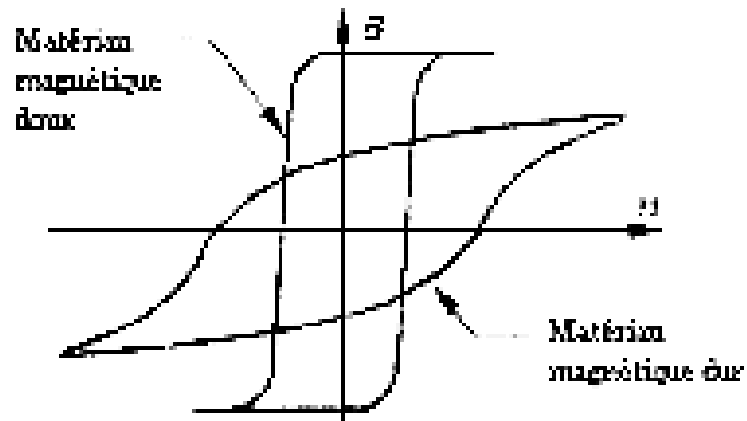


Figure II.11 : Cycle d'hystérésis des matériaux magnétiques doux et durs.

Références

- [1] J. Slater, "Wave functions in a periodic potential," *Physical Review*, vol. **51**, p. 846, 1937.
- [2] J. Slater, "Energy band calculations by the augmented plane wave method," *Advances in quantum chemistry*, vol. **1**, p. 35, 1964.
- [3] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Physical Review B*, vol. **12**, pp. 3060-3083, 1975.
- [4] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. Freeman, "Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule," *Physical Review B*, vol. **24**, p. 864, 1981.
- [5] N. Ashcroft and N. Mermin, "Solid State Phvics," *Saunders College, Philadelphia*, 1976.
- [6] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. Arias, and J. Joannopoulos, "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients," *Reviews of Modern Physics*, vol. **64**, p. 1045, 1992.
- [7] S. Cottenier, "Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction," *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium*, vol. **4**, p. 41, 2002.
- [8] D. J. Singh and L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*: Springer, 2005.
- [9] V. Fock, "„Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium," *Zeitschrift für Physik*, vol. **62**, pp. 795-805, 1930.
- [10] V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," *Zeitschrift für Physik*, vol. **61**, pp. 126-148, 1930.
- [11] M. Levy, "Electron densities in search of Hamiltonians," *Physical Review A*, vol. **26**, p. 1200, 1982.
- [12] D. R. Hamann, "Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials," *Physical Review Letters*, vol. **42**, pp. 662-665, 1979.
- [13] M. Weinert, "Solution of Poisson's equation: Beyond Ewald-type methods," *Journal of Mathematical Physics*, vol. **22**, pp. 2433-2439, 1981.
- [14] J. C. Slater, "A Simplification of the Hartree-Fock Method," *Physical Review*, vol. **81**, pp. 385-390, 1951.

- [15] R. M. Dreizler and E. Engel, *Density functional theory*: Springer, 2011.
- [16] J. Perdew, "Electronic Structure of Solids' 91, edited by Ziesche, P. and Eschrig, H.(Berlin: Akademie-Verlag) p. 11; Perdew, JP and Wang, Y., 1992," *Phys. Rev. B*, vol. **45**, p. 244, 1991.
- [17] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Physical Review B*, vol. **46**, pp. 6671-6687, 1992.
- [18] R. Singleton, "An algorithm for computing the mixed radix fast Fourier transform," *IEEE Transactions on audio and electroacoustics*, vol. **17**, pp. 93-103, 1969.
- [19] A. McLaren, "Optimal numerical integration on a sphere," *Mathematics of Computation*, vol. **17**, pp. 361-383, 1963.
- [20] L. Mattheiss and D. Hamann, "Linear augmented-plane-wave calculation of the structural properties of bulk Cr, Mo, and W," *Physical Review B*, vol. **33**, p. 823, 1986.
- [21] E. Wigner, "On the Interaction of Electrons in Metals," *Physical Review*, vol. **46**, pp. 1002-1011, 1934.
- [22] D. J. Singh, "Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd," *Physical Review B*, vol. **44**, pp. 7451-7454, 1991.
- [23] S. Goedecker and K. Maschke, "Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials," *Physical Review B*, vol. **42**, pp. 8858-8863, 1990.
- [24] D. Singh and H. Krakauer, "*H*-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations," *Physical Review B*, vol. **43**, pp. 1441-1445, 1991.
- [25] D. J. Singh, K. Schwarz, and P. Blaha, "Electric-field gradients in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: Discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions," *Physical Review B*, vol. **46**, pp. 5849-5852, 1992.
- [26] T. Takeda and J. Kubler, "Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. **9**, p. 661, 1979.
- [27] L. Smrčka, "Linearized augmented plane wave method utilizing the quadratic energy expansion of radial wave functions," *Czechoslovak journal of physics*, vol. **34**, pp. 694-704, 1984.
- [28] J. Petruš and L. Smrčka, "Quadratic augmented plane wave method for self-consistent band structure calculations," *Czechoslovak journal of physics*, vol. **35**, pp. 62-71, 1985.

- [29] D. Shaughnessy, G. Evans, and M. Darby, "An improved LAPW method for the calculation of self-consistent electronic band structures," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. **17**, p. 1671, 1987.
- [30] D. Singh, "Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states," *Physical Review B*, vol. **43**, pp. 6388-6392, 1991.
- [31] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh, "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method," *Solid State Communications*, vol. **114**, pp. 15-20, 2000.
- [32] A. D. Becke and E. R. Johnson, "A simple effective potential for exchange," ed: AIP, 2006.
- [33] F. Tran and P. Blaha, "Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential," *Physical Review Letters*, vol. **102**, p. 226401, 2009.
- [34] F. Tran, R. Laskowski, P. Blaha, and K. Schwarz, "Performance on molecules, surfaces, and solids of the Wu-Cohen GGA exchange-correlation energy functional," *Physical Review B*, vol. **75**, p. 115131, 2007.
- [35] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, and R. L. Martin, "Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional," *The Journal of Chemical Physics*, vol. **123**, p. 174101, 2005.
- [36] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber, and J. G. Ángyán, "Screened hybrid density functionals applied to solids," *The Journal of chemical physics*, vol. **124**, p. 154709, 2006.
- [37] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. Gerber, and J. Ángyán, "Erratum: "Screened hybrid density functionals applied to solids" [J. Chem. Phys. 124, 154709 (2006)]," *The Journal of chemical physics*, vol. **125**, p. 249901, 2006.
- [38] W. G. Aulbur, M. Städele, and A. Görling, "Exact-exchange-based quasiparticle calculations," *Physical Review B*, vol. **62**, p. 7121, 2000.
- [39] S. V. Faleev, M. Van Schilfgaarde, and T. Kotani, "All-Electron Self-Consistent G W Approximation: Application to Si, MnO, and NiO," *Physical Review Letters*, vol. **93**, p. 126406, 2004.
- [40] M. Shishkin and G. Kresse, "Self-consistent G W calculations for semiconductors and insulators," *Physical Review B*, vol. **75**, p. 235102, 2007.
- [41] A. Becke and M. Roussel, "Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model," *Physical Review A*, vol. **39**, p. 3761, 1989.

- [42] J. C. Slater, "A simplification of the Hartree-Fock method," *Physical Review*, vol. **81**, p. 385, 1951.
- [43] A. V. Krukau, G. E. Scuseria, J. P. Perdew, and A. Savin, "Hybrid functionals with local range separation," *The Journal of chemical physics*, vol. **129**, p. 124103, 2008.
- [44] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, "Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential," *Physical Review B*, vol. **83**, p. 195134, 2011.
- [45] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Vienna University of Technology, Austria, 2012.
- [46] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. **136**, pp. B864-B871, 1964.
- [47] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical Review*, vol. **140**, p. A1133, 1965.
- [48] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*: Vienna University of Technology, Austria, 2012.
- [49] K. Schwarz and P. Blaha, "Description of an LAPW DF program (WIEN95)," in *Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials*, ed: Springer, 1996, pp. 139-153.
- [50] K. Schwarz and P. Blaha, "Solid state calculations using WIEN2k," *Computational Materials Science*, vol. **28**, pp. 259-273, 2003.
- [51] K. Schwarz, P. Blaha, and S. Trickey, "Electronic structure of solids with WIEN2k," *Molecular Physics*, vol. **108**, pp. 3147-3166, 2010.
- [52] P. Blaha, K. Schwarz, and P. Herzig, "First-principles calculation of the electric field gradient of Li₃N," *Physical Review Letters*, vol. **54**, p. 1192, 1985.
- [53] P. Dufek, P. Blaha, and K. Schwarz, "Applications of Engel and Vosko's generalized gradient approximation in solids," *Physical Review B*, vol. **50**, p. 7279, 1994.

Chapitre III

Résultats et Interprétations

III.1. Introduction

L'étude de propriétés fondamentales des matériaux solides se base sur les propriétés microscopiques à savoir le type de la structure, paramètres de maille, nature des atomes, la symétrie du système Ce qui implique une diversité des matériaux.

Il existe énormément de matériaux solides aux propriétés très différentes: les métaux, les isolants, les verres de spin, les supraconducteurs, les super-solides, les piézo-électriques, les demi-métaux, les ferromagnétiques...

À l'heure actuelle, les composés en phase Intermétallique qui représentent un mélange d'éléments de terres rares (RE) avec des métaux de transition (TM) sous une structure cubique (c'est-à-dire de type $MgCu_2$) selon la formule RE-TM₂, ont suscité un énorme intérêt de la part des théoriciens et des expérimentateurs. TmCo₂ et NdCo₂ sont des exemples typiques de composés connus principalement pour leurs remarquables propriétés d'aimant permanent [1]. Ces matériaux innovants ont trouvé des applications potentielles dans les structures magnéto électroniques et les applications de haute technologie, en raison principalement de leurs moments magnétiques plus importants et de leur température de Curie importante [2-3]. Par conséquent, dans notre travail, l'objectif principal est d'élargir un champ de recherche scientifique de matériaux magnétiques de comportement métalliques sur la base des résultats précédents. Notre intérêt pour ces matériaux a émergé en raison de leurs applications attendues dans divers domaines d'application telle que l'application de haute technologie, L'objet de ce chapitre est la détermination des propriétés structurales, électronique et magnétiques des composés à base de Co en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [15]. Nous avons commencé nos travaux par le calcul de leurs propriétés structurales : paramètre du réseau à l'équilibre, module de compressibilité et sa dérivée, ensuite on a étudié leurs propriétés électroniques, à savoir structures de bandes et densités d'états totales et partielles et leurs propriétés magnétiques.

III.2. Méthode de calcul

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs de premier principe basés sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [16, 17] implémentée dans le code Wien2k [18, 19]. Les atomes sont représentés par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé GGA [20] et la GGA + U (paramètre U: Hubbard) [21-23]. Les paramètres Hubbard utilisés $U_{\text{eff}} = U - J$ pour les états corrélés, c'est-à-dire Tm-4f, Nd-4f et les états Co-3d [24] sont issues des travaux [25] et [26], à savoir: $U_{\text{eff}} = 5,91$ eV pour Cobalt (Co), 4.8 eV pour le Thulium (Tm) et 3.1 eV pour le Néodyme (Nd).

Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en deux régions: les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (dites sphères muffin-tin) de rayons R_{MT} et la région interstitielle située entre les sphères. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés d'une part en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin pour une valeur maximale de $l_{\text{max}}=10$ et d'autre part, en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure (cut-off) $R_{MT} * K_{\text{max}} = 8$ (R_{MT} est le plus petit rayon des sphères muffin-tin et K_{max} représente le plus grand vecteur d'onde dans l'extension des ondes planes décrivant la région interstitielle).

Les valeurs des rayons Muffin-Tin (R_{MT}) optimisées sont : 2.2 (a.u) pour l'élément de métal de transition (Co) et 1.8 (au) pour les atomes de terres rares (Tm et Nd).

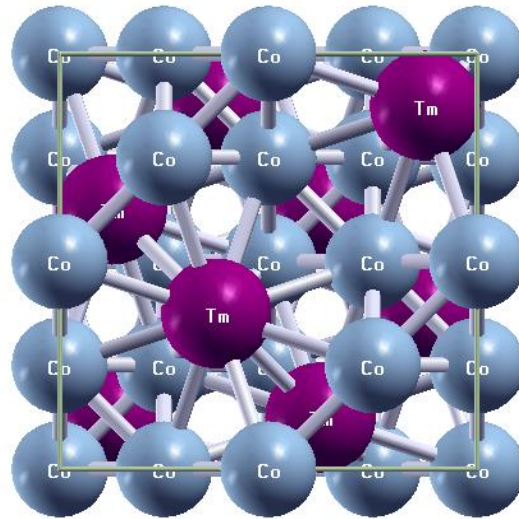
Le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement de la densité de charge et le potentiel dans la région interstitielle est limité par un cut-off $G_{\text{max}}=12$, avec un rayon de coupure (cut-off) $R_{MT} * K_{\text{max}} = 8$ (R_{MT} est le plus petit rayon des sphères muffin-tin et K_{max} représente le plus grand vecteur d'onde dans l'extension des ondes planes décrivant la région

interstitielle), et une grille de 47 k-points dans la zone de Brillouin dans le cadre de la méthode de Monkhorst-Pack [27]. Tout au long des calculs, l'énergie de coupure qui sépare les états de valence et les états de cœur était choisie comme -6 Ry. Au cours des cycles d'auto-cohérence, nous avons également sélectionné 0,0001e pour la convergence de charge.

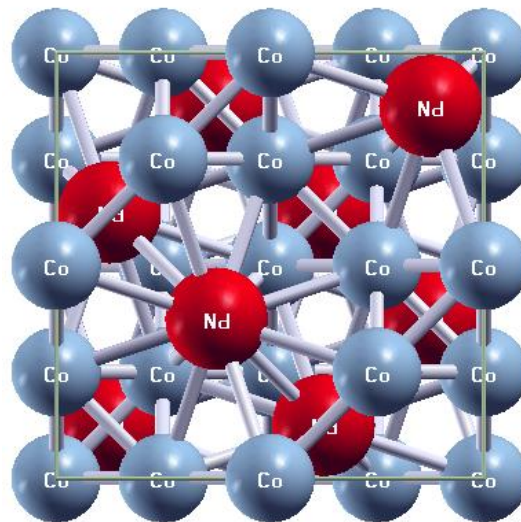
III.3. Résultats et discussions

III.3.1 Propriétés structurales

Les composés intermétalliques binaires $TmCo_2$ et $NdCo_2$ sont stables dans la structure cristalline $MgCu_2$ (nommée C15) avec le groupe spatial 227 (Fd-3m). Les atomes Tm et Nd occupent le site tétraédrique 8a des positions Wyckoff (0,125, 0,125, 0,125) tandis que l'élément Co occupe le site octaédrique 16d (0,5, 0,5, 0,5) (voir la figure III.1).



(a)



(b)

Figure III.1: Schéma de la structure des cellules unitaires des composés intermétalliques (a) TmCo_2 et (b) NdCo_2 .

La première étape de notre travail, qui constitue l'étape fondamentale pour la suite des calculs, est l'optimisation structurale c'est-à-dire la détermination des paramètres d'équilibre de nos composés intermétallique $TmCo_2$ et $NdCo_2$ dans la structure stable C15, à savoir le paramètre du réseau (a_0), le module de compressibilité (B) et de sa dérivée (B'). Pour cela, nous avons effectué un calcul auto cohérent (self consistent) de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre théorique. Cette minimisation a été réalisée grâce à l'équation d'état (EOS) de Murnaghan [28], donnée par la relation suivante:

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

Où E , E_0 , V_0 , V , B et B' sont respectivement, l'énergie totale, l'énergie de l'état fondamental, le volume d'équilibre à l'état fondamental, le volume d'équilibre, le module de compression (rigidité) et la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression.

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(a)$

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

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

Et la dérivée du module de compression B' est déterminée a partir de l'équation:

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B}{B'(B'-1)} \right] \times \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (III.3)$$

Chapitre III : Résultats et Interprétations

Les paramètres d'équilibre structurel (a_0 , B_0 et B'_0) pour les deux composés comparés avec des valeurs expérimentales [4] sont listés dans le tableau III.1.

Les résultats obtenus montrent un bon accord par rapport aux données expérimentales. De plus, en appliquant le paramètre de Hubbard (U), on voit clairement l'augmentation du paramètre de réseau (a) et la diminution du module de compressibilité (B) des composés étudiés.

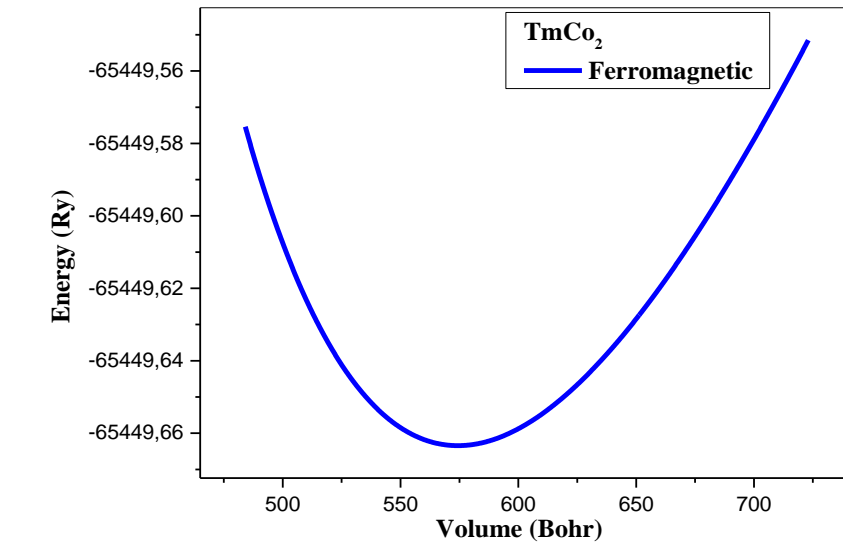
Tableau III.1: Paramètres d'équilibre du $TmCo_2$ et du $NdCo_2$: constante de réseau (a), module de compressibilité (B) et énergie de formation (E_f).

X	Lattice parameter a (Å)		Bulk modulus B (GPa)	E_f (Ry)
	Our work	Exp.	Our work	Our work
TmCo₂				
GGA	7.106	7.134 ^a	129.913	-2.374
GGA+U	7.154	7.137 ^b	120.903	-1.559
NdCo₂				
GGA	7.291	7.300 ^a	115.146	-2.556
GGA+U	7.353		177.612	-1.990

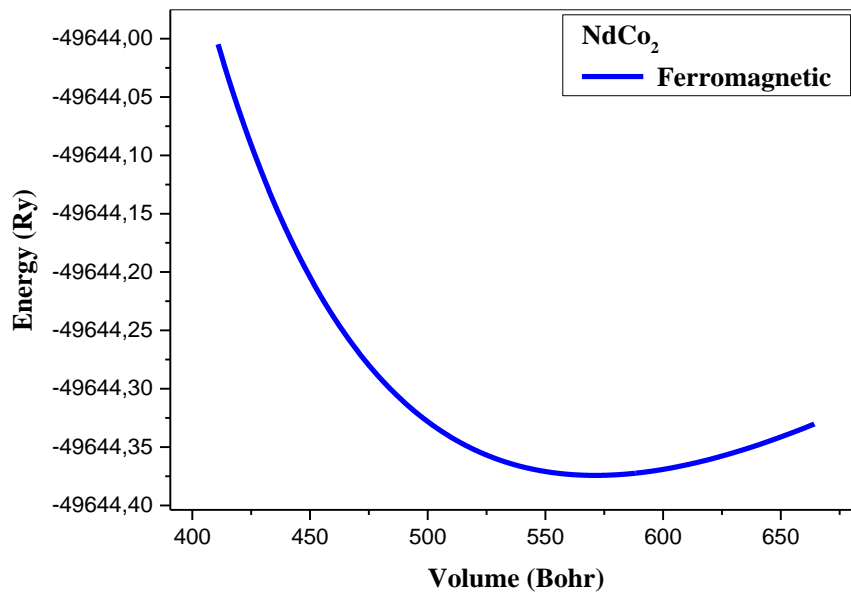
a- [4]

b- [10]

La figure III.2 illustre la variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue pour les composés $TmCo_2$ et du $NdCo_2$, dans la phase ferromagnétique.



(a)



(b)

Figure III.2: L'énergie totale E_{tot} des composés étudiés en fonction du volume avec l'approximation GGA ajusté par l'équation de Murnaghan, (a) TmCo_2 , et (b) NdCo_2

Dans l'étude de la stabilité structurale du $TmCo_2$ et des composés $NdCo_2$, l'énergie de formation (E_f) a été calculée, cette quantité est exprimée par la relation suivante:

$$E_f = E_{total}(RE - Co_2) - [2E_{Bulk}(RE) + 4E_{Bulk}(Co)] \quad (III-4)$$

où

$E_{totale}(RE-Co_2)$ est l'énergie totale (par maille élémentaire) du composé $RECo_2$ ($RE = Tm$ et Nd), et E_{Bulk} est l'énergie totale par atome à l'état solide pur.

Les valeurs de l'énergie de formation (E_f) trouvées pour chaque atome sont regroupées dans le tableau III.1. On note que ces valeurs sont négatives, ce qui confirme la stabilité thermodynamique des composés $TmCo_2$ et $NdCo_2$, et par conséquent, ils peuvent être synthétisés expérimentalement dans des conditions d'équilibre appropriées.

III.3.2 Propriétés électroniques:

Les calculs des propriétés électroniques de la densité d'état (DOS) et de la structure de la bande souvent fournissent des informations suffisantes pour la caractéristique électronique d'un matériau. Les structures de bande des composés intermétalliques $TmCo_2$ et $NdCo_2$ sont calculées avec les paramètres d'équilibre identifiés précédemment au long des directions de symétrie dans la zone de Brillouin. Les résultats obtenus avec GGA et GGA + U sont représentés sur les figures III.3 III.4, III.5 et III.6, respectivement.

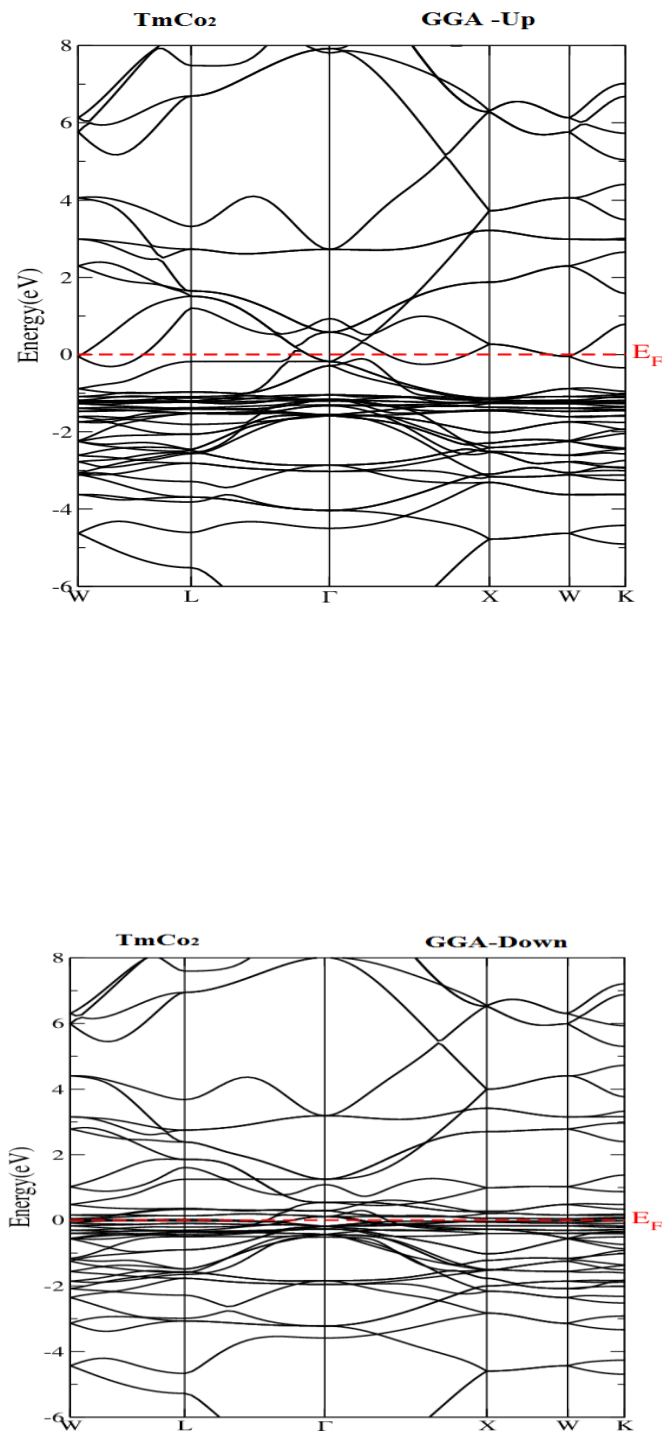


Figure III.3: Structure de bande du TmCo₂ calculée en utilisant la GGA pour les spin-up et les spin-down.

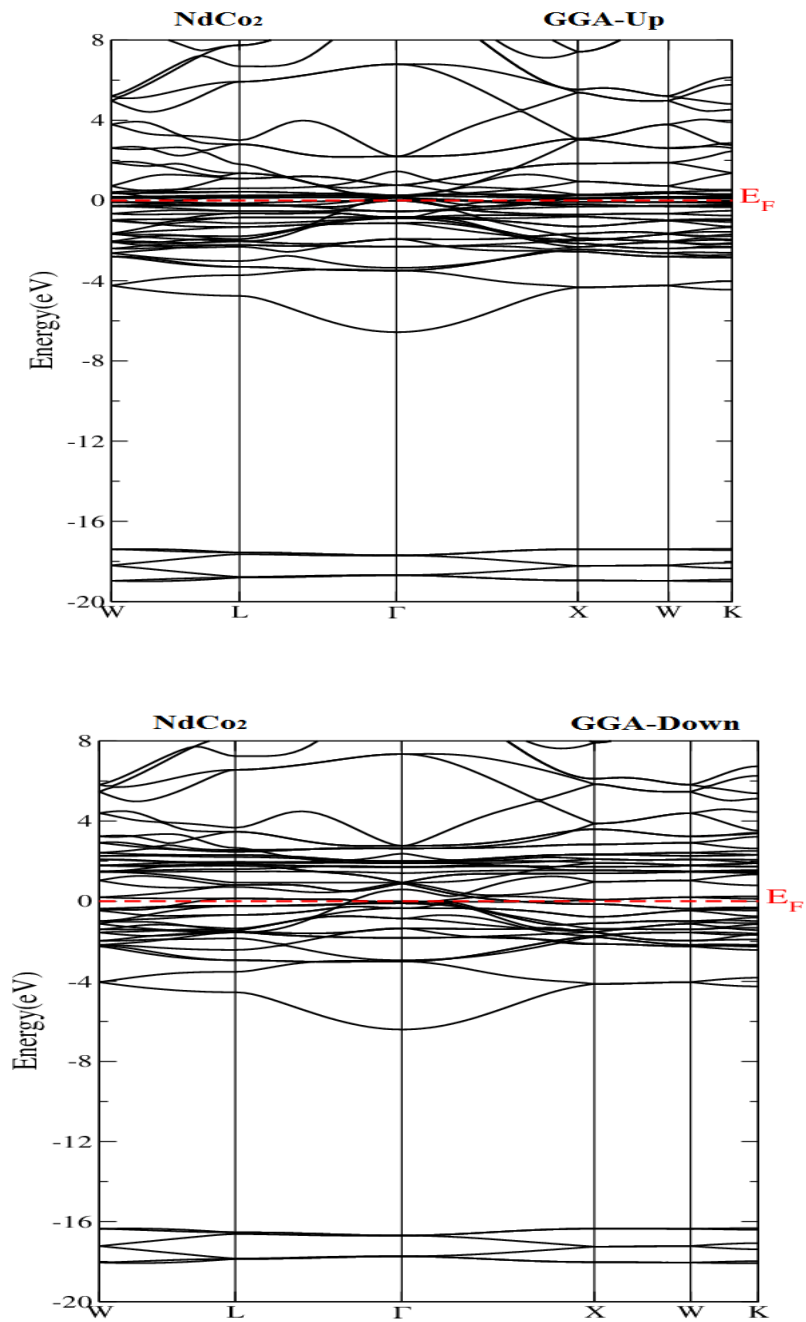


Figure III.4: Structure de bande du NdCo₂ calculée en utilisant la GGA pour les spin-up et les spin-down.

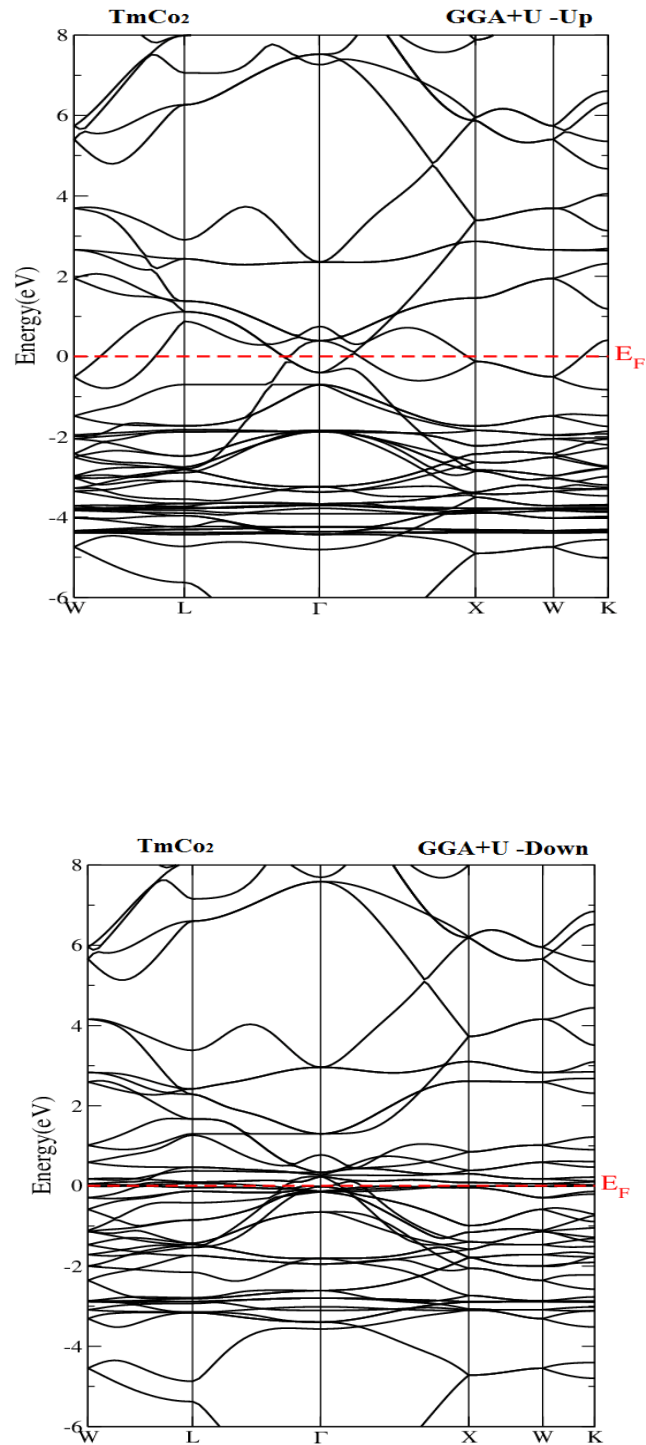


Figure III.5: Structure de bande du TmCo₂ calculée en utilisant la GGA+U pour les spin-up et les spin-down.

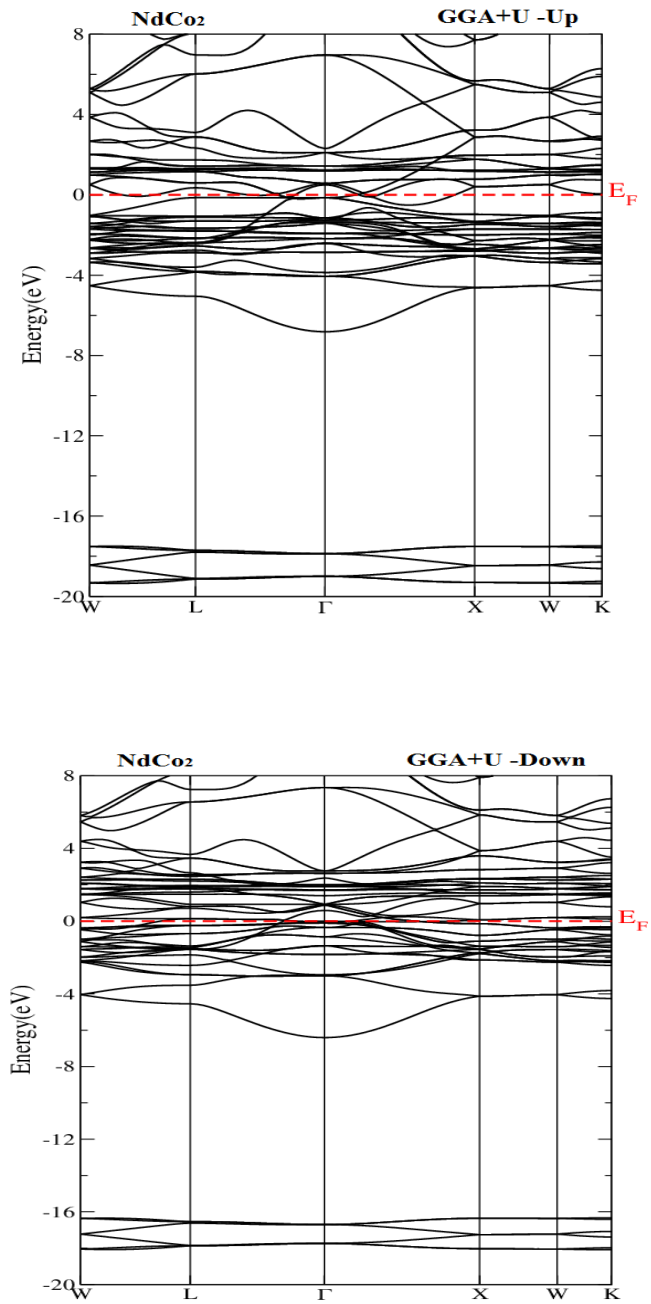


Figure III.6: Structure de bande du NdCo₂ calculée en utilisant la GGA+U pour les spin-up et les spin-down.

Les tracés des structures de bande montrent un chevauchement visible entre les bandes de valence (VB) et les bandes de conduction (CB). En d'autres termes, la bande interdite n'existe pas autour du niveau de Fermi (EF) pour les deux composés. Ces observations expliquent le comportement métallique de ces composés, c'est la principale raison de leur conductivité électrique élevée.

La distribution d'énergie des bandes de valence et de conduction est essentielle pour traiter les phénomènes électroniques des solides en général, raison pour laquelle nous avons tracé les densités d'états totales des composés (TDOS) ainsi que celles de leurs atomes constitutifs (PDOS) dans les figures III.7, III.8, III.9 et III.10, respectivement, en utilisant GGA et GGA + U. Les TDOS et PDOS obtenus confirment le caractère métallique déjà remarqué dans les structures de bandes calculées des deux composés, qui mettent en évidence leur état ferromagnétique (FM). Ce résultat s'explique par la contribution principale des états des terres rares 4f (Tm et Nd) ainsi que ceux des états 3d de l'élément Cobalt (Co). En commençant par les densités d'états calculées avec la GGA, on remarque clairement que la partie inférieure des bandes de valences du composé NdCo₂, situé entre [-18, -16] eV, est entièrement régi par les états p-Nd. Or, pour les deux composés et pour la seconde partie des bandes de valences, les états 3d des atomes de Co dominant dans les deux sens (haut et bas). En outre, nous voyons également une hybridation entre les états 4f- (Tm et Nd) et 3d-Co autour du niveau Fermi. Cependant, la région restante de la bande de conduction est entraînée par l'état 3d de tous les éléments qui constituent ces composés de manière mixte et d'intervalles différents. Pour les spectres obtenus avec la GGA + U, nous avons remarqué que les états hauts (3d et 4f) des éléments corrélés des composés TmCo₂ et NdCo₂ ont été déplacés vers la partie inférieure des bandes de conduction due à l'utilisation du paramètre d'Hubbard (U) avec l'approximation GGA. L'utilisation de ce paramètre U offre un traitement de qualité des états localisés fortement corrélés (3d et 4f) et des électrons des bandes de conduction délocalisés. De plus, nous pouvons confirmer le caractère métallique noté ci-dessus (chevauchement) par le calcul du coefficient thermique spécifique électronique (γ), en fonction de la densité des valeurs d'états EF ($N(E_F)$). γ peut être calculé comme suit:

$$\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 N(E_f) k_B^2 \quad (\text{III-5})$$

Ici, k_B est la constante de Boltzman.

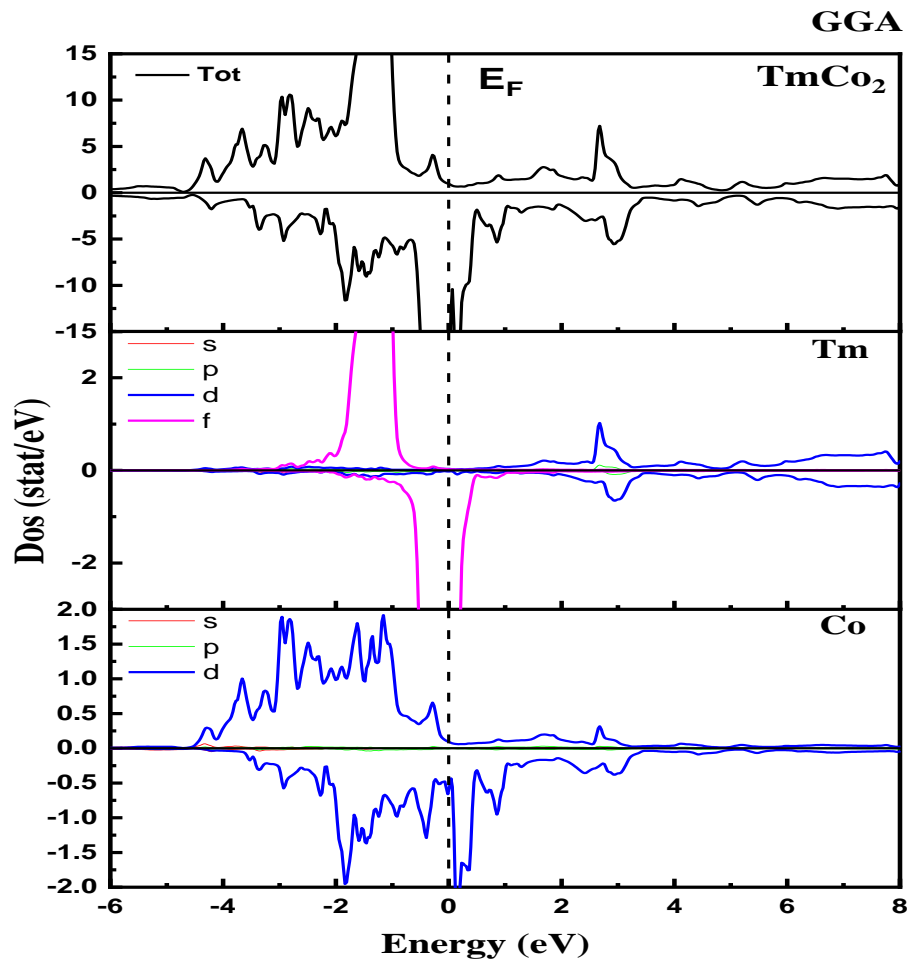


Figure III.7: Les densité d'états totales et partielles du composé TmCo_2 pour les spin-up et spin-down calculés avec l'approximation GGA.

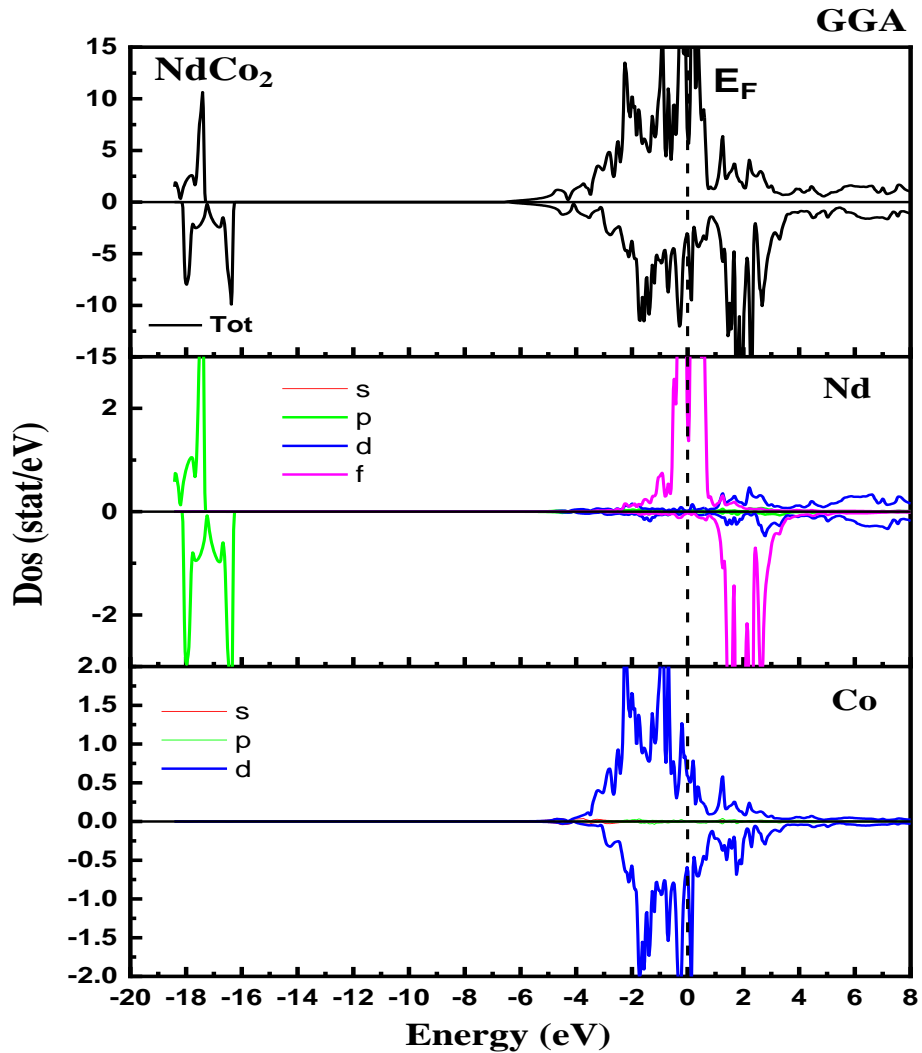


Figure III.8: Les densité d'états totales et partielles du composé NdCo_2 pour les spin-up et spin-down calculés avec l'approximation GGA.

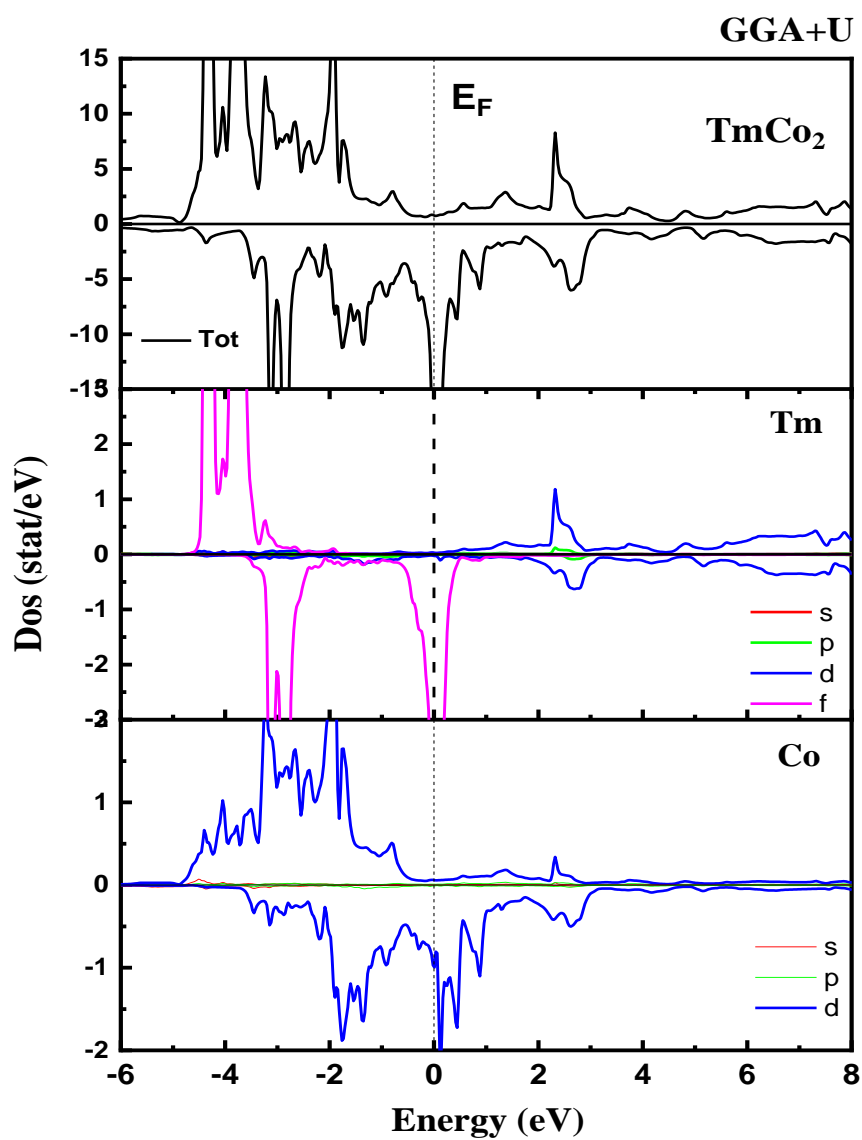


Figure III.9: Les densité d'états totales et partielles du composé TmCo_2 pour les spin-up et spin-down calculés avec l'approximation GGA+U.

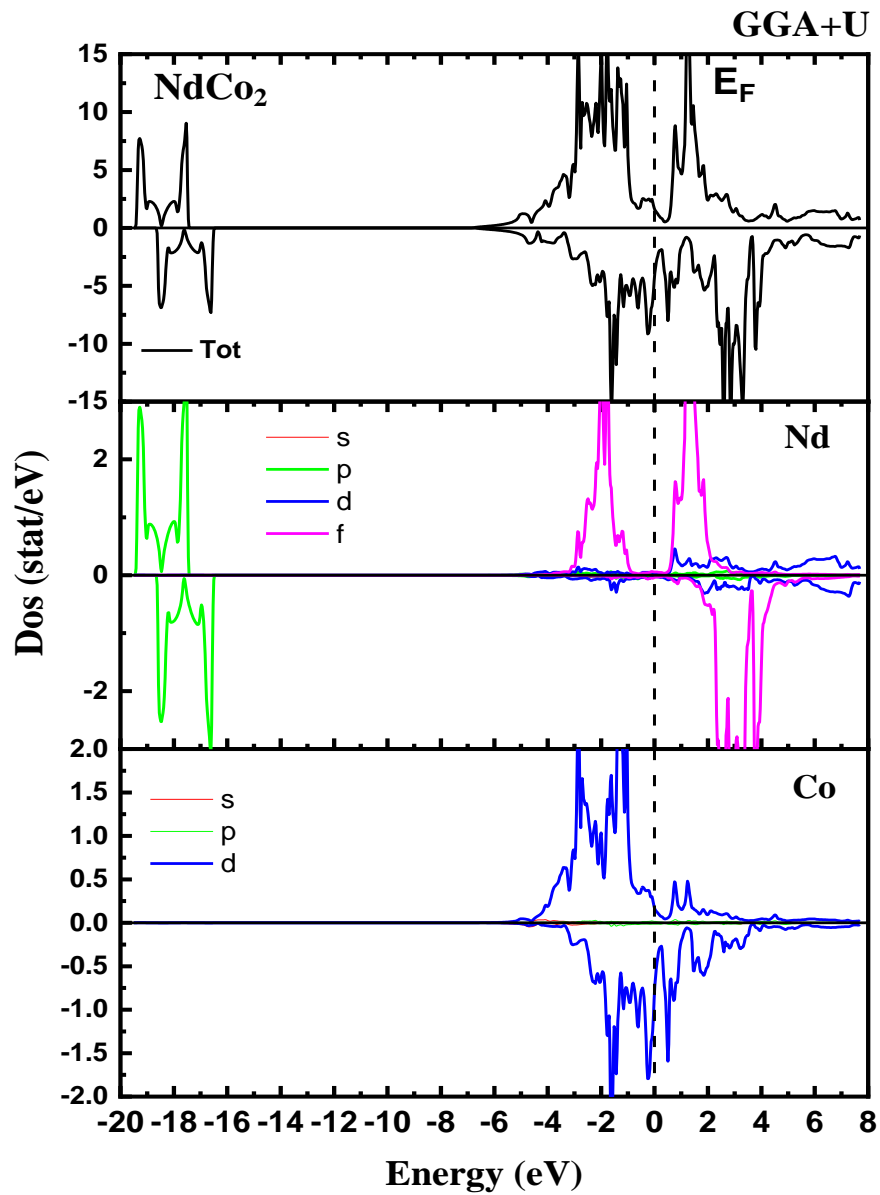


Figure III.10: Les densité d'états totales et partielles du composé NdCo_2 pour les spin-up et spin-down calculés avec l'approximation GGA+U.

Chapitre III : Résultats et Interprétations

Le tableau III.2 représente les valeurs de $N(E_F)$ et (γ) , respectivement. On voit clairement que les valeurs de $N(E_F)$ et (γ) ne sont pas égales à zéro, ce qui confirme à nouveau l'état ferromagnétique (FM) avec un caractère métallique pour les deux composés. L'étude de ces propriétés électroniques est essentielle pour faire la différence entre les types p et n en tant que porteur de charge conducteur à E_F .

Tableau III. 2: La densité des états à l'énergie de Fermi $N(E_F)$ états / cellule Ry et le coefficient de chaleur spécifique électronique γ (mJ / mole-K²) des composés TmCo₂ et NdCo₂.

	TmCo ₂ -up		TmCo ₂ -down		NdCo ₂ -up		NdCo ₂ -down	
	GGA	GGA+U	GGA	GGA+U	GGA	GGA+U	GGA	GGA+U
$N(E_F)$	0.832	0.850	23.066	26.682	5.981	1.710	3.021	5.208
γ	0.143	0.147	3.990	4.615	1.034	0.295	0.522	0.900

III.3.3 Propriétés magnétiques

Pour comprendre l'intérêt de la technologie de l'électronique de spin, il faut remonter aux propriétés magnétiques des matériaux. La structure électronique des éléments non magnétiques est généralement la même pour les électrons de spin majoritaires et minoritaires. Cependant, pour les éléments magnétiques, la structure électronique portant les électrons de spin haut est plus basse en énergie que celle des spins bas.

Dans cette partie, nous avons calculé les moments magnétiques totaux et partiels pour chaque composé étudié en utilisant les deux approximations GGA et GGA + U. Les résultats obtenus des composés TmCo₂ et NdCo₂ sont donnés dans le tableau III.3.

Tableau 3: Les moments magnétiques totaux et partiels calculés des composés

TmCo₂ et NdCo₂.

TmCo₂		M_{tot}	M_{Tm}	M_{Co}	M_{int}
	GGA	7.460	1.370	1.311	-0.528
	GGA+U	8.021	1.480	1.480	-0.859
NdCo₂		M_{tot}	M_{Nd}	M_{Co}	M_{int}
	GGA	8.266	2.900	0.527	0.354
	GGA+U	9.638	2.802	1.063	-0.221

Le moment magnétique total de la cellule primitive est décomposé en contribution des sphères atomiques et de la région interstitielle. On voit clairement que les moments magnétiques atomiques des terres rares (Tm et Nd) sont plus grands que ceux de Cobalt (Co). Par conséquent, les moments magnétiques totaux proviennent principalement des atomes Tm et

Chapitre III : Résultats et Interprétations

Nd [29,30]. L'origine des moments partiels pour chaque atome (Tm, Nd et Co) qui constitue ces composés est les états 3d et 4f. Les valeurs trouvées par l'approximation GGA + U sont supérieures à celles calculées par la GGA. Cette différence peut s'expliquer par l'application du paramètre U, c'est-à-dire la source de la corrélation électron-électron qui décale la TDOS des atomes Tm, Nd et Co. Au meilleur de nos connaissances, et sur la base d'une recherche bibliographique exhaustive, il n'y a pas de valeurs expérimentales de ces grandeurs disponibles dans la littérature.

Références

- [1] J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, and F. E. Pinkerton, *J. Appl. Phys.* 1984, 58, 2078.
- [2] S. Khmelevskiy, P. Mohn, *J. Phys.: Condens. Matter* 2000, 12, 9453.
- [3] E. Gratz, A.S. Markosyan, *J. Phys.: Condens. Matter* 2001, 13, 385.
- [4] Miao-hua Guo and Zhen-Feng Zhang, *Journal of the Chin. Adv. Mat. Soc.* 2013, 1, 81.
- [5] C.M.Bonilla, J.Herrero-Albillos, A.I.Figueroa, C.Castán-Guerrero, J.Bartolomé, I.Calvo-Almazán, D.Schmitz, E.Weschke, L.M.García and F.Bartolomé, *J. Phys.: Condens. Matter* 2014, 26, 156001.
- [6] J. Prchal, J. Šebesta, J. Valenta, M. Míek, D. Turčínková, L. Lapčák, J. Proklečka, M. Kratochvílová and V. Sechovský, *Proceedings of the 15th Czech and Slovak Conference on Magnetism, Koice, Slovakia, 2013, June 17-21.*
- [7] L.S. Dubenko, V. Golosovsky, E. Gratz, R.Z. Levidn, A.S. Markosyan, L Mirebeau, S.V. Sharygin, *J. Mag. Mat.* 1995, 150, 304.
- [8] N. V. Baranov, A. A. Yermakov, A. N. Pirogov, A. V. Proshkin, S. N. Gvasaliya, and A. Podlesnyak, *Phys. Rev. B* 2006, 73, 104445.
- [9] Yu. Kucherenko, S. L. Molodtsov, A. N. Yaresko and C. Laubschat, *Phys. Rev. B* 2004, 70, 045105.
- [10] J. Šebesta, D. Kriegner, J. Prchal, *J. Alloy. Compd.* 2019, 775, 15.
- [11] T. Kong, C. Cunningham, E. Charles, V. Taufour et al. *J. Mag. Mat.* 2014, 358, 212.
- [12] A. Murtaza, W. Zuo, J. Mi et al. *J. Phys. D: App. Phys.* (2020)

- [13] Ł.Gondek, D. Kaczorowski, B. Penc, S. Baran, A. Szytuła, A. Hoser, J. Mag. Mat. 2011, 323, 2369.
- [14] M.S.S. Brooks, L. Nordström, B. Johansson, J. Phys.: Condens. Matter 1991, 3, 2357.
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. J. Kvasnicka, (2001) “WIEN2K, an Augmented Plane Wave +Local orbitals program for calculating crystal properties” (Karlheinz Schwarz, Technische Universität, Wien, Austria, 2001), ISBN 3-9501031 1-2
- [16] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 1964, 136, 864.
- [17] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 1965, 140, A1133.
- [18] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, Comput. Phys. Commun. 1990, 59, 399.
- [19] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Comput. Phys. Commun. 2002, 147, 71.
- [20] D. C. Langreth, J. P. Perdew, Phys. Rev. B 1980, 21, 5469.
- [21] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 1990, 77, 3865.
- [22] J. P. Perdew, S. Burke, Y. Wang, Phys. Rev. B 1996, 54, 16533.
- [23] SL Dudarev, GA Botton, SY Savrasov, CJ Humphreys et AP Sutton, Phys. Rev. B 1998, 57, 1505.
- [24] J. Hubbard, Proc. R. Soc. (London) 1963, 276 A , 238.
- [25] V. I. Anisimov, J. Zaane, O. K. Andersen, Phys. Rev. B 1991, 44, 943.

- [26] M. Topsakal , R.M. Wentzcovitch, Comput. Mat. Sci.2014, 95, 263.
- [27] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 1976, 13, 5188.
- [28] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 1944, 30, 244.
- [29] A. Bentouaf, T.Benmedjahed, R.Mebout, B.Aissa, Solid State Comm. 2019, 296, 42.
- [30] A. Bentouaf, R.Mebout, H. Rached, S. Amari, A.H. Reshak, B.Aissa, J. Alloy. Compd.2016, 689, 885.

Conclusion

Après avoir établi tout un chapitre pour les résultats obtenus, on va souligner l'intérêt et l'originalité de notre travail par cette conclusion. Pour cela, on va citer les différents points qu'on a traités avec les déductions correspondantes montrant ainsi l'intérêt et la nouveauté.

Les calculs ont été effectués dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) et en utilisant la méthode des ondes planes augmentées avec un potentiel total (FP-LAPW). Pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation on a utilisé deux approximations ; l'approximation du gradient généralisée (GGA) et l'approximation du gradient généralisée (GGA+U).

Nous avons, tout d'abord, calculé les propriétés structurales des composés TmCo₂ et NdCo₂. Nous avons pu ainsi déterminer les paramètres du réseau d'équilibre, le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') en utilisant l'approximation du gradient généralisée (GGA) et l'approximation du gradient généralisée (GGA+U). Les paramètres de réseaux calculés sont en bon accord avec les calculs théoriques et expérimentaux qui existent. On constate que les résultats trouvés en utilisant les deux approches sont très proches.

Du fait de l'intérêt technologique des structures métalliques, nous avons étudié les propriétés électroniques et magnétiques des composés TmCo₂ et NdCo₂ dans la structure cubique et examiner l'influence du paramètre Hubbard (U) sur ces propriétés. Nous avons constaté que nos deux composés sont ferromagnétiques métalliques, avec un moment magnétique total bien déterminé.

Le calcul de la structure de bande a montré que nos deux composés présentent une nature de métallicité pour la polarisation spin-haut, tandis que pour la polarisation spin-bas, les bandes de valence et de conduction se chevauche considérablement et il n'y a aucune bande interdite (gap) au niveau de Fermi. Ce résultat confirme la métallicité de ces deux matériaux dans cet état. L'analyse détaillée des densités d'états partielles (PDOS) des

Conclusion

différentes orbitales atomiques des atomes Tm, Nd et Co, nous a permis de confirmer définitivement l'affirmation selon laquelle que l'origine du magnétisme dans ces matériaux est due aux états $4f$ du Tm et $4f$ du Nd et $3d$ du Co dans ces matériaux. Ces résultats ont été comparés avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature. De plus, l'étude de l'effet de la corrélation en ajoutant le paramètre Hubbard (U) à l'approximation GGA a démontré une augmentation significative des moments magnétiques, dû au déplacement des énergies PDOS de chaque atome dû à la corrélation électronique (c'est-à-dire électron induit par U). Le schéma GGA + U nécessite une forte interaction (forte valeur du paramètre U) pour fournir des résultats en bon accord avec l'expérimental, comme les moments magnétiques, pour les états fortement corrélés. Enfin, ces composés sont purement métalliques avec une bonne conductivité électronique, ce qui les rend des candidats potentiels souhaités pour de nombreuses applications, en particulier pour le stockage de l'hydrogène.