

50
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE GUELMA

Faculté des mathématiques et de l'informatique et des sciences de la matière
Département des sciences de la matière



Mémoire de Fin d'Etudes
Deuxième Année Master

Spécialité : Physique de la matière condensée

Présenté par :

Chelhi Aicha

Structures et propriétés électroniques et magnétiques des
supraconducteurs à base de FeAs

Sous la Direction de :

Dr. ZANAT KAMEL

Juin 2016

Remerciements

Au mon dieu clément et miséricordieux, le plus grand merci lui revient de nous avoir guidé vers le droit chemin, de nous avoir aidé au long de nos études.

Je tiens à exprimer, mes respectueux remerciements à mon promoteur Mr. Zanat Kamal. Qui m'a inspiré le sujet de ce mémoire, orienté et conseillé tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier très sincèrement les membres de département de science de la matière de l'université 8 mai 1945 de Guelma.

Dédicace

A mes chers parents, le symbole de tendresse,

de courage et d'affection

A mon marié Mohamed

A mes sœurs et mes frères

A tous les enseignements de physique

A tous mes amis et mes collègues

A tous personne m'encourager de près ou de loin

Chelhi -Aicha

Résumé :

Les propriétés structurales, magnétiques et électroniques des composés « CuFeAs » et « CuFeSb » ont été étudiées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW). Une attention spéciale est accordée à l'influence du critère de Stoner dans la stabilité de l'ordre FM qu'est un résultat de la compétition entre l'énergie cinétique des électrons (largeur de bande) et l'interaction coulombienne électron-électron. Aussi, le rôle essentiel des orbitales t_{2g} du Fe qui sont l'origine du magnétisme dans les deux composés. Les résultats obtenus pour les propriétés électroniques (la densité d'état), montre aussi que l'ordre FM est l'ordre magnétique la plus stable pour les deux blocs de base « FeAs » et « FeSb ».

Abstract:

Structural, Electronic and magnetic of CuFeAs and CuFeSb are studied based on DFT. We have used the FP-LAPW method. A special attention is given to the influence of Stoner criterion on the stability of the FM order which is a result of the competition between the kinetic energy of electrons (band width) and electron-electron coulombian interaction. Also, the essential role of t_{2g} Fe orbital which are the origin of magnetism in the two compounds. The obtained results of electronic properties show that the FM order is the stable one for the main blocs FeAs and FeSb.

المخلص

في هذا العمل تطرقنا إلى دراسة الخصائص المغناطيسية و البنيوية البلورية و كذلك الالكترونية للمركبين. الدراسة تمت باستخدام نظرية الكثافة الإلكترونية و كذلك طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً. ولقد أعطينا اهتماماً خاصاً لمعيار ستونر في تحقيق استقرار الحالة الفيرومغناطيسية كنتيجة للمنافسة بين الطاقة الحركية للإلكترون والتفاعل الكولومبي إلكترون-إلكترون. كذلك الدور الأساسي للمدار ثلاثي الانحطاط لآذرة الحديد الذي يعتبر مصدر المغناطيسية بالنسبة للمركبين. النتائج التي تم الحصول عليها من الخصائص الإلكترونية (كثافة الحالات) تبين أن الحالة الفيرومغناطيسية هي كذلك الحالة المستقرة بالنسبة للطبقتين الرقيقتين.

Liste des principales abréviations

AFM	Antiferromagnétique
FM	Ferromagnétique
PM	Paramagnétique
nm	nom magnétique
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)
GGA	Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)
DOS	Densité d'états électroniques
LAPW	ondes planes augmentées linéarisées
MTA	Approximation muffin-tin (Muffin Tin Approximation)
GGA-PBEsol	L'approximation du Gradient Généralisé paramétrés par Perdew-Burke-Ernzerhof amélioré pour les solides.

Table des matières

Résumé	
Liste des principales abréviations	
Table des matières	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction général.....	1
Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité	
I.1. Introduction.....	4
I.2. Equation de Schrödinger.....	4
I.3. L'approximation de Born- Oppenheimer.....	5
I.4. Méthode de Hartree et de Hartree-Fock.....	5
I.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	7
I.5.1. Modèle de Tomas-Fermi.....	7
I.5.2. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	8
I.5.3. Les équations de Kohn-Sham.....	9
I.5.4. Procédure de résolution des équations de Kohn- Sham.....	10
I.5.5. Les effets d'échange et de corrélation électronique.....	11
I.5.5.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	12
I.5.5.2. Approximation de la densité de spin locale (LSDA).....	12
I.5.5.3. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	13
Référence.....	14

Chapitre II : Méthode de calcul

II.1. Introduction.....	15
II.2. Théorème de Bloch.....	16
II.2.1 Conditions aux limites de Born-Von Karman.....	16
II.3. Approximation muffin-tin.....	18
II.4. La méthode des ondes planes.....	19
II.5. La méthode APW.....	20
II.6. La méthode LAPW.....	21
II.7. Principaux choix d'implémentation dans la DFT.....	22
Référence.....	25

Chapitre III : Magnétisme et l'interaction d'échange

III.1. Introduction.....	26
III.2. Les principaux types de comportements magnétiques.....	26
III.2.1. Diamagnétisme.....	26
III.2.2. Paramagnétisme.....	27
III.2.3. Antiferromagnétisme.....	28
III.2.4. Ferromagnétisme.....	29
III.2.5. Ferrimagnétisme.....	29
III.3. L'interaction d'échange.....	31
III.4. Règles de Hund.....	34
III.5. Modèle de Heisenberg.....	34
III.6. Modèle de Hubbard.....	35
III.7. Modèle de Stoner.....	37

Référence.....39

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Introduction.....40

IV.2. Structure cristalline et électroniques.....40

IV.3. Détail de calculs.....42

 IV.3.1. Test de convergence du nombre de points k.....42

 IV.3.2. Test de convergence du paramètre Rkmax.....43

IV.4. Propriétés structurales.....43

IV.5. Propriétés électroniques et magnétiques46

IV.6. Etude de bloc de base FeAs et FeSb..... 53

 IV.6.1. Propriétés structurales..... 53

 IV.6.2. Propriétés électroniques 58

Référence 57

Conclusion générale 58

Liste des figures

Figure I.1. Le cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	11
Figure II.1. La géométrie Muffin-Tin du potentiel de calcul.....	18
Figure II.2. visualisation schématique des principaux choix d'implémentation	24
Figure III.1. Le diamagnétisme	27
Figure III.2. Le paramagnétisme	28
Figure III.3. L'antiferromagnétisme	29
Figure III.4. Le ferromagnétisme	30
Figure III.5. Ferrimagnétisme	30
Figure III.6. Représentation du modèle de Hubbard et de ses paramètres.....	36
Figure III.7. Densité d'états pour les électrons de spins \uparrow et \downarrow	38
Figure IV.1 : Structure cristalline du (a) CuFeAs (b) CuFeSb.....	41
Figure IV.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k	43
Figure IV.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points R_{kmax}	44
Figure IV.4 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume	45
Figure IV.5 : Courbes de densités d'états totales de l'ordre paramagnétique	48
Figure IV.6 : illustrations schématiques des niveaux d'énergies	49
Figure IV.7. Niveaux d'énergie des orbitales	50
Figure IV.8 Courbes de densités d'états partielles des états "d" du Fe	51
Figure IV.9. Courbes de densités d'états t_{2g} et e_g de l'ordre ferromagnétique du Fe	52
Figure IV.10 La distribution angulaire de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ ou d_{xy}	53
Figure IV.11 : Structure cristalline du (a) FeAs et (b) FeSb	54

Figure IV.12. Courbes de densités d'états totales de l'ordre paramagnétique	55
Figure IV.13. Courbes de densités d'états t_{2g} et e_g de l'ordre ferromagnétique du Fe	55
Figure IV.14. La densité d'états de As (Sb) suivant le nombre quantique « l »	56

Liste des tableaux

Tableau IV.1. Paramètres cristallographiques des composés considérés	41
Tableau IV.2. Les paramètres de maille et les positions atomiques	46
Tableau IV.3. L'énergie totale avant et après la relaxation des positions atomiques	47
Tableau IV.4. L'énergie totale, le moment magnétique de spin du Fe	54

Introduction générale

Introduction :

Quel que soit sa spécialité, l'ingénieur ne peut ni concevoir ni construire de nouveaux objets sans tenir compte des propriétés des matériaux qui limitent les performances des machines et des équipements. Les propriétés des matériaux sont définies par la nature des liaisons chimiques, l'arrangement atomique et la microstructure.

L'étude des relations entre l'organisation à l'échelle atomique, la microstructure et les propriétés des matériaux, constitue le domaine de la science des matériaux dépendant également de leur disponibilité, de leur coût et de leurs méthodes de synthèse et de fabrication. L'emploi des matériaux est aussi conditionné par les méthodes de transformation, leur facilité de mise en forme et leur compatibilité avec l'environnement [1].

Le magnétisme est le domaine de la physique où on étudie les propriétés magnétiques dues aux moments magnétiques des particules qui constituent la matière. Les effets magnétiques jouent un rôle primordial dans les propriétés observées. Il est donc important d'étudier les interactions entre les moments des atomes dans l'état cristallin qui détermine les propriétés principales du cristal.

Pour voir les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes dites ab-initio, basées sur la théorie quantique fondamentale, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [2], et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) [2], le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [3], repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

Ils existent plusieurs méthodes théoriques qui peuvent être utilisées pour calculer les propriétés électroniques, Parmi ces méthodes qui ont été développées pour ce but, on cite la méthode des ondes planes augmentées (APW), la méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW), la méthode du pseudo potentiel (PP) [4]...

Parmi les méthodes ab-initio, la méthode FP-LAPW est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la propriété électronique des solides dans le cadre de la DFT.

Dans notre travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composées « CuFeSb » et « CuFeAs » et aussi de ces blocs de base « FeSb » et « FeAs », les calculs ont été réalisés en utilisant le code Wien2k, qui est une implémentation de la méthode FP-LAPW dans le cadre de la DFT.

Ce mémoire contient quatre chapitres ; le premier chapitre présente la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) ; l'historique de la (DFT), l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le chapitre deux contient les méthodes de calcul, la méthode des ondes planes augmentées (APW), la méthode des ondes planes linéairement (LAPW). Le troisième chapitre présente les principaux types de comportement magnétiques, et aussi présente les interactions d'échange des atomes dans les solides. Dans le dernier chapitre les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations sont exposés et finalement, on terminera par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Référence

- [1] Maurice Gerl, Jean. Paul Issi. Physique des matériaux. PUR 1997.
- [2] R. G. Parr W. Yang, Density-Functional Theory of atoms and molecules (Oxford science publication, 1989.
- [3] P. Hohenberg and W Kohn, Pys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [4] David j. Singh, plane waves, pseudopotentials and the LAPW Method, Kluwer Academic publishers, Boston/ Dordrecht/ London.

Chapitre 1 :

Théorie de la fonctionnelle de la densité

Dans ce premier chapitre nous allons présenter la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I.1. Introduction

Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps, ceci rend le système à un problème de résoudre un système d'équations à plusieurs particules fortement interagissant. La résolution de ce problème est extrêmement difficile, et comme la déclaré Dirac (en 1930) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises [1]. Comme le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui constituent un outil puissant pour prédire les propriétés électroniques, structurales, magnétique et optiques, et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et les ions qui constituent le système. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger.

I.2. Equation de Schrödinger:

Un corps cristallin est un ensemble de noyaux et des électrons en interaction. En 1926, le physicien autrichien Schrödinger a proposé une équation qui décrit toutes ces interactions, et qui est donnée par [2]:

$$H\Psi(\vec{R}, \vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{R}, \vec{r}, t)}{\partial t} \quad (1)$$

Où H est l'opérateur Hamiltonien de ce système. $\Psi(\vec{R}, \vec{r}, t)$ est la fonction d'onde de toutes les coordonnées des noyaux, des électrons et du temps, respectivement. On remarque que la coordonnée de spin n'a pas été introduite.

Dans le cas d'états stationnaire, l'équation de Schrödinger est indépendante du temps et se simplifie selon :

$$H\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (2)$$

où E représente l'énergie totale du système. Pour un système ayant N noyaux et n électrons.

L'Hamiltonien s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_k^N \nabla_k^2 + \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_{k \neq l}^N \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad (3)$$

tel que :

m : est la masse de l'électron.

r_{ij} : est la distance entre l'électron i et l'électron j .

M : est la masse du noyau.

R_{kl} : est la distance entre les centres des noyaux k et l

$Z_k Z_l$: les nombres atomiques des noyaux k et l

D'une façon implicite, H s'écrit :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{Ne} \quad (4)$$

où :

T_e : est l'énergie cinétique des électrons.

T_N : est l'énergie cinétique des noyaux.

V_{ee} : est l'énergie d'interaction électron-électron.

V_{Ne} : est l'énergie d'interaction noyau-électron.

V_{NN} : est l'énergie d'interaction noyau-noyau.

Il est évident qu'on ne peut pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela revient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité de faire, car la mécanique quantique ne dispose aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, on doit faire des approximations.

I.3. L'approximation de Born- Oppenheimer :

L'approche de Born-Oppenheimer est fondée sur le fait que les électrons dont la masse est beaucoup plus faible que celles des noyaux déplacent plus rapidement que ces dernières [3]. En d'autres termes, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux, leur comportement n'est pas pratiquement modifié par le faible déplacement. Donc, nous pouvons éliminer le terme T_N , et nous considérons que V_{NN} est constante. Ce qui permet de mettre :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{Ne} \quad (5)$$

alors:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^n \sum_k^N \frac{e^2 Z_k}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} \quad (6)$$

On a donc réduit la complexité du problème. Mais la solution de cette 'équation reste toujours difficile. Il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

I.4. Méthode de Hartree et de Hartree-Fock

Pour contourner la complexité du problème polyélectronique et de se rapprocher du problème à un électron des atomes hydrogénéoides, on fait appel à l'approximation mono-électronique qui consiste à considérer chaque électron comme étant indépendant mais

subissant un potentiel effectif, V_{eff} qui doit tenir compte de toutes les interactions électronique [4].

Dans l'approche de Hartree, l'Hamiltonien du système peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens chacun d'écrit le comportement d'un seul électron :

$$H = \sum_i H_i \quad (7)$$

avec :

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}_i) \quad (8)$$

Le potentiel V_{eff} est donné par la somme de l'interaction électrons-noyaux V_{e-n} et d'un potentiel V_{e-e} , dit de Hartree (ou champ moyen), qui doit tenir compte les interactions électron-électron.

$$V_{e-n} = - \sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (9)$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (10)$$

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger. On trouve :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \Psi(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \Psi(\vec{r}_i) \quad (11)$$

Si nous décrivions les électrons restants par une distribution continue de charges négatives de densité de charge ρ , l'énergie potentielle de l'électron qui nous intéresse dans leur champ serait :

$$V_{e-e}(r) = -e \int dr' \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} \quad (12)$$

De plus, si nous persistions dans notre représentation d'électrons indépendants, la contribution d'un électron d'un niveau Ψ_i à la densité de charge serait égale à :

$$\rho_i(r) = -e |\Psi_i(r)|^2 \quad (13)$$

La densité de charge électronique totale serait alors :

$$\rho(r) = -e \sum_i |\Psi_i(r)|^2 \quad (14)$$

où la somme s'étend sur tous les niveaux à un électron occupés dans le système.

Donc l'équation de Schrödinger à un électron s'écrit:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(r) + V_{e-n}(r) \Psi_i(r) + \left[e^2 \sum_j \int dr' |\Psi_j(r')|^2 \frac{1}{|r-r'|} \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (15)$$

La fonction d'onde du système est écrite sous la forme d'un produit de ses fonctions monoélectronique $\Psi(\vec{r}_i)$, et l'énergie de ce système égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (16)$$

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_n \quad (17)$$

L'équation (16) est une solution de l'équation (15) mais ne respecte pas le principe de Pauli. L'approximation de Hartree-Fock a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger, et la différence entre l'énergie du système multiélectronique réel et l'énergie obtenue dans l'approximation de Hartree comme étant celle représentant le reste des interactions électroniques. L'une de ces interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'échange.

L'échange est d'origine purement quantique. C'est cet effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à d'écrire le système à N corps d'électrons (fermion) par l'égalité :

$$\Psi(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2, \vec{r}_3 s_3, \dots, \vec{r}_N s_N) = -\Psi(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_3 s_3, \vec{r}_2 s_2, \dots, \vec{r}_N s_N) \quad (18)$$

Ψ doit être antisymétrique. Donc, elle s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater de fonctions d'ondes à un électron [5].

$$\Psi(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_a s_a, \vec{r}_b s_b, \dots, \vec{r}_N s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1 s_1) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N s_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1 s_1) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N s_N) \end{pmatrix} \quad (19)$$

I.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) est une reformulation du problème quantique à n corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. L'approche de la DFT exprime les propriétés de l'état fondamental en terme de densité électronique. La méthode évite ainsi d'avoir à calculer la fonction d'onde à l'état fondamental, la simplicité de la DFT provient du fait que, contrairement aux méthodes de Hartree-Fock, qui utilisent une fonction d'onde multi-électronique dépendant de 3N variables, mais la densité n'est fonction que de trois variable seulement. Thomas et Fermi sont les premiers à avoir proposé une théorie qui va dans ce sens, mais elle s'est avérée défailante sur de nombreux points. Plus tard, Hohenberg, Kohn et Sham ont repris cette idée et proposé une théorie plus élaborée qui permet de mieux tenir compte de l'énergie cinétique et de l'énergie d'échange et de corrélation.

I.5.1. Modèle de Tomas-Fermi :

L'idée originale de la théorie de la fonctionnelle de la densité était dans les travaux de Thomas-Fermi qui sont les premiers à avoir proposé que au lieu de travailler avec une

fonction d'onde à plusieurs électrons, on peut exprimer l'énergie de l'état fondamental en terme de la densité électronique $\rho(r)$.

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation, et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme, d'où la densité d'énergie cinétique au point r est proportionnelle à $\rho^{5/3}(r)$. Alors on obtient la fonctionnelle suivante qui est un regroupement de l'énergie cinétique, l'énergie d'interactions noyau-électron et électron-électron [6] :

$$E_V[\rho] = \frac{(3^{5/3}\pi^{4/3}\hbar^2)}{10m} \int dr \rho^{5/3}(r) + \int dr V(r) \rho(r) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (20)$$

Le minimum de E_V pour dès $\rho(r)$ satisfaisant la condition $\int dr \rho(r) = N$ est obtenu en résolvant l'équation : $\delta\{E_V[\rho] - \mu \int dr \rho(r)\} = 0$ où μ est une multiplicateur de Lagrange.

On trouve l'équation suivante :

$$\frac{5}{3} \frac{(3^{5/3}\pi^{4/3}\hbar^2)}{10m} \rho^{2/3}(r) + V(r) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} - \mu = 0 \quad (21)$$

Le troisième terme est le potentiel de Hartree $V_H(r)$ et $\rho(r) = \frac{\epsilon_0}{e^2} \nabla^2 V_H(r)$ d'où on obtient :

$$\epsilon_0 \nabla^2 V_H(r) = -\frac{e^2}{3\pi^2} \left[\frac{2m}{\hbar^2} \right]^{2/3} [\mu - V(r) - V_H(r)]^{3/2} \quad (22)$$

C'est l'équation de Thomas-Fermi, qui est une équation différentielle pour $V_H(r)$.

La méthode de Thomas-Fermi reste relativement imprécise pour la plus part des applications, car elle ne constitue pas une bonne approximation pour l'énergie cinétique et elle manque encore l'énergie d'échange. Cette méthode a été remplacée par une méthode exacte: celle de Hohenberg, Kohn et Sham [7].

1.5.2. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Théorème 1: L'énergie totale de l'état fondamental d'un système à électrons interagissants dans un potentiel extérieur $V(r)$, est une fonctionnelle (inconnue) unique de la densité électronique.

$$E_V[\rho] = F[\rho] + \int dr V(r) \rho(r) \quad (23)$$

Où $F[\rho]$ est une fonctionnelle universelle de ρ (c'est-à-dire indépendante de V) et ρ est la densité.

Théorème 2: La densité qui minimise l'énergie totale de tout système à plusieurs particules est celle de l'état fondamental ρ_0 .

$$E_V[\rho_0] = \min E_V[\rho] \quad (24)$$

Ces deux théorèmes établissent la validité de la méthode des fonctionnelles de densité en démontrant l'existence (théorème 1) et la propriété variationnelle (théorème 2) de la fonctionnelle énergie.

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn ont donc juste permis de voir le problème sous un autre angle, mais ne donnent pas de méthode explicite de résolution. L'approche de Kohn-Sham va reprendre ces idées et reformuler la théorie sous une forme permettant d'envisager certaines approximations [8].

I.5.3 Les équations de Kohn-Sham :

L'approche proposée par Kohn et Sham est constituée de deux approximations permettant de transformer les théorèmes de Hohenberg-Kohn en une théorie exploitable d'un point de vue pratique :

Première approximation : transformation du système réel interactif en un système fictif non interactif, la corrélation entre les électrons.

Dans ce cas la densité est obtenue en minimisant la fonctionnelle:

$$E_{V_{eff}}[\rho] = T_0[\rho] + \int dr V_{eff}(r)\rho(r) \quad (25)$$

ou $T_0[\rho]$ est l'énergie cinétique des électrons sans interaction et $V_{eff}(r)$ est le potentiel effectif de Kohn-Sham. Comme ce sont des électrons indépendants, nous pouvons simplement résoudre l'équation de Schrödinger à une particule [6]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{eff}(r) \right] \Psi_\lambda(r) = \varepsilon_\lambda \Psi_\lambda(r) \quad (26)$$

Et calculer la densité comme (le facteur 2 vient du spin) :

$$\rho(r) = 2 \sum_\lambda |\Psi_\lambda(r)|^2 \quad (27)$$

La densité ρ minimise la fonctionnelle (25), ce qui implique :

$$\frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho(r)} + V_{eff}(r) - \mu_{eff} = 0 \quad (28)$$

Nous réécrivons maintenant la fonctionnelle d'énergie des électrons en interaction comme :

$$\begin{aligned} E_V[\rho] &= T_0[\rho] + \int dr V(r)\rho(r) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[\rho] \\ &= T_0[\rho] + \int dr \left[V(r) + \frac{1}{2}V_H[\rho(r)] \right] \rho(r) + E_{xc}[\rho] \end{aligned} \quad (29)$$

En (29), nous avons simplement extrait de $F[\rho]$ le terme $T_0[\rho]$ ainsi que l'énergie coulombienne classique. La fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ est appelée "énergie d'échange-corrélation". Ce terme contient toutes les différences entre le système fictif non interactif et le système réel interactif.

avec

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] - V_H[\rho(r)]) \quad (30)$$

La densité ρ minimise aussi la fonctionnelle (29), ce qui implique :

$$\frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho(r)} + V(r) + V_H[\rho(r)] - \frac{E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} - \mu = 0 \quad (31)$$

En éliminant le terme $\frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho(r)}$ entre les équations (28) et (31), nous trouvons [7] :

$$V_{eff}(r) = V(r) + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)], \quad V_{xc}[\rho(r)] = \frac{E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (32)$$

Les équations (26), (27) et (32) sont les équations de Kohn-Sham. Elles doivent être résolues de façon auto-cohérente car le potentiel V_{eff} qui permet de calculer la densité dépend lui-même de la densité. Avec ces équations, le problème consistant à déterminer la densité (et l'énergie) dans l'état fondamental pour un système de N -particules est remplacé par un ensemble équivalent d'équations auto-cohérentes à une particule.

Deuxième approximation : formulation de l'énergie cinétique en utilisant une approche orbitale.

$$T_0[\rho] = 2 \sum_{\lambda} \langle \Psi_{\lambda} | -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} | \Psi_{\lambda} \rangle \quad (33)$$

Où $|\Psi_{\lambda}\rangle$ sont les spin-orbitales.

En utilisant (26), (27) et (32) nous pouvons réécrire :

$$\begin{aligned} T_0[\rho] &= 2 \sum_{\lambda} \langle \Psi_{\lambda} | -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{eff} | \Psi_{\lambda} \rangle - 2 \sum_{\lambda} \langle \Psi_{\lambda} | V_{eff} | \Psi_{\lambda} \rangle \\ &= 2 \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} - \int dr [V(r) + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)]] \rho(r) \end{aligned} \quad (34)$$

Ainsi, l'énergie de l'état fondamentale devient d'après (29) [7] :

$$E_V[\rho] = 2 \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} - \int dr \left[\frac{1}{2} V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \right] \rho(r) + E_{xc}[\rho(r)] \quad (35)$$

I.5.4. Procédure de résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de Kohn-Sham doit être résolue d'une façon itérative dans une procédure de cycle auto-cohérent.

Les orbitales de Kohn-Sham peuvent être écrites sous la forme [6] :

$$\Psi_\lambda = \sum C_{\alpha\lambda} \Psi_\alpha(r) \quad (36)$$

Les $\Psi_\alpha(r)$ se sont les fonctions de bases et $C_{\alpha\lambda}$ sont les coefficients de développement.

Le cycle autocohérent : on commence par construire une densité de charge de départ, trouver le potentiel, résoudre les équations de Kohn-Sham, mixer la charge obtenue et la charge de départ pour construire une nouvelle charge du départ. Le cycle du calcul se répète jusqu'à la vérification d'un certain critère de convergence.

I.5.5. Les effets d'échange et de corrélation électronique :

Les effets résultant des interactions entre les électrons sont répertoriés selon deux catégories : l'échange et la corrélation.

L'effet d'**échange** résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde 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. Ce terme est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte de façon exacte dans la théorie Hartree-Fock en conséquence de l'antisymétrie du déterminant de Slater.

Les effets de **corrélation** désignent les mouvements électroniques résultant de la répulsion interélectronique coulombienne en $1/|r - r'|$. Elle correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange cette contribution est due à la charge de l'électron et indépendante de la nature du spin.

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

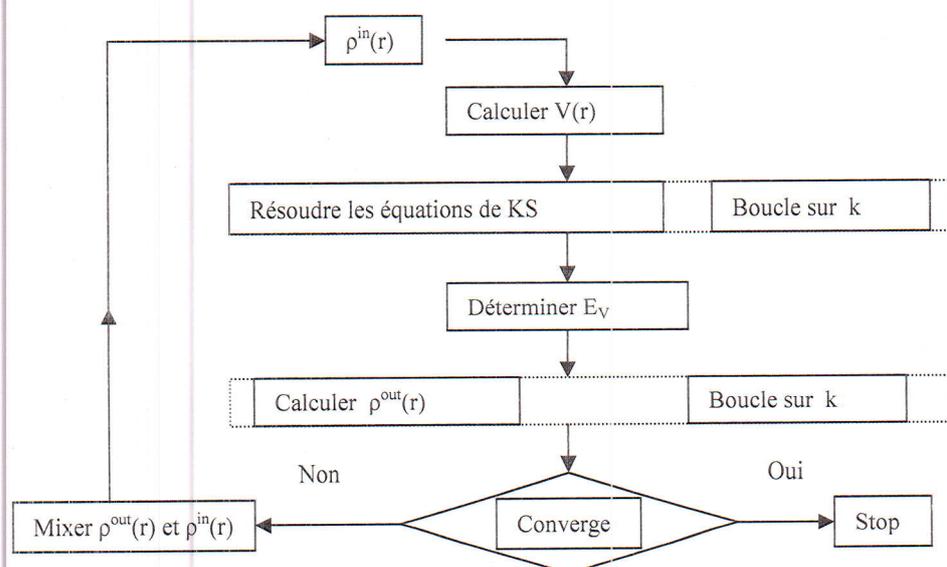


Figure 1 : Le cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité [9].

I.5.5.1. Approximation de la densité locale (LDA) :

Dans cette approximation les formules utilisées pour évaluer l'énergie d'échange-corrélation ce sont des formules d'un gaz d'électron homogène.

Connaissant la fonction $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ qui donne l'énergie d'échange-corrélation par particule pour le gaz homogène de densité $\rho(r)$, nous définissons [7]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int dr \varepsilon_{xc}(\rho(r))\rho(r) \quad (37)$$

$$V_{xc}^{LDA}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \frac{d}{d\rho(r)} [\rho(r)\varepsilon_{xc}(\rho(r))] \quad (38)$$

d'où :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(r)) = -\frac{3^{4/3}}{16\pi^{4/3}} \frac{e^2}{\varepsilon_0} \rho^{1/3} \equiv -\alpha \rho^{1/3} \quad (39)$$

de sorte que

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = -\alpha \int dr \rho^{4/3}(r) \quad \text{et} \quad V_{xc}^{LDA}[\rho] = -\frac{4}{3} \alpha \rho^{1/3}(r) \quad (40)$$

I.5.5.2 Approximation de la densité de spin locale (LSDA) :

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'approximation de la LSDA. Donc nous n'avons pas considéré la possibilité que $\rho_{\uparrow}(r) \neq \rho_{\downarrow}(r)$, ce qui apparaît notamment en présence d'un champ magnétique H . Dans ce cas l'équation de Schrödinger à une particule (26) est remplacée par les deux équations ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) [7] :

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \mu_B H + V_{eff,\sigma}(r) \right] \Psi_{\lambda\sigma}(r) = \varepsilon_{\lambda\sigma} \Psi_{\lambda\sigma}(r) \quad (41)$$

L'équation (27) devient :

$$\rho_{\sigma}(r) = 2 \sum_{\lambda\sigma < \varepsilon_F} |\Psi_{\lambda\sigma}(r)|^2 \quad (42)$$

Et le potentiel effectif (32) devient :

$$V_{eff,\sigma}(r) = V(r) + V_H[\rho(r)] + V_{xc,\sigma}[\rho(r)] \quad (43)$$

Où $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$. Comme dans l'approximation LDA, nous écrivons le potentiel d'échange-corrélation comme:

$$V_{xc,\sigma}^{LDA}[\rho_{\sigma}(r)] = \frac{d}{d\rho(r)} [\rho_{\sigma}(r)\varepsilon_{xc}(\rho_{\sigma}(r))] \quad (44)$$

Nous avons maintenant des équations auto-cohérentes couplées à résoudre, car l'équation (41) pour $\sigma = \uparrow$ dépend de ρ_{\uparrow} à travers $V_{eff,\uparrow}(r)$ et réciproquement.

Nous donnons encore, à titre indicatif, une paramétrisation de $V_{xc,\sigma}^{LSDA}[\rho_{\sigma}(r)]$ basée sur des calculs numériques [6]:

$$V_{xc,\sigma}^{LDA}[\rho_\sigma(r)] = -\frac{1.222R_y}{r_s} \left[\beta(r_s) \pm \frac{1}{31 \pm 0.29\vartheta} \delta(r_s)\vartheta \right] \quad (45)$$

Où r_s caractérise la densité totale au point r selon $\frac{4}{3}\pi(r_s a_0)^3 = 1/\rho(r)$, $\vartheta = [\rho_\uparrow(r) - \rho_\downarrow(r)] / \rho(r)$ décrit la polarisation de spin et le signe + (-) s'applique pour Les fonctions β et δ sont :

$$\beta(r_s) = 1 + 0.0545r_s \ln \left[1 + \frac{1.14}{r_s} \right] \quad (46)$$

$$\delta(r_s) = 1 - 0.035r_s + \frac{1.36r_s}{1+10r_s} \quad (47)$$

I.5.5.3. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'idée ici est d'améliorer les performances de la LDA, et on considère le gaz d'électrons sous sa forme réelle, non uniforme et non locale. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA où la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Cette définition de la fonctionnelle GGA implique qu'elle soit de la forme:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] \approx \int dr \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] \rho(\vec{r}) \quad (48)$$

dans laquelle $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] \rho(\vec{r})$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme [10].

Référence

- [1] P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26:376-385, 1930.
- [2] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* 361, 79 (1926)
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [4] D.R.Hartree, *Proc.Camb. Phil. Soc.* 24, 89 (1928).
- [5] N. W. Achcroft et N.D.Mermin (traduction par Frank Biet et Hamid Kachkhachi), *physique des solides*, EDP sciences (2002).
- [6] John M. Wills and Olle Eriksson, *Los Alamos Science* 26, 128 (2000).
- [7] Bernard Giovannini, *Cours de physique du solide avancée III & IV, Propriétés électroniques des métaux*, 2002.
- [8] P. Hohenberg, and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev. B* 136:864, 1964.
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, *Physical Review* 140(4A) (1965) P.1133.
- [10] J. P. Perdew and K. Burke, "Comparison shopping for a gradient-corrected density functional," *Int. J. Quant. Chem.* 57:309-319, 1996.

Chapitre 2 :

Méthode de calcul

Dans ce chapitre nous allons présenter la méthode de calcul des propriétés électroniques.

II.1. Introduction

Pour calculer les propriétés électroniques, on utilise deux principales méthodes selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux obtenus pour choisir le potentiel.
- Méthodes du premier principe (ab-initio) pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé les méthodes du premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la DFT.

L'application de la DFT revient à résoudre les équations de KS dans le potentiel effectif. Il y a deux types de fonction d'onde peuvent être choisis comme base :

- 1- Les fonctions d'ondes fixes, ne dépend pas de l'énergie sont utilisées :
 - Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO), par exemple, les bandes « d » des métaux de transition.
 - Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW), mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- 2- Les fonctions d'ondes dépendant de l'énergie sont utilisées :
 - Les méthodes cellulaires du type onde plane augmentée (APW)
 - La méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR)

Applicables à une grande variété de matériaux.

D'autres méthodes de résolution ont vu le jour utilisant des fonctions de base linéarisées autour d'une énergie de référence, mises au point par Andersen, ondes plane augmentées linéarisées (LAPW), et orbitales « muffin-tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul [1].

II.2. Théorème de Bloch

Le théorème de Bloch stipule que dans un cristal parfait, à 0K, les atomes sont arrangés de manière parfaitement périodique. Cette périodicité est aussi caractéristique du potentiel cristallin, de sorte qu'en un point quelconque \vec{r} , on peut écrire :

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad (1)$$

\vec{R} : un vecteur du réseau de Bravais.

La fonction d'onde peuvent être choisis sous la forme d'une onde plane multiplie une fonction ayant la périodicité du réseau de Bravais :

$$\Psi_{nk}(\vec{r}) = e^{ikr} U_{nk}(r) \quad (2)$$

Où
$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R}) \quad (3)$$

Noter que les équations (2) et (3) impliquent que:

$$\Psi_{nk}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{ikR} \Psi_{nk}(\vec{r}) \quad (4)$$

Où n correspond au numéro de la bande, et k le vecteur d'onde d'un électron dans la zone de Brillouin.

Le théorème de Bloch est parfois exprimé sous la forme alternative suivante :

Les états propres de H sont choisis de telle manière qu'à chaque Ψ soit associé un vecteur d'onde \mathbf{k} tel que [2] :

$$\Psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{ikR} \Psi(\vec{r}) \quad (5)$$

II.2.1 Conditions aux limites de Born-Von Karman

En imposant des conditions aux limites appropriées aux fonctions d'onde, on peut démontrer que le vecteur d'onde k est réel et arriver à une condition limitant ses valeurs permises.

Ces conditions aux limites sont en généralisation de celle rencontrée dans la théorie des électrons libres de Sommerfeld dans une boîte cubique. Nous introduisons donc dans la

théorie le volume contenant les électrons par l'intermédiaire des conditions aux limites de Born-Von Karman.

On considère un réseau de bravais comme un parallélépipède de côté $N_i a_i$, Nous généralisons donc les conditions aux limites périodiques à :

$$\Psi(\vec{r} + N_i a_i) = \Psi(\vec{r}) \quad (6)$$

Où les a_i , sont trois vecteurs primitifs du réseau de Bravais et les N_i , des entiers de l'ordre de $N^{1/3}$, où $N = N_1 N_2 N_3$ est le nombre total de mailles primitives du cristal.

Appliquant le théorème de Bloch (5) aux conditions aux limites, on obtient :

$$\Psi(\vec{r} + N_i a_i) = e^{i N_i k_i a_i} \Psi(\vec{r}), \quad i=1, 2, 3 \quad (7)$$

avec la condition :

$$e^{i N_i k_i a_i} = 1 \quad (8)$$

donc :

$$\cos(N_i k_i a_i) = 1 \rightarrow 2\pi m_i = N_i k_i a_i \quad (9)$$

$$\rightarrow k_i = \frac{2\pi m_i}{N_i a_i} \quad (10)$$

on pose

$$x_i = \frac{m_i}{N_i} \quad (11)$$

et

$$b_i = \frac{2\pi}{a_i} \quad (12)$$

où : m_i est un nombre entier, les b_i sont trois vecteurs primitifs du réseau réciproque.

Donc, la forme générale des vecteurs d'onde de Bloch permis est [2] :

$$k_i = b_i x_i \rightarrow k = \sum_i k_i = \sum_i b_i x_i \quad (13)$$

II.3. Approximation muffin-tin :

L'approximation muffin-tin (Muffin Tin Approximation, MTA) est basée sur l'idée initiale suggérée pour la première fois par Slater (1937), qui dit à proximité des noyaux, le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux d'un atome ; ils varient fortement selon une symétrie sphérique ; mais entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde sont tous deux plus lisses [3].

Par conséquent, l'espace peut être divisé en deux régions : (a) des sphères appelées « **Muffin-Tin** » qui ne se chevauchent pas et englobant les atomes avec un rayon R_S et (b) une **région interstitielle** délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères ou le potentiels est plat V_{mtz} (constant) (Figure 1).

Le potentiel effectif de Kohn-Sham affectant chacun des électrons du système et résultant de ces dernières considérations de la **MTA** est développé sous la forme :

$$V_{KS} = \sum_R V_R(r_R) + V_{mtz} \quad (14)$$

Le potentiel local (atomique) $V_R(\vec{r}_R)$ propre à chaque sphère est constitué par le terme sphérique $V_R(r_R)$ et par le terme du zéro muffin-tin (mtz) V_{mtz} (choisi comme origine des potentiels).

$$V_R(\vec{r}_R) = \begin{cases} V_R(r_R) & \text{pour } r_R \leq R_S \\ V_{mtz} & \text{pour } r_R > R_S \end{cases} \quad (15)$$

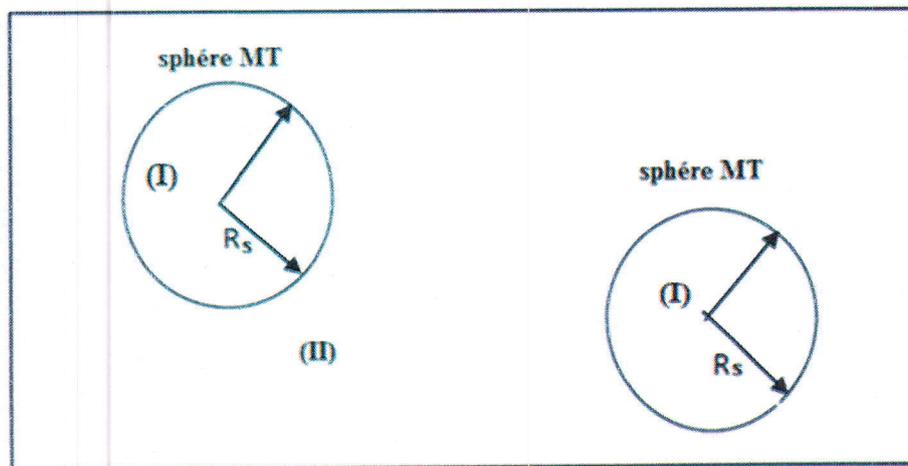


Figure 1. La géométrie Muffin-Tin du potentiel de calcul (I) : Région des sphères, (II) : Région interstitielle [5].

II.4. La méthode des ondes planes :

Les bases d'ondes planes, associés à des conditions aux limites périodiques, sont relativement adaptées à l'étude des solides dans la mesure où elles satisfont par construction le théorème de Bloch.

La proche la plus simple serait d'exprimer la fonction d'onde à l'aide de séries de Fourier [4] :

$$\Psi_{nk}(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_k c_k^{nk} e^{i(K+k).r} \quad (16)$$

avec $n=1, \dots, N_e$

où K et k représentent respectivement un vecteur du réseau réciproque et un vecteur d'onde de l'espace réciproque appartenant à la zone de Brillouin.

Le nombre d'ondes planes, N_{pw} , peut en principe être obtenu à partir du nombre de vecteurs k et K . En pratique il est défini à partir d'une énergie de coupure (ou *cut-off*), E_{cut} qui représente un critère d'arrêt correspondant à une minimisation de l'erreur commise au niveau de l'énergie cinétique (les ondes planes étant des fonctions propres de l'opérateur énergie cinétique).

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |k + K|^2 < E_{cut} \quad (17)$$

d'où :

$$N_{pw} = N_k \times \frac{1}{2\pi^2} E_{cut}^{3/2} \quad (18)$$

où N_k est le nombre de vecteurs k . la base utilisée comportera ainsi d'autant plus d'ondes planes que l'énergie de coupure sera élevée. Le calcul sera alors plus précis mais le temps de calcul sera également d'autant plus important.

Les ondes planes permettent de satisfaire simplement les conditions aux limites imposées par le théorème de Bloch, mais leur développement converge mal à l'intérieur d'une cellule atomique. C'est pour cela que Slater a proposé de développer la fonction d'ondes planes en une fonction d'ondes planes augmentées (APW).

II.5. La méthode APW :

La méthode APW développée par Slater, est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour décrire le potentiel cristallin, elle divise la cellule élémentaire du cristal en deux régions ; une sphère atomique dont le centre est le noyau, et l'autre est une région interstitielle. Le potentiel dans la sphère a une symétrie sphérique, ce qui permet de séparer la partie radiale des harmoniques sphériques dans les fonctions de base. A l'extérieur de la sphère (dans la région entre les atomes), le potentiel est plutôt lisse d'où il convient le choix des ondes planes. Les fonctions d'ondes sont :

$$\begin{cases} \phi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} & \text{pour } r_R > R_S \\ \phi_E(\vec{r}) = \sum_{l,m} a_{lm}^s u_{lm}^s(r, E) Y_{lm}(\vec{r}) & \text{pour } r_R \leq R_S \end{cases} \quad (19)$$

tel que :

$\phi_k(\vec{r})$: La fonction d'onde.

Ω : Le volume de la cellule unitaire de simulation.

$u_{lm}^s(r, E)$: La fonction radiale.

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

a_{lm}^s, C_G : Les coefficients du développement en harmonique sphérique, et en ondes planes.

\vec{k} : Le vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin irréductible (ZBI).

\vec{G} : Le vecteur du réseau réciproque.

\vec{r} : La position à l'intérieur des sphères.

La fonction $u_{lm}^s(r, E)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale dans le cas d'un atome libre qui s'écrit sous la forme suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_s(r) - E_l \right\} r u_l^s(r, E) = 0 \quad (20)$$

dans laquelle $V_s(r)$ représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère « Muffin-Tin » et E_l représente l'énergie de linéarisation.

Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quand aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est égal à une valeur propre.

Les coefficients a_{lm} sont déterminés d'une manière à assurer la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère « Muffin-tin ». Pour y faire, on va développer l'onde plane en fonction des fonctions sphériques de Bessel, ensuite on l'égalisera avec les fonctions à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin ». On obtiendra :

$$a_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_l^s(R_s)} \sum_G C_G J_l(|\vec{G} + \vec{k}| R_s) Y_{lm}(\vec{G} + \vec{k}) \quad (21)$$

tel que :

R_s : Le rayon de la sphère.

A partir de l'équation (21) les a_{lm} sont déterminés par les coefficients C_G des ondes planes et les paramètres E_l de l'énergie.

La méthode APW ainsi construite représente quelques difficultés de calcul, dont celles liées au problème de l'asymptote, car les coefficients a_{lm} contiennent le terme $u_l^s(R_s)$ au dénominateur. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquels $u_l^s(R_s)$ s'annule à la limite de la sphère. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Andersen [5].

II.6. La méthode LAPW :

La méthode LAPW (linearised Augmented Plane Wave) développée par Andersen constitué l'une des bases les plus précises pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. Elle correspond à une amélioration de la méthode APW, dans la méthode LAPW les fonctions de base à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin » sont une combinaison linéaire des fonctions radiales $u_{lm}^s(r) Y_{lm}(r)$ et leurs dérivées, $u_{lm}^s(r) Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

Les fonctions de bases sont données par:

$$\begin{cases} \phi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} & \text{pour } r_R > R_S \\ \phi_E(\vec{r}) = \sum_{l,m} (a_{lm}^s u_{lm}^s(r) + b_{lm}^s u_{lm}^s(r)) Y_{lm}(\vec{r}) & \text{pour } r_R \leq R_S \end{cases} \quad (22)$$

Où b_{lm}^s sont les coefficients correspondant à la fonction u_{lm} et sont de même nature que les coefficients a_{lm}^s . Dans la méthode LAPW on utilise les ondes planes dans la région interstitielle. Alors que dans la région des sphères « Muffin-tin » on utilise les ondes planes augmentées linéarisées [6].

II.7.Principaux choix d'implémentation dans la DFT :

Les choix d'implémentation consistent à définir le traitement de l'énergie cinétique et de l'énergie d'échange-corrélation ainsi que la nature de la base et du potentiel. Quatre principes généraux doivent être retenus concernant la sélection des caractéristiques d'implémentation (Figure 2) :

- 1- **l'énergie cinétique** peut être traitée de façon : non-relativiste dans le cas des éléments légers, ou de façon relativiste pour des systèmes comportant des éléments lourds.
- 2- **L'énergie de l'échange-corrélation** est relativement indépendant des conditions aux limites, de la forme du potentiel, et de la base choisie.
- 3- **Les bases** de types **orbitales localisée** ou **orbitales atomiques**, peuvent être utilisés à la fois pour des systèmes non périodiques (molécules) et des systèmes périodiques. **Les bases «d'ondes planes : APW, LAPW... »** sont également utilisées pour traiter les réseaux cristallins.
- 4- **le traitement du potentiel** est très étroitement lié au choix de la base. Le potentiel utilisé dans les équations de Kohn-Sham contient le terme d'échange-corrélation $V_{xc}(r)$ et le terme coulombien $V_c(r)$:

(i) Potentiel coulombien :

Le potentiel coulombien est relié à la densité de charge par l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (23)$$

Cette équation est diagonale dans l'espace réciproque :

$$V_c(K) = \frac{4\pi\rho(K)}{K^2} \quad (24)$$

L'intégration de l'équation (23) est seulement possible dans l'espace réciproque car la longue portée du potentiel coulombien complique la solution de l'équation de Poisson dans l'espace réel. La résolution se fait par la méthode de la pseudo-charge qui a été développée par Weinert et qui combine les deux formulations (directes et réciproques) et basée sur deux observations :

- La densité de charge est continue, elle varie rapidement dans la région sphérique et lentement dans la région interstitielle.
- Dans la région interstitielle, le potentiel coulombien dépend à la fois de la charge interstitielle dans la région interstitielle et des multipôles de la charge à l'intérieur de la sphère.

La densité de charge dans la région interstitielle est développée en série de Fourier :

$$\rho(r) = \sum_K \rho(K) e^{iKr} \quad (25)$$

Les ondes planes e^{iKr} sont calculées à partir des fonctions de Bessel :

$$e^{iKr} = \sum_{lm} i^l J_l(|r||K|) Y_l^m(K) Y_l^m(r) \quad (26)$$

On construit une pseudo-charge $\tilde{\rho}$ égale à la densité de charge interstitielle réelle qui a les mêmes multipôles que la densité de charge à l'intérieur des sphères MT.

En calculant la transformée de Fourier de la pseudo-charge, le potentiel coulombien dans la région interstitielle V_{pw} est obtenu directement en utilisant l'équation (23).

En déterminant le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

(ii) potentiel d'échange et de corrélation :

Pour calculer le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} dans l'espace direct (radial). Nous performons la région MT, une intégrale sur la sphère MT. Par contre, dans la région interstitielle nous utilisons la transformée de Fourier de la densité ρ_K pour obtenir une densité radiale $\rho(r)$, qui sera utilisée à son tour pour évaluer $V_{xc}(r)$. Une transformée de Fourier inverse de $V_{xc}(r)$ produit $V_{xc}(K)$ [7].

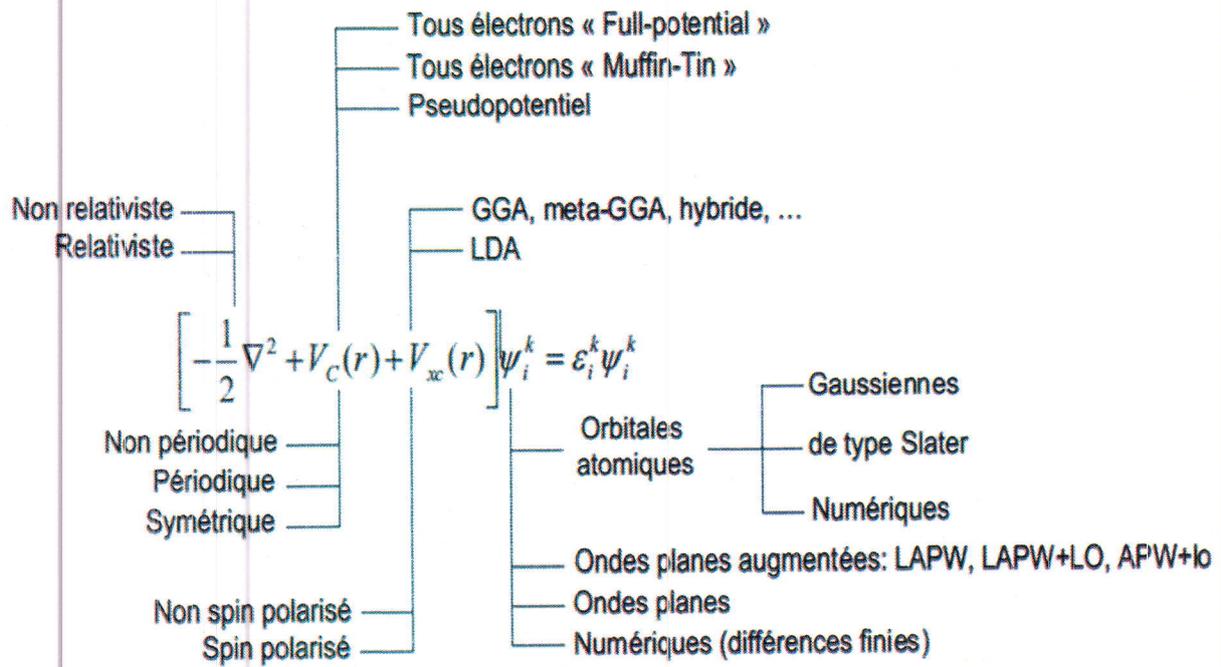


Figure 2. visualisation schématique des principaux choix d'implémentation dans la DFT.

Référence

- [1] M. Boukelkoul, propriétés magnéto-optique des couches et des slabs à base de métaux de transition, these de doctorat, université sétif 1, 2013.
- [2] N. W. Achcroft et N.D.Mermin (traduction par Frank Biet et Hamid Kachkhachi), physique des solides, EDP sciences (2002).
- [3] J. C .Slater, Quantum Theory of Molecules and solids, Vol. 2, chap. 8(1965).
- [4] W. Kohn, Hohenberg, phy. Rev.B136, 864 (1964).
- [5] <http://dSPACE.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/1067/4/chapitreII-2.pdf>.
- [6] Nadjib Baadji, Etude ab-initio du magnetism et du transport électronique dans les systèmes hybrides (Fer/Semi-conducteur/Fer),Thèse de doctorat, IPCMS, 2006.
- [7] K. Akroud, *Etude du couplage d'échange magnétique*, Physique de la matière Condensée, Université de Guelma, Juin 2012.

Chapitre 3 :

Magnétisme et l'interaction d'échange

Dans ce chapitre nous allons présenter les principaux types de comportements magnétiques, ainsi un rappel sur l'origine du magnétisme (l'interaction d'échange).

III.1. Introduction :

Le magnétisme est le domaine de la physique où on étudie les propriétés magnétiques dues aux moments magnétiques des particules qui constituent la matière. De la physique nucléaire à la physique de la matière condensée en passant par la physique atomique, les effets magnétiques jouent un rôle primordial dans les propriétés observées.

Les grandes classes de matériaux magnétiques sont définies par rapport à leur réponse au champ magnétique : diamagnétiques, paramagnétiques, antiferromagnétiques et ferromagnétiques. Donc, les propriétés magnétiques macroscopiques de celles-ci sont examinées.

L'origine du magnétisme dans les solides provient de la répulsion coulombienne entre les électrons, la structure magnétique spontanée est alors imposée par une interaction d'échange, dont l'origine provient du traitement quantique des interactions coulombiennes qui s'efforcent d'orienter les moments soit d'une façon parallèle ou antiparallèle.

III.2. Les principaux types de comportements magnétiques :

Il y a deux champs de vecteurs pour expliquer les phénomènes magnétiques, le champ magnétique \vec{B} et l'induction magnétique \vec{H} . Les sources qui déterminent le champ magnétique H sont d'une part les courants macroscopiques produits par les électro-aimants et d'autre part la densité microscopique de moments magnétiques produit par des courants atomiques orbitaux et des moments magnétiques dus aux spins.

Lorsqu'on applique un champ magnétique \vec{B} à un système de particules (électrons ou noyaux) qui possède initialement un moment magnétique total nul, le système acquiert une aimantation \vec{M} (moment magnétique par unité de volume). Si \vec{M} est parallèle au champ \vec{B} , on dit que le système est paramagnétique. La susceptibilité $\chi = \frac{dM}{dB}$ est positive dans ce cas. En revanche, si \vec{M} est antiparallèle au champ \vec{B} , le système est diamagnétique. χ dans ce cas est négatif [1].

III.2.1. Diamagnétisme :

Le diamagnétisme caractérise les substances qui ne comportent que des atomes non magnétiques : leur aimantation, induite par le champ, est très faible et opposée à ce dernier (Figure 1.a). La susceptibilité, pratiquement indépendante du champ et de la température (Figure 1.b), est négative et habituellement de l'ordre de 10^{-5} . Ce magnétisme trouve son origine dans la modification du mouvement orbital des électrons sous l'effet du champ appliqué. Selon la loi de Lenz, les courants induits donnent naissance à un flux d'induction opposé à la variation du champ appliqué.

Ce magnétisme existe également dans les substances possédant des atomes magnétiques, mais il est très faible qu'il est alors totalement masqué par la contribution des atomes magnétiques. Par contre, un très fort diamagnétisme existe dans les substances supraconductrices, avec une susceptibilité égale à -1 [2].

III.2.2. Paramagnétisme :

Le magnétisme des substances paramagnétiques provient des moments magnétiques permanents portés par tout ou partie des atomes. Ces moments n'interagissent pratiquement pas entre eux et peuvent s'orienter librement dans n'importe quelle direction (Figure 2.a), on parle alors de paramagnétisme des atomes libres. Sous l'action d'un champ magnétique, la valeur moyenne de l'orientation des moments est modifiée et une aimantation induite parallèle au champ apparaît (Figure 2.b). Cette aimantation est d'autant plus faible que la température augmente, les variations de l'aimantation en température est élevée, c'est-à-dire que l'agitation thermique est importante, donc si la fonction du champ deviennent de plus en plus linéaires. La susceptibilité initiale, positive, est infinie au zéro absolu et décroît lorsque la température augmente.



Figure 1. Le diamagnétisme : (a) variation sous champ magnétique de l'aimantation, (b) variation thermique de la susceptibilité magnétique [2].

Elle est généralement de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} à la température ambiante. Dans le cas idéal, l'inverse de la susceptibilité initiale varie proportionnellement à la température (Figure 2.c) : c'est la loi de Curie [2].

III.2.3. Antiferromagnétisme :

L'antiferromagnétisme est un magnétisme faible similaire au paramagnétisme dans le sens où la susceptibilité est faible et positive. Cependant la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité, mesurée sur une substance polycristalline, présente un minimum à la température dite température de Néel T_N (Figure 3.c).

Ce maximum de susceptibilité a pour origine, en-dessous de T_N , l'apparition d'un arrangement antiparallèle des moments magnétiques présents dans la substance qui se divisent, dans les cas les plus simples, en deux sous-réseaux d'aimantations égales et opposées (Figure 3.a) de sorte qu'en l'absence de champ, l'aimantation totale est nulle. Cet arrangement antiparallèle des moments individuels est la conséquence d'interactions entre atomes voisins (appelées interactions d'échange négatives). Celles-ci s'opposent à l'action du champ appliqué qui tendrait à rendre les moments parallèles.

Quand la température décroît en dessous de T_N , la susceptibilité diminue car l'agitation thermique qui s'oppose à l'ordre antiferromagnétique des moments diminue. A haute température, l'agitation thermique prend le dessus et on retrouve une variation thermique de la susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétique. Nous avons présenté ici le cas le plus simple d'antiferromagnétisme, constitué de deux sous-réseaux antiparallèles [2].

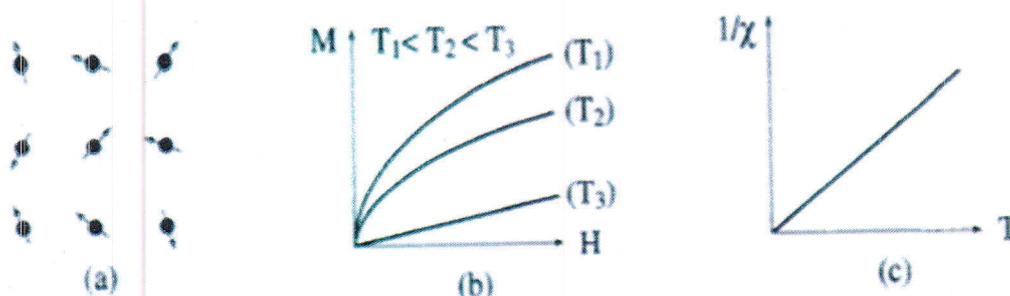


Figure 2. Le paramagnétisme : (a) réseau de spins, (b) variation sous champ magnétique de l'aimantation, (c) l'inverse de la susceptibilité en fonction de T [2].

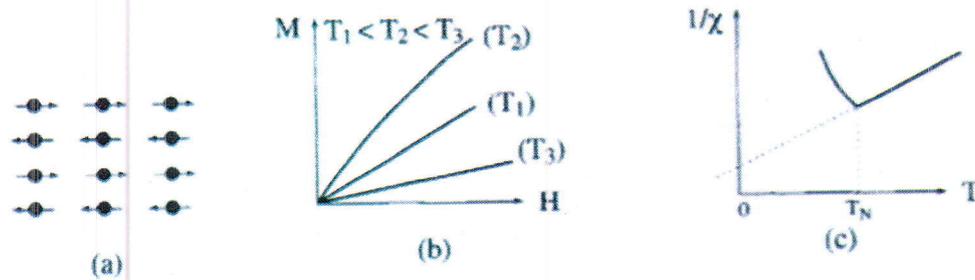


Figure 3. L'antiferromagnétisme : (a) réseau de spins, (b) variation sous champ magnétique de l'aimantation, (c) l'inverse de la susceptibilité en fonction de T [2].

III.2.4. Ferromagnétisme :

Dans une substance ferromagnétique, il existe des interactions d'échange positives favorisent le parallélisme des moments magnétique d'atomes voisins (Figure 4.a).

Tous se passe alors comme un champ magnétique, appelé champs moléculaires, alignait les moments. A haute température l'agitation thermique conduit à une susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétique (Figure 4c). Cependant, en raison des interactions magnétiques, la susceptibilité, au lieu de devenir infinie à 0 K comme dans un paramagnétique devient infinie à une température caractéristique, appelée température de Curie T_c .

En dessous de cette température, les interactions dominant l'agitation thermique et une aimantation spontanée (M_s) apparait en l'absence de champ appliqué, aimantation qui atteint à température nulle sa valeur maximale, M_0 , correspondant au parallélisme de tous les moments individuels (Figures 4. b et 4.d) [2].

III .2.5. Ferrimagnétisme :

Le ferrimagnétisme caractérise un matériau de type antiferromagnétique dans lequel les deux sous-réseaux n'ont pas la même grandeur de l'aimantation (figure 5.a). Il en résulte, en dessous de la température d'ordre T_c , une aimantation spontanée peut être similaire à celle d'un matériau ferromagnétique (Figures 5.b et 5.d).

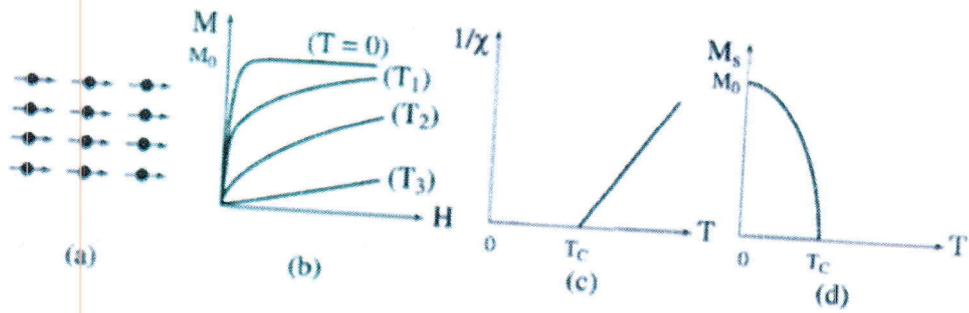


Figure 4. Le ferromagnétisme : (a) réseau de spins, (b) variation sous champ magnétique de l'aimantation ($T_1 < T_c < T_2 < T_3$), (c) l'inverse de la susceptibilité en fonction de T , (d) variation thermique de l'aimantation spontanée [2].

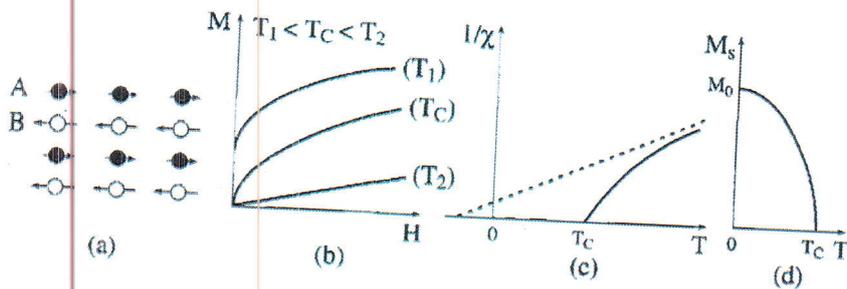


Figure 5. Ferrimagnétisme : (a) Réseau de spins - (b) Variation sous champ de l'aimantation - (c) Variation thermique de χ^{-1} - (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée [2].

L'aimantation spontanée des substances ferrimagnétiques peut présenter des variations thermiques beaucoup plus tourmentées que celle présentée sur la figure.5.d, avec en particulier la possibilité de s'annuler à une température T_{com} inférieure à T_c , en raison de la compensation exacte des deux sous-réseaux : T_{com} est alors appelée *température de compensation*. L'asymptote de la courbe $1/\chi(T)$ coupe l'axe des abscisses dans la zone des températures négatives (Figure 5.c), contrairement au cas des substances ferromagnétiques.

III.3.L'interaction d'échange :

Considérons deux sites magnétiques 1 et 2 en interaction, porteur chacun d'un spin tel que $S_1 = S_2 = 1/2$. L'interaction entre ces deux sites magnétiques conduit à deux états moléculaires de spin total $S = 0$ et $S = 1$, selon que les spins locaux sont parallèles ou anti-parallèles. On définit l'énergie d'échange J comme la différence d'énergie entre l'état singulier ($E ; S = 0$) et l'état triplet ($E ; S = 1$). Lorsque l'état singulet est le plus stable en énergie ($J < 0$), on parle d'interaction antiferromagnétique et dans le cas inverse ($J > 0$), l'interaction est dite ferromagnétique. On peut par ailleurs décomposer l'interaction d'échange comme la compétition entre une contribution ferromagnétique J_F et une contribution antiferromagnétique J_{AF} [3] :

$$J = E_S - E_T = J_{AF} - J_F \quad (1)$$

L'interaction d'échange est une énergie purement électrostatique mais dont l'origine est quantique, en conséquence directe du principe de Pauli qui impose l'antisymétrie de la fonction d'onde. Il est usuel d'associer ce phénomène au couplage entre deux spins locaux. On introduit de ce fait un hamiltonien phénoménologique de ce système ($4\pi\epsilon_0 = 1$):

$$H = h_0(r_1) + h_0(r_2) + \frac{e^2}{r_1 - r_2} \quad (2)$$

avec :

$$h_0(r_1) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{r_1} \quad (3)$$

et

$$h_0(r_2) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_2} \quad (4)$$

Soit φ_a et φ_b les vecteurs propres de h_0 , correspondant aux énergies propres ϵ_a et ϵ_b :

$$h_0(r)\varphi_a(r) = \epsilon_a\varphi_a(r), \text{ et } h_0(r)\varphi_b(r) = \epsilon_b\varphi_b(r) \text{ et } \int \varphi_a^*(r)\varphi_b(r)dr = 0.$$

L'état de chaque électron est décrit dans l'espace de Hilbert spin-orbite $\varphi(r)\chi(s)$, où φ est la fonction d'espaces et χ est la fonction de spin, et $\chi = \alpha$ pour spin \uparrow (up), $\chi = \beta$ pour spin \downarrow (down).

Donc en construisant les 4 déterminants de Slater à partir des fonctions d'ondes de ces deux électrons selon leurs spins soit parallèles où antiparallèles.

Enumérons les quatre états de base. Les spins parallèles peuvent être à la fois up :

$$\begin{aligned}\psi_1 = \Psi_{\uparrow\uparrow} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_a(r_1)\alpha(s_1) & \varphi_a(r_2)\alpha(s_2) \\ \varphi_b(r_1)\alpha(s_1) & \varphi_b(r_2)\alpha(s_2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(s_1) \alpha(s_2) [\varphi_a(r_1)\varphi_b(r_2) - \varphi_a(r_2)\varphi_b(r_1)]\end{aligned}\quad (5)$$

Ou les deux down :

$$\begin{aligned}\psi_4 = \Psi_{\downarrow\downarrow} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_a(r_1)\beta(s_1) & \varphi_a(r_2)\beta(s_2) \\ \varphi_b(r_1)\beta(s_1) & \varphi_b(r_2)\beta(s_2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \beta(s_1)\beta(s_2) [\varphi_a(r_1)\varphi_b(r_2) - \varphi_a(r_2)\varphi_b(r_1)]\end{aligned}\quad (6)$$

Pour les états avec spins antiparallèles, nous trouvons :

$$\begin{aligned}\psi_2 = \Psi_{\downarrow\uparrow} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_a(r_1)\beta(s_1) & \varphi_a(r_2)\beta(s_2) \\ \varphi_b(r_1)\alpha(s_1) & \varphi_b(r_2)\alpha(s_2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_a(r_1)\varphi_b(r_2)\beta(s_1)\alpha(s_2) - \varphi_a(r_2)\varphi_b(r_1)\alpha(s_1)\beta(s_2)]\end{aligned}\quad (7)$$

et

$$\begin{aligned}\psi_3 = \Psi_{\uparrow\downarrow} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_a(r_1)\alpha(s_1) & \varphi_a(r_2)\alpha(s_2) \\ \varphi_b(r_1)\beta(s_1) & \varphi_b(r_2)\beta(s_2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_a(r_1)\varphi_b(r_2)\alpha(s_1)\beta(s_2) - \varphi_a(r_2)\varphi_b(r_1)\beta(s_1)\alpha(s_2)]\end{aligned}\quad (8)$$

H doit être diagonalisé dans le sous-espace Ψ_1, \dots, Ψ_4 . Nous évaluons les éléments de la matrice.

$$\begin{aligned}\left\langle \Psi_1 \left| \frac{e^2}{r_1 - r_2} \right| \Psi_1 \right\rangle &= \frac{1}{2} \int dr_1 \int dr_2 [\varphi_a^*(r_1)\varphi_b^*(r_2) - \varphi_a^*(r_2)\varphi_b^*(r_1)] \\ &\quad \cdot \frac{e^2}{r_1 - r_2} [\varphi_a(r_1)\varphi_b(r_2) - \varphi_a(r_2)\varphi_b(r_1)] \\ &= C_{ab} - J_{ab}\end{aligned}\quad (9)$$

Lorsque nous avons introduit l'intégral coulombienne :

$$C_{ab} = e^2 \int dr_1 \int dr_2 \frac{|\varphi_a(r_1)|^2 |\varphi_b(r_2)|^2}{|r_1 - r_2|} \quad (10)$$

et l'intégral d'échange :

$$J_{ab} = e^2 \int dr_1 \int dr_2 \frac{\varphi_a^*(r_1) \varphi_b(r_1) \varphi_b^*(r_2) \varphi_a(r_2)}{|r_1 - r_2|} \quad (11)$$

C_{ab} est évidemment positive, alors que J_{ab} est moins évident, car il peut être considéré comme l'énergie auto-interaction de la densité de charge d'échange $\varphi_a^*(r) \varphi_b(r)$.

Il n'y a pas de terme croisé dans l'élément de matrice correspondant C_{ab} , parce que les fonctions de spin sont orthogonales.

$$\left\langle \Psi_2 \left| \frac{e^2}{r_1 - r_2} \right| \Psi_2 \right\rangle = C_{ab} \quad (12)$$

Il y a, cependant, un élément de matrice hors diagonale reliant Ψ_2 et Ψ_3

$$\left\langle \Psi_2 \left| \frac{e^2}{r_1 - r_2} \right| \Psi_3 \right\rangle = -J_{ab} \quad (13)$$

Les résultats ci-dessus peuvent être combinés dans l'expression suivante pour la matrice H :

$$(\varepsilon_a + \varepsilon_b) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} C_{ab} - J_{ab} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & C_{ab} & -J_{ab} & 0 \\ 0 & -J_{ab} & C_{ab} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{ab} - J_{ab} \end{pmatrix}$$

Ψ_1 et Ψ_4 sont immédiatement les vecteurs propres, étant $S^z = \pm 1$ composantes du triplet. L'énergie triplet est :

$$\varepsilon_{tr} = \varepsilon_a + \varepsilon_b + C_{ab} - J_{ab} \quad (15)$$

Il reste un 2×2 problème à résoudre. Une des valeurs propres est ε_{tr} .

Les autres valeurs propres est:

$$\varepsilon_s = \varepsilon_a + \varepsilon_b + C_{ab} + J_{ab} \quad (16)$$

Ce qui correspond au niveau singulet non dégénéré [4].

III.4. Règles de Hund :

Quand on tient compte de la vraie interaction coulombienne entre les électrons, les différents termes émanant d'une même configuration n'ont plus la même énergie. Les règles de Hund établissent que :

- i. Le terme de plus basse énergie pour une configuration donnée est le terme de plus grande multiplicité de spin (caractérisé par la plus grande valeur de S).
- ii. Parmi les termes de même multiplicité de spin (de même S), le terme caractérisé par la plus grande valeur de L est de plus basse énergie.
- iii. Si l'on tient compte le couplage spin-orbite, alors, parmi les termes de même L et S , celui de plus basse énergie est :
 - Celui caractérisé par la plus petite valeur de J si la configuration contient une sous couche moins qu'à demi remplie.
 - Celui caractérisé par la plus grande valeur de J dans le cas contraire.

III.5. Modèle de Heisenberg – Interaction d'échange direct

Le modèle de Heisenberg [5] donne la forme suivante de l'interaction entre deux spins localisés à deux sites i et j :

$$-2J_{ij}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (17)$$

Où J_{ij} est l'intégrale d'échange résultante de l'interaction entre deux électrons de spins \vec{S}_i et \vec{S}_j , localisés à \vec{r}_i et \vec{r}_j . On peut en effet déduire (eq:17) à partir de l'interaction de Coulomb. En général, J_{ij} dépend de la distance entre les spins et de l'orientation de $\vec{r}_j - \vec{r}_i$ par rapport aux axes cristallins. On considère le cas le plus simple où on suppose que les interactions sont limitées entre les spins les plus proches et que ces interactions sont identiques, égales à J pour les premiers voisins dans toutes les directions. Dans ce cas, l'hamiltonien s'écrit :

$$H = -2J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (18)$$

Où la somme s'effectue sur les paires de spins premiers voisins. On voit que pour tous les réseaux cristallins, si $J > 0$, H est minimal quand les spins sont parallèles. C'est l'état fondamental ferromagnétique.

Dans le cas où $J < 0$, pour tout réseau cristallin dont la maille élémentaire ne comporte pas de faces triangulaires équilatérales, H est minimal quand les spins sont antiparallèles. C'est l'état fondamental antiferromagnétique classique. Dans le cas contraire où le réseau est de faces triangulaires telles que le réseau cubique à faces centrées, on ne peut arranger les spins pour satisfaire pleinement toutes les interactions. Le système est dit frustré. Il y a beaucoup de phénomènes intéressants liés à l'effet de la frustration.

III.6. Modèle de Hubbard :

Proposé pour la première fois en 1963, par John Hubbard [6], est un outil mathématique qui permet d'expliquer la répulsion électronique dans les solides. Le modèle de Hubbard est le modèle standard le plus simple pour décrire les interactions de fermions (les électrons), sur un réseau. Selon ce modèle, les électrons interagissent entre eux seulement lorsqu'ils sont placés sur le même site. Dans ce cas, ils possèdent donc des spins opposés. Autrement, les électrons peuvent sauter d'un site à l'autre. Par ailleurs, le modèle de Hubbard permet de décrire les transitions de phase entre métal et isolant. Effectivement, la compétition entre le mouvement des électrons, un terme cinétique t , et leur répulsion coulombienne, le paramètre $U=C_{aa}$ dans l'eq.12, détermine le caractère métallique ou isolant du matériau. Lorsque le remplissage vaut un seul électron par site, on dit que le modèle est à demi-rempli puisque chaque site ne peut accueillir qu'un maximum de deux électrons.

En seconde quantification, l'hamiltonien de Hubbard à une bande s'écrit de la façon suivante :

$$H = -\sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} - \mu \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} \quad (19)$$

Où :

t_{ij} : Le paramètre de saut du site j vers le site i pour un électron.

$c_{i\sigma}^\dagger$: L'opérateur de création pour un électron de spin σ localisé au site i .

$c_{j\sigma}$: L'opérateur d'annihilation pour un électron de spin σ localisé au site j .

U : L'énergie de répulsion électrostatique engendrée par la présence de deux électrons l'un de spin up et l'autre de spin down sur un même site.

$n_{i\sigma}$: Le nombre d'électrons de spin σ localisés au site i , avec $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$.

μ : Le potentiel chimique du système.

- Si $U \gg t$: le cristal est isolant car les électrons préfèrent rester sur des sites différents pour réduire l'énergie.
- Si $U \ll t$: il y a une possibilité que les électrons changent de site à cause du terme de saut, le cristal est alors conducteur.

Par ailleurs, on note que le modèle de Hubbard incorpore les approximations suivantes par rapport à un système physique réel :

- seuls les électrons logés sur un même site interagissent, c'est-à-dire que la répulsion électrostatique entre électrons ne se fait pas sentir à distance et est donc fortement écrantée.
- un électron ne peut modifier son spin. Aucun terme de reversement de spin n'apparaît à l'hamiltonien.
- le réseau est statique et de géométrie constante. Les propriétés émanant de réorganisations géométriques du réseau (de transitions de phase structurales, par exemple) ne sont pas prises en compte par le modèle de Hubbard (i.e. il n'y a pas de phonons dans le modèle).
- dans le cas d'un modèle de Hubbard à une seule bande, on suppose que seuls les électrons de la bande de Fermi se déplacent et interagissent.

Le modèle de Hubbard peut être étudié à l'aide de différentes techniques comme des théories de champ moyen, des méthodes numériques, des simulations Monte Carlo quantiques, etc.

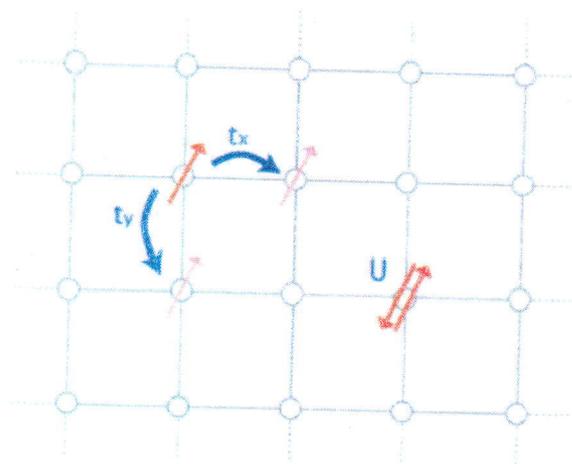


Figure 6. Représentation du modèle de Hubbard et de ses paramètres.

III.7. Modèle de Stoner - Critère d'instabilité Ferromagnétique :

Le succès du modèle de Stoner [7] vient de sa simplicité. Il décrit dans les grandes lignes le ferromagnétisme des métaux et des alliages de la série 3d sans faire appel ni à la structure de bandes 3d, ni à leur hybridation. Il s'applique à des électrons itinérants dont l'énergie cinétique est beaucoup plus grande que l'énergie d'interaction entre électrons.

Le principe de Pauli postule que la fonction d'onde de tous les électrons doit être totalement antisymétrique dans la permutation de deux électrons. La conséquence qui nous intéresse ici est que deux électrons de mêmes spins ne peuvent jamais se trouver au même moment au même endroit. En revanche, rien n'interdit que la probabilité de trouver deux électrons de spins opposés au même endroit soit non nulle. Ceci veut dire que deux électrons de spins opposés se repousseront en moyenne plus que deux électrons de mêmes spins qui se sentent moins, puisqu'ils ne peuvent jamais être au même endroit.

Stoner a introduit un modèle où l'on admet que la répulsion entre électrons de spins opposés est plus grande d'une quantité I que celle entre électrons de mêmes spins. Cela revient à introduire une énergie potentielle d'interaction entre les électrons de la forme $IN \uparrow N \downarrow$, où $N \uparrow$ et $N \downarrow$ sont les densités d'électrons des deux directions de spin. Dans ce modèle, on a $N/2$ électrons de chaque direction de spin.

Étudions la stabilité de cet état par rapport au ferromagnétisme, lorsque cette interaction existe, et montrons qu'il y a certains cas où l'on minimise l'énergie en transférant des électrons d'un état de spin à l'autre.

Si l'on transfère une couche d'épaisseur $\delta\varepsilon$ (voir Figure 7), c'est-à-dire si l'on transfère $N(\varepsilon_F)\delta\varepsilon$ électrons, l'énergie cinétique des électrons va être augmentée de :

$$\Delta E_C = N(\varepsilon_F)(\delta\varepsilon)^2 \quad (21)$$

Calculons la variation d'énergie d'interaction entre les électrons :

$$I \left[\frac{N}{2} + N(\varepsilon_F)\delta\varepsilon \right] \left[\frac{N}{2} - N(\varepsilon_F)\delta\varepsilon \right] - I \left[\frac{N}{2} \right]^2 = -IN^2(\varepsilon_F)(\delta\varepsilon)^2 \quad (22)$$

La variation totale d'énergie est donc la somme de (21) et (22) :

$$\Delta E = N(\varepsilon_F)(\delta\varepsilon)^2 \{1 - IN(\varepsilon_F)\} \quad (23)$$

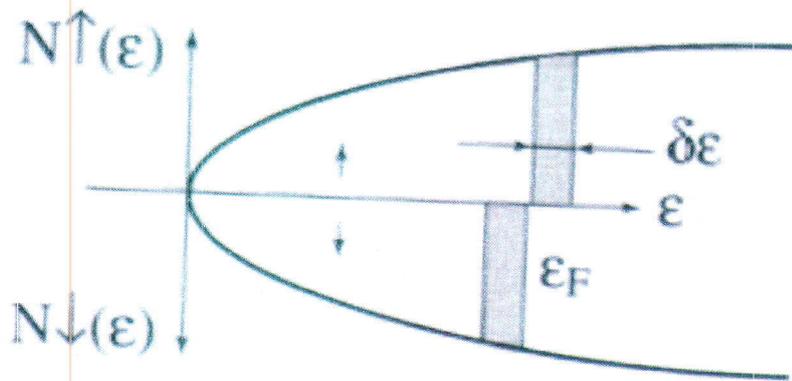


Figure 7. Densité d'états pour les électrons de spins \uparrow et \downarrow [2].

L'état non magnétique n'est donc stable que si $IN(\epsilon_F) < 1$. Dans le cas contraire, l'énergie minimale est obtenue avec un nombre différent d'électrons \uparrow et \downarrow . Il y a alors ferromagnétisme. Le critère d'instabilité par rapport au ferromagnétisme, dit critère de Stoner, est donc :

$$IN(\epsilon_F) > 1 \quad (24)$$

La répulsion I introduite dans ce critère est très difficile à évaluer et dans la pratique on l'ajuste à l'expérience. Mais nous retiendrons que ce critère montre que les métaux ferromagnétiques doivent présenter une grande densité d'états au niveau de Fermi.

Référence

- [1] Hung T. Diep, physique de la matière condensée, Science SUP, 2006.
- [2] Luis Neel, *Magnétisme : I. Fondement*, EDP Sciences, Grenoble, 2000.
- [3] Van Vleck, J. H. The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities; Oxford University Press: Oxford, 1932.
- [4] Erdos, P: Introduction to Magnetism (unpublished lecture notes of the International School on Magnetism, Kudowa Zdroj, Poland, 1995)
- [5] Heisenberg, W. Z. Phys. 1928, 49, 619–636.
- [6] J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands. Proc. R. Soc. B 276(1365), 238 (1963).
- [7] E. G. Stoner, Proc. Roy. Soc. (London) A165, 372 (1938).

Chapitre 4 :

Résultats et discussions

Dans ce dernier chapitre nous présentons les différents résultats structurales, magnétiques et électroniques des deux composés « CuFeAs » et « CuFeSb », et aussi un petit comparés entre ces deux composés et leurs blocs de base « FeAs » et « FeSb ».

IV.1. Introduction :

Les calculs que nous avons effectués sont de type ab-initio, basés sur la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [1]. Il est implémenté dans le code Wien2k [2], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3], avec la nouvelle paramétrisation du GGA nommée GGA-PBESol [4], c-à-d l'approximation du Gradient Généralisé paramétrisé par Perdew-Burke-Ernzerhof amélioré pour les solides qui permis de choisir l'énergie d'échange-corrélation la plus adéquate pour suivre l'étude des propriétés électroniques et magnétiques des composés plus complexes.

Dans ce chapitre nous avons commencé à étudier les deux composés « CuFeAs » et « CuFeSb » dans les trois ordres magnétiques; paramagnétique, ferromagnétique et antiferromagnétique pour avoir l'état magnétique la plus stable de ces deux composés. On va présenter aussi les différents résultats des propriétés structurales, électroniques et magnétiques à l'état d'équilibre des systèmes étudiés.

Dans la deuxième partie, on va étudier seulement une couche mince du bloc de base « FeAs » et « FeSb », c'est une couche quasi-2D dans les structures parentes CuFeAs et CuFeSb, respectivement. Cette étude a été réalisée également par la méthode FP-LAPW. On fait aussi un calcul auto-cohérent pour avoir l'état magnétique le plus stable et nous avons voir aussi leur propriétés électroniques qui comprennent les structures de bandes et les densités d'états.

IV.2. Structure cristalline et électroniques :

La phase structurale des matériaux considérés dans ce travail est une phase tétragonale de Groupe d'espaces $P4/nmm$. Soit a , b et c les paramètres de maille dans les trois directions de l'espace, repérées par un repère orthonormé (a, b, c) , alors $a = b \neq c$, et les paramètres cristallographiques de chaque composé sont cités dans le tableau 1.

On remarque que la structure cristalline de ces deux composés, est formée de bloc de base qui est le bloc fer-arsenic (fer-antimoine), formé de tétraèdres $FeAs_4$ ($FeSb_4$). Donc la structure de ces deux composés est formée d'alternance de couches quasi-2D de FeAs ou FeSb et de couches de passage de Cu.

Tableau 1. Paramètres cristallographiques des composés considérés dans notre travail.

Composé	Paramètres de maille (Å°)		positions atomiques
	a	c	
CuFeSb ^(a)	3.9347	6.2515	Cu : 2a (0.25; 0.25 ; 0.7278) Fe : 2b (0.75; 0.25 ; 0) Sb : 2a (0.25; 0.25 ; 0.2942)
CuFeAs ^(b)	3.7442	5.8925	Cu : 2a (0.25; 0.25 ; 0.7197) Fe : 2b (0.75; 0.25 ; 0) As : 2a (0.25; 0.25 ; 0.3044)

(a) Ref [5]

(b) Ref [6].

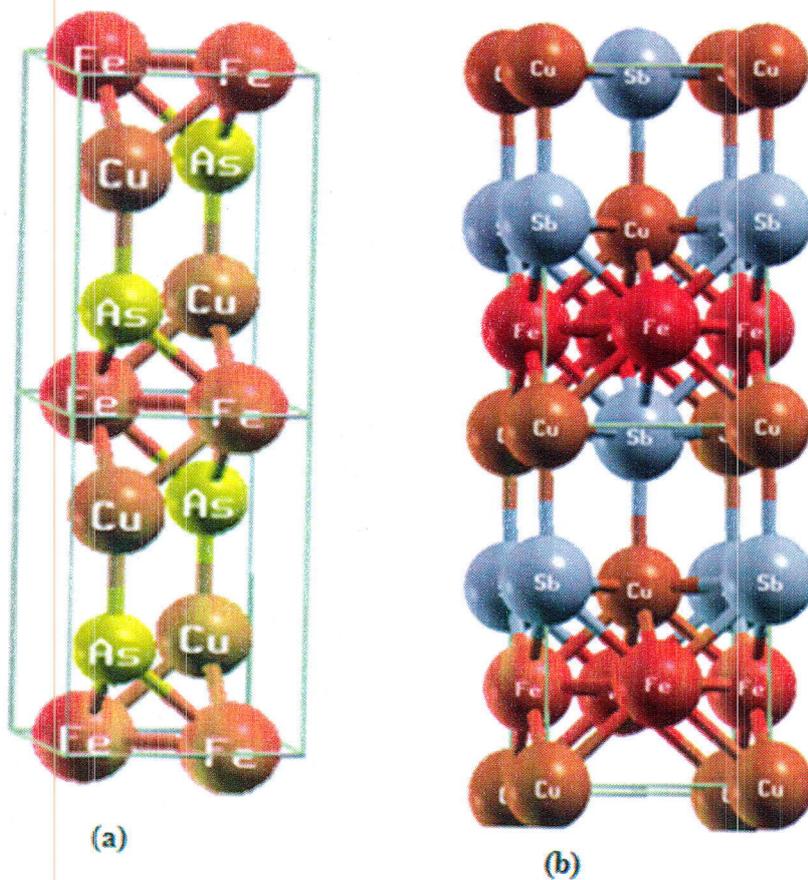


Figure 1. Structure cristalline du (a) CuFeAs (b) CuFeSb.

Les configurations électroniques des états de valence considérés, dans nos calculs, des atomes constituant les composés étudiés sont $3p^6 3d^9 4s^2$ pour le Cu, $3p^6 3d^6 4s^2$ pour le Fe, $4d^{10} 5s^2 5p^3$ pour le Sb et $3d^{10} 4s^2 4p^3$ pour As.

IV.3. Détail de calculs :

Premièrement nous avons étudié les deux composées « CuFeAs » et « CuFeSb » dans la phase structural tétragonale dans les trois ordres magnétiques, paramagnétique (PM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM), pour identifier la phase magnétique la plus stable.

L'optimisation d'erreurs de calcul est une étape indispensable qui doit être réalisée avant de commencer les calculs, alors il y a deux tests à effectuer :

- Un échantillonnage de la première zone de Brillouin par des points k de maillage dans les trois directions de la première zone de Brillouin nkpt.
- La taille de la base d'ondes planes qui permet une approximation correcte des fonctions propres à l'aide de paramètre $R_{MTmin} \times K_{max}$ ou R_{kmax} .

Pour obtenir les bonnes valeurs de paramètre R_{kmax} et du nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision, on fixe l'un de ces paramètres et on varie l'autre.

IV.3.1. Test de convergence du nombre de points k :

Premièrement, on fixe le paramètre R_{kmax} et on varie le nombre de points k dans la première zone de Brillouin, en utilisant les paramètres du réseau expérimentaux et nous avons utilisés l'approximation du potentiel d'échange-corrélation GGA-PBEsol. Les résultats sont représentés dans la figure 2. Alors, à partir de cet étude pour la méthode FP-LAPW on constate que 400 points spéciaux, dans la première zone de Brillouin donnent une convergence de $\leq 4meV$ et $\leq 2meV$ pour les composés CuFeAs et CuFeSb, respectivement. Les 400 k-points sont obtenues à partir d'une division de $8 \times 8 \times 5$ dans les trois directions k_x , k_y et k_z respectivement, qui génère 30 points dans la zone de Brillouin irréductible, voir figure 2.

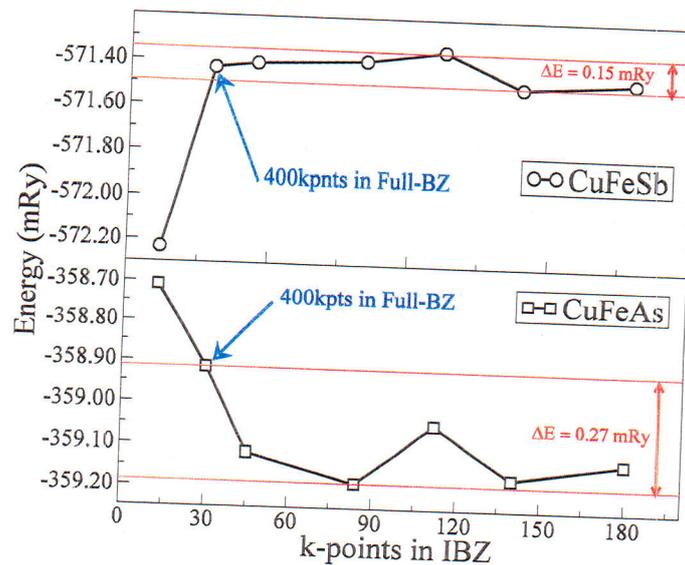


Figure 2. Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k pour les deux composés « CuFeAs » et CuFeSb ».

IV.3.2. Test de convergence du paramètre Rkmax :

Une fois qu'on a choisis le nombre de points k convenable, on fixe cette dernière et on change le paramètre Rkmax; on remarque que l'énergie converge avec l'augmentation des valeurs Rkmax. Les résultats sont représentés dans la figure 3, d'après cette figure nous avons donc choisi la valeur 8 puisque au-delà de cette valeur aucun gain important par rapport au temps de calcul n'a été apporté à la convergence de l'énergie totale pour les deux composés.

IV.4. Propriétés structurales :

Pour déterminer les propriétés structurales d'équilibre du composées « CuFeAs » et « CuFeSb », on a effectué un calcul « self-consistent » de l'énergie total pour différentes valeurs du volume, au voisinage du volume expérimental V_{exp} , quand on fait le premier calcul, on trouve qu'il y a des forces appliqués sur les deux atomes Cu et As (Sb) du composé CuFeAs (CuFeSb), pour cela on fait un deuxième calcul pour relaxer les positions atomique par minimisation des forces.

La structure des composées « CuFeAs » et « CuFeSb » est tétragonale, donc on a deux paramètre de maile a et c à optimiser. On fait le choix de faire optimiser l'énergie on fonction de volume et le rapport c/a . Lorsqu'on cherche le volume, premièrement on fixe le rapport c/a et on calcule l'énergie en variant le volume, et on trouve le volume optimisé par l'extrapolation de l'énergie totale à l'équation d'état en utilisant l'éq.1.

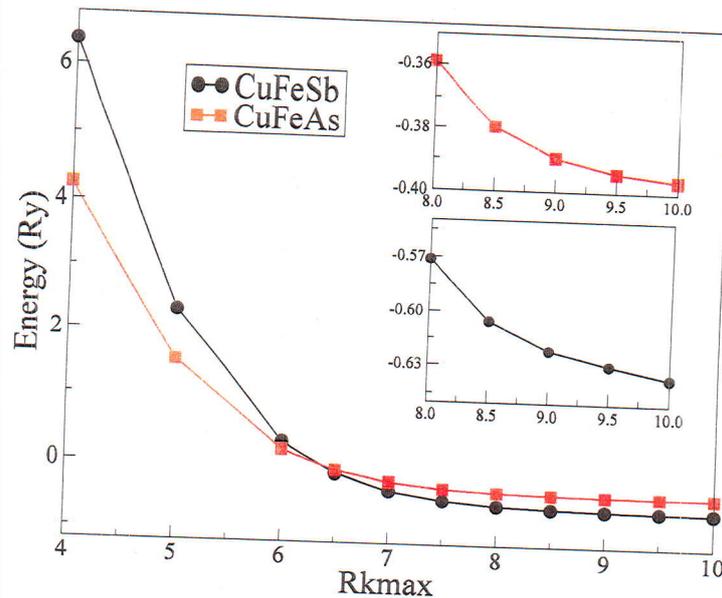


Figure 3. Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points Rk_{max} pour les deux composés « CuFeAs » et CuFeSb ».

On effectue un deuxième calcul où on fixe le volume optimisé et on varie le rapport c/a , et lorsqu'on trouve le nouveau rapport c/a on fixe ce dernier et on varie le volume de nouveau, et ainsi de suite. On arrête la procédure quand l'énergie totale est convergée.

La détermination du volume d'équilibre théorique est évaluée par l'extrapolation de l'énergie totale obtenue $E_{tot}(V)$ en fonction du volume, en utilisant l'équation empirique de Birch Murnaghan [7], ou l'équation d'état, donnée par la formule suivante :

$$E = E_0 + \frac{9}{16} V_0 \left(\frac{B}{14703.6} \right) [(\zeta^2 - 1)^3 B' + (\zeta^2 - 1)^2 (6 - 4\zeta^2)^2] \quad (1)$$

avec

$$\zeta = \left(\frac{V_0}{V} \right)^{1/3} \quad (2)$$

où B et B' représentent le module de compression et sa dérivée, respectivement. V_0 est le volume de l'état fondamental.

La Figure 4, donne la variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés « CuFeAs » et « CuFeSb » dans les trois ordres magnétiques PM, FM et AF pour les deux composés avant et après relaxation des positions atomiques.

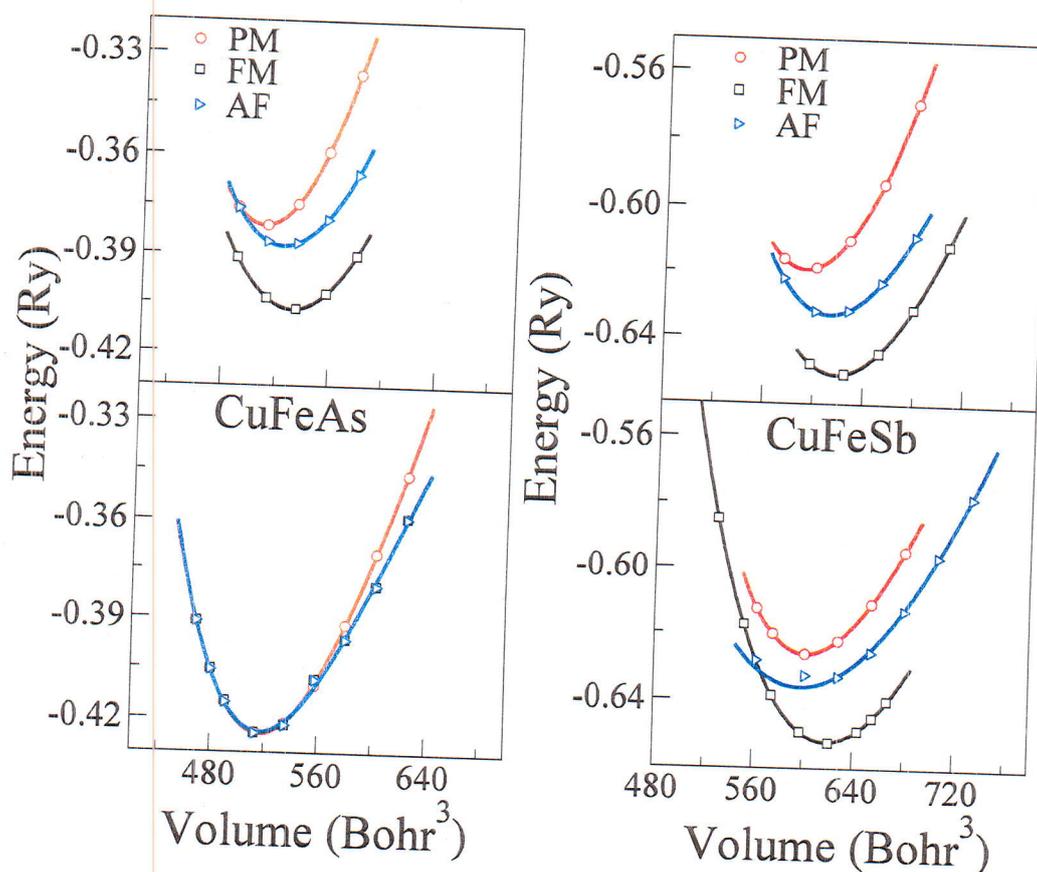


Figure 4. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux composés « CuFeAs » et « CuFeSb », le calcul en dessus se fait avant la relaxation des positions atomiques et le calcul en dessous se fait après la relaxation des positions atomiques.

D'après la Figure 4, on remarque que l'état magnétique stable est l'état ferromagnétique (FM) pour les deux composés avant et après relaxation des positions atomiques. Pour les deux composés et pour les positions atomiques expérimentales, on remarque que la phase magnétique ne change pas en fonction de pression. Après la relaxation on constate une grande diminution du couplage magnétique pour les deux composés et sans changement d'ordre magnétique pour le CuFeAs. Pour le composé CuFeSb on constate une transition magnétique de l'ordre FM vers AF avec l'augmentation de pression au voisinage du volume 560 Bohr³.

Nous avons résumé l'ensemble de nos résultats pour les paramètres structuraux dans le tableau 2 dans les trois ordres magnétiques considérés pour les deux composés. On constate qu'il y a un désaccord entre les paramètres de maille calculés et celle de l'expérimentale jusqu'à 0.1Å° pour *a* et 0.2Å° dans les deux phases PM et AF et 0.1Å° dans la phase FM pour *c*. A partir de ces résultats on remarque la grande dépendance entre les propriétés structurales et magnétiques.

Tableau 2 : Les paramètres de maille et les positions atomiques dans les trois ordres magnétiques PM, FM, AFM, sans et avec la relaxation des positions atomiques des deux composés « CuFeAs » et « CuFeSb ».

As		$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	Z_{Cu}	Z_X
N-relax	PM	3.6371	5.7240	-0.2950	0.2950
	FM	3.6878	5.8038	-0.2950	0.2950
	AF	3.6699	5.7756	-0.2950	0.2950
relax	PM	3.6523	5.7478	-0.2960	0.2661
	FM	3.6518	5.7471	-0.3078	0.2767
	AF	3.6516	5.7468	-0.3263	0.2496
exp	(a)	3.7433	5.9211	-0.2722	0.3044
	(b)	3.7442	5.8925	-0.2950	0.2950
	(c)	3.7355	5.873	-0.3240	0.2647
Sb					
N-relax	PM	3.8104	6.0541	0.2803	0.2941
	FM	3.8650	6.1408	0.2803	0.2941
	AF	3.8511	6.1189	0.2803	0.2941
relax	PM	3.8288	6.0833	0.2725	0.2701
	FM	3.8645	6.1400	0.2707	0.2975
	AF	3.8199	6.0692	0.2744	0.2865
exp	(d)	3.9346	6.2515	0.28033	0.29418

(a) Réf [8], (b) Réf [6], (c) Réf [9], (d) Réf [5].

IV.5. Propriétés électroniques et magnétiques :

Une fois le calcul auto-cohérent à l'équilibre est fini, il est possible d'accéder aux propriétés physiques du matériau étudié. Ces propriétés peuvent se présenter sous plusieurs formes, entre autres, les propriétés électroniques, dont l'importance réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau; elles comprennent les structures de bandes et les densités d'états totales et partiales.

Dans cette partie, nous avons analysé les résultats obtenus de la densité d'états totale des deux composés « CuFeAs » et « CuFeSb ». Les courbes de densités d'états électroniques (DOS : Density Of States) représentent le nombre d'états électroniques en fonction de l'énergie. Pour la représentation des DOS, l'origine des énergies est généralement fixée au niveau de Fermi.

Cet étude est important pour la connaissance des propriétés électroniques et magnétiques de chaque élément de ces deux composés et nous permettra de connaître la répartition et

l'occupation des états électroniques par rapport au niveau de Fermi. Dans notre calcul nous avons utilisé les paramètres de maille expérimentaux.

Dans le tableau 3 nous avons résumé l'ensemble de nos résultats pour les moments magnétiques de spin du Fe dans les trois ordres magnétiques considérés pour les deux composés. La première remarque est que nos calculs ont correctement prédit la structure magnétique stable même s'ils ont surestimé la valeur du moment magnétique. Le moment magnétique calculé est un peu élevé $1.98\mu_B$ ($2.31\mu_B$) par rapport au résultat expérimentale $0.33\mu_B$ ($1.70\mu_B$) pour le composé CuFeAs (CuFeSb). On remarque aussi la grande dépendance de la valeur de ΔE aux positions atomiques pour le composé CuFeAs. En revanche, le composé CuFeSb montre une petite dépendance à la hauteur de l'atome Sb.

La densité d'état totale des deux composés dans l'ordre PM est illustrée dans la figure 5. D'après la figure 5 les deux matériaux ont le caractère métallique dont le niveau de fermi situé dans une zone non nulle de la densité, ce qui caractérise l'aspect métallique de la structure. De plus, on remarque que la densité d'états pour les atomes As et Sb est plus faible et éloigné du niveau de fermi à $-2eV$ en-dessous du niveau de fermi. La densité d'états du Cu est plus élevé par rapport à la densité d'états du As et Sb due aux états d et elle est plus éloigné du niveau de fermi entre -2 et $-4eV$. Ces états profonds ne participent donc pas aux excitations électroniques de basses énergies.

Tableau 3 : L'énergie totale avant et après la relaxation des positions atomiques et le moment magnétique de spin du Fe des deux composés « CuFeAs » et « CuFeSb ». L'énergie dans le tableau est calculé par $\Delta E_x^{N-relax/relax} = E_x^{N-relax/relax} - E_{PM}^{N-relax/relax}$, avec $x = PM, FM, AFM$. Les résultats expérimentaux de ΔE représentent la température de Curie (Néel) / l'ordre magnétique stable FM (AF).

X =	As				Sb	
		$m(\mu_B/Fe)$	$\Delta E(mRy)$	$m(\mu_B/Fe)$	$\Delta E(mRy)$	
N-relax	FM	2.30	-42.8	2.38	-51.50	
	AF	1.99	-19.8	2.19	-30.14	
relax	FM	1.98	-9.33	2.31	-35.32	
	AF	0.78	5.5	1.97	-14.91	
Exp.		$0.33^{(a)}$	40 K / FM ^(a)	1.70	375 K / FM ^(d)	
		/	9 K / AF ^(b)			
		/	40 K / FM ^(c)			

(a) Réf [8], (b) Réf [6], (c) Réf [9], (d) Réf [5].

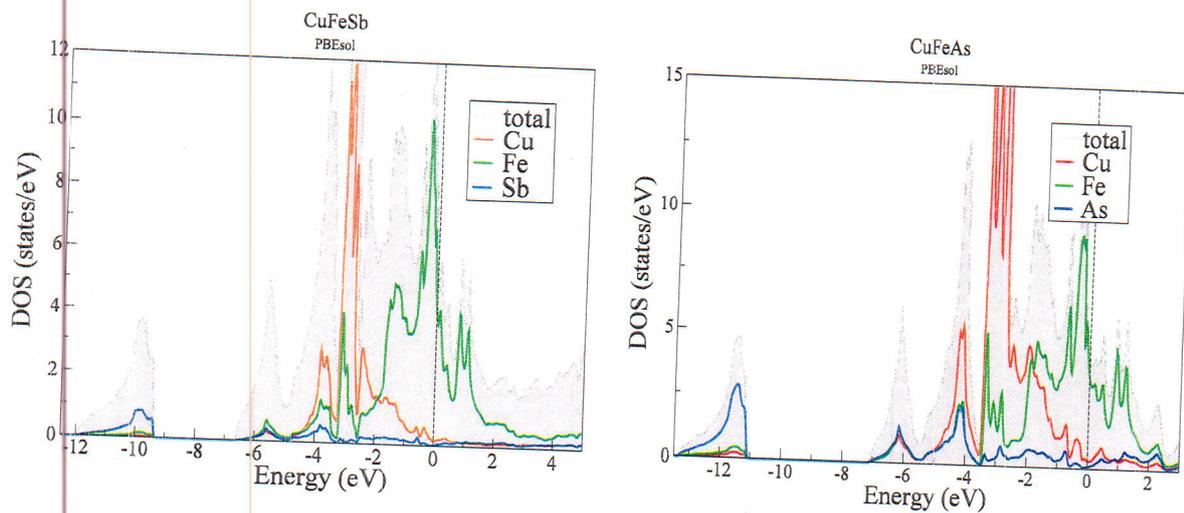


Figure 5. Courbes de densités d'états totales de l'ordre paramagnétique du « CuFeSb » et « CuFeAs ».

Par contre le pic le plus élevé de la densité au niveau de Fermi est le pic de l'atome du Fe. En effet, La structure de bandes des composés supraconducteurs à base de fer montre que seules les orbitales du fer sont impliquées au niveau de Fermi.

On remarque aussi une hybridation dans la DOS des atomes qui constituent chaque composé, cette hybridation est due aux orbitales d'énergies proches et également aux courtes liaisons, donc c'est une signe d'un grand caractère des liaisons métalliques entre les atomes des deux composés.

L'origine de magnétisme dans les composés CuFeAs et CuFeSb

Il faut d'abord décrire la configuration électronique du fer Fe^{2+} : $[Ar] 3d^6$ Il y a donc 6 électrons sur les couches incomplètes d.

Donc la densité du Fe est principalement associée aux contributions des états 3d, le niveau de Fermi situé dans zone non nulle de la densité, ce qui caractérise l'aspect métallique de la structure.

L'analyse détaillée de la densité d'état du Fe montre qu'il y a cinq orbitales d dégénérées de l'ion fer libre : d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ dans lesquelles se répartissent ces électrons, voir la figure 6. Les directions x et y sont suivant les liaisons Fe-Fe dans le plan carré des atomes de fer, et z la direction perpendiculaire à ce plan. Les atomes de fer sont situés au centre d'un tétraèdre de quatre atomes d'arsenic. Dans l'environnement d'un champ cristallin tétraédrique, la dégénérescence est levée et l'énergie des orbitales est abaissée ou augmentée suivant leur directionnalité, pointant ou non vers les orbitales 4p du ligand arsenic (Sb). Les niveaux

d'énergie des orbitales du fer se scindent alors en deux groupes t_{2g} et e_g . Les niveaux e_g contiennent les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$, doublement dégénérées. Les niveaux t_{2g} contiennent les autres, triplement dégénérées. En rajoutant l'influence du champ tétragonal, plus faible, il y a levée de dégénérescence, vu que les atomes de fer n'ont pas de voisins proches dans la direction z [10]. Ceci est la représentation la plus simpliste des niveaux d'énergie des orbitales du fer, déterminés par le champ des ligands et la symétrie locale, voir la figure 7.

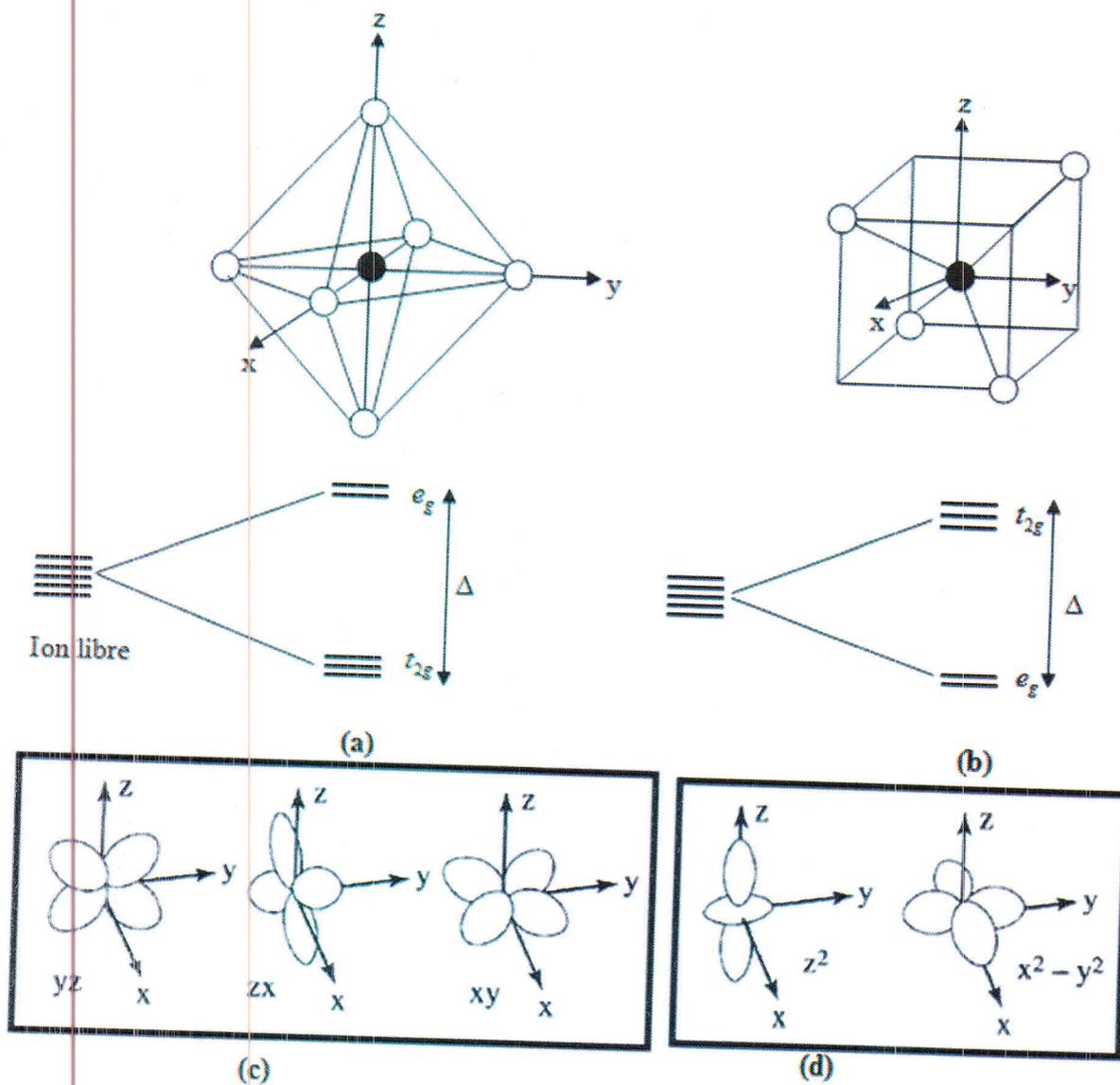


Figure 6. En haut, illustrations schématiques des niveaux d'énergie des orbitales (t_{2g} et e_g) dans un environnement (a) octaédrique et (b) tétraédrique. En bas, la distribution de charges angulaire des orbitales d, (c) t_{2g} et (d) e_g .

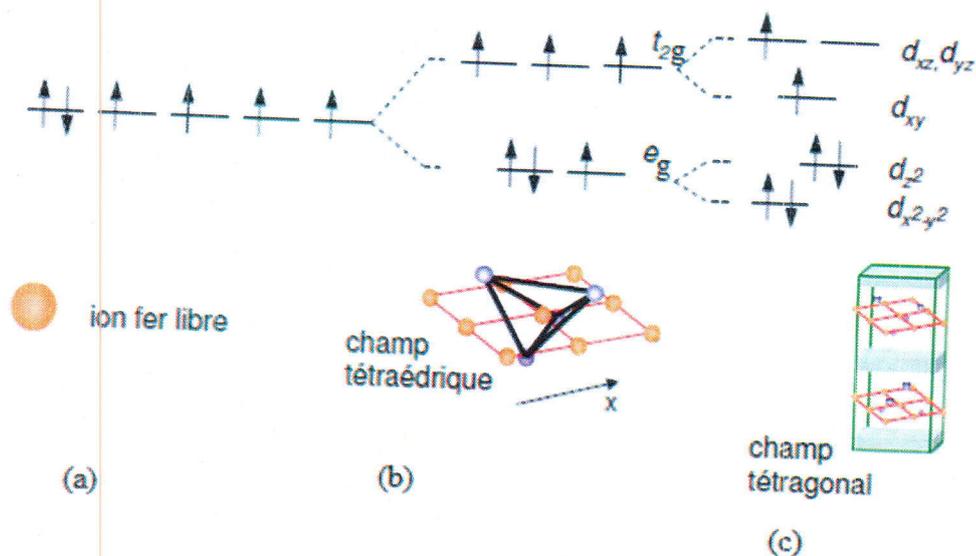


Figure 7. Niveaux d'énergie des orbitales (a) de l'ion fer libre (b) dans un champ tétraédrique, (c) dans un champ tétragonal.

La figure 8 donne la densité d'état partielle des états "d" du Fe dans l'ordre PM. D'après cette figure, la largeur de bande d'énergie ω de la densité d'états des orbitales t_{2g} du Fe au niveau de Fermi est plus étroite $\omega = 1eV$, cette largeur de bande ω est proportionnelle à l'inverse de la densité d'état au niveau de Fermi $D(E_F)$.

Stoner a introduit un modèle où l'on admet que la répulsion entre électrons de spins opposés est plus grande d'une quantité I que celle entre électrons de mêmes spins. Donc, si on a $I > \omega \rightarrow I > \frac{1}{D(E_F)} \rightarrow ID(E_F) > 1$; donc cette propriété montre que l'état non magnétique (PM) est instable d'après le critère de Stoner donc il faut passer à l'état magnétique pour avoir l'état stable.

Dans la figure 9 on représente la densité partielle des états t_{2g} ($d_{xy} + d_{xz}, d_{yz}$), et e_g ($d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$) dans l'ordre ferromagnétique. D'après cette figure, nous pouvons observer que les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ sont complètement occupées. De l'autre côté, les orbitales $d_{xy} + d_{xz}, d_{yz} \uparrow$ sont presque remplies et $d_{xy} + d_{xz}, d_{yz} \downarrow$ sont complètement vides. On remarque qu'il y a un transfert des électrons du Fe d'un état de spin down vers un état de spin up [11] afin de faire stabiliser l'ordre ferromagnétique et les résultats obtenus d'après le calcul de l'énergie totale des deux composés confirme ce résultat.

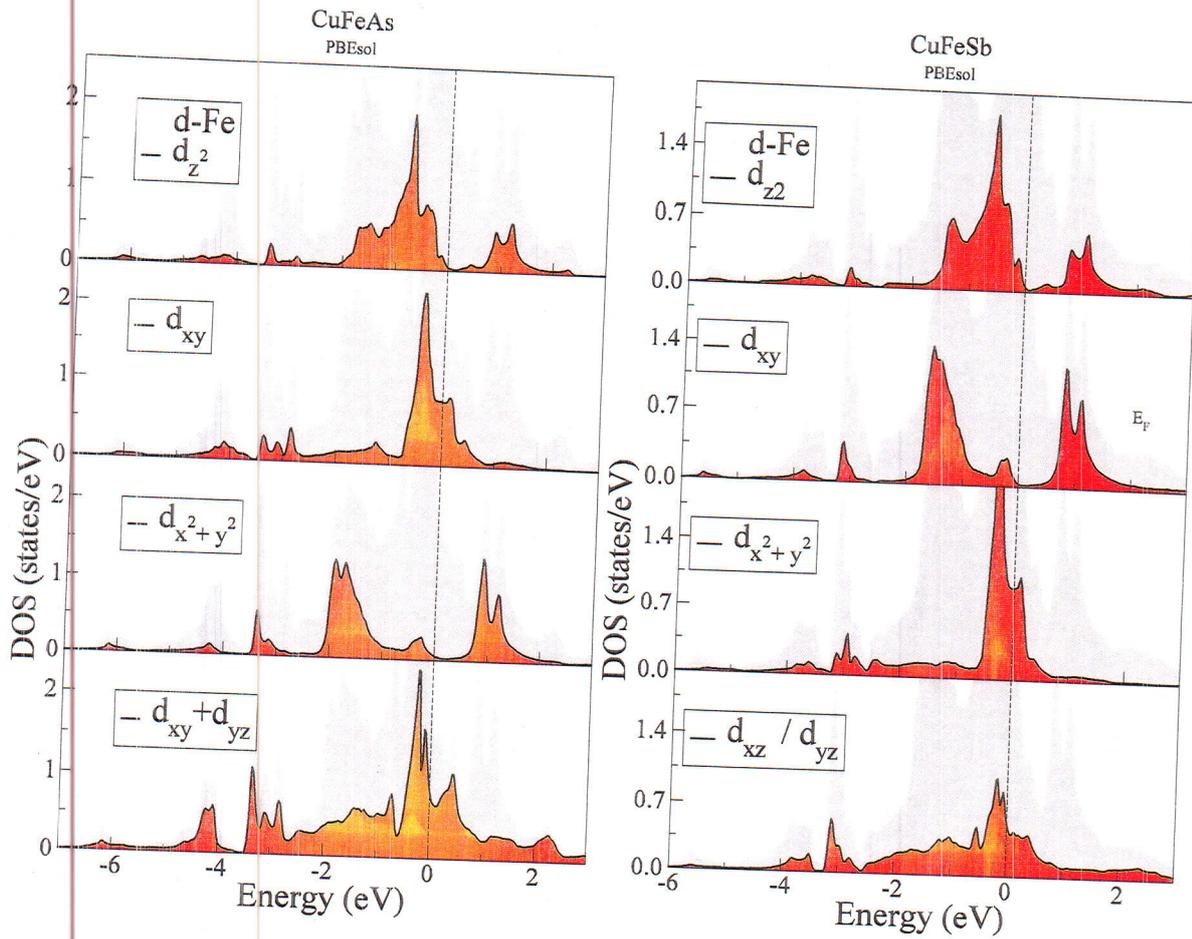


Figure 8. Courbes de densités d'états partielles des états "d" du Fe dans l'ordre paramagnétique du « CuFeAs » et « CuFeSb ». On note que les orbitale $d_{x^2-y^2}$ et d_{xy} sont inversés lors d'une rotation des axes de la structure de réseau choisi pour le composé CuFeSb, voir le texte et les figures 1 et 10.

Donc d'après le critère de Stoner la stabilité de l'état ferromagnétique est un résultat de la compétition entre l'énergie cinétique W des électrons et l'interaction coulombienne. On conclure que les orbitale t_{2g} du Fe sont l'origine du magnétisme dans les deux matériaux et que les deux composés ont un ferromagnétisme de Stoner.

A savoir que la répulsion I introduite dans ce critère est très difficile à évaluer dans la pratique on l'ajuste à l'expérience. Mais nous retiendrons que ce critère est montre que les métaux ferromagnétiques doivent présenter une grande densité d'états au niveau de fermi.

Il est important de remarquer que les axes de la structure cristalline du composé « CuFeSb » sont tournés de 45° par rapport à la structure du composé CuFeAs, pour cela la densité d'états de l'orbitale d_{xy} est remplacée par la densité d'états du $d_{x^2-y^2}$, la figure 10 représente la distribution angulaire de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ dans le repère xy, alors que cette

distribution angulaire représente l'orbitale d_{xy} dans le repère XY par la rotation autour de OZ.

La figure 7 donne un scénario proposé qui illustre le remplissage des orbitales t_{2g} et e_g allant de l'atome du Fe isolé qui contient 6 électrons dans la bande de valence 3d jusqu'à l'état solide du Fe. Dans nos composés l'environnement considéré est dans un champ cristallin tétragonal.

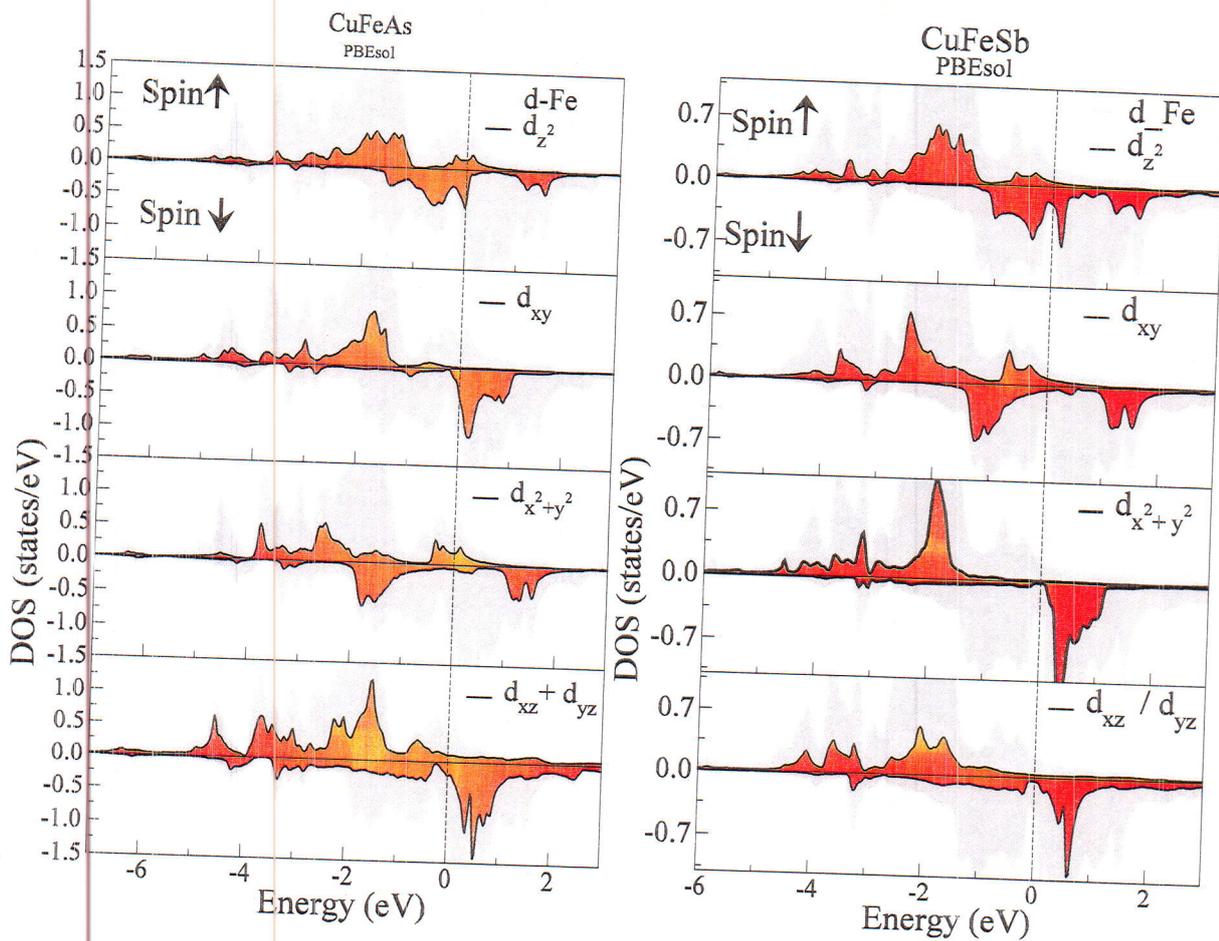


Figure 9. Courbes de densités d'états t_{2g} et e_g de l'ordre ferromagnétique du Fe dans les deux composés « CuFeAs » et « CuFeSb ». On note que les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{xy} sont inversées lors d'une rotation des axes de la structure de réseau choisi pour le composé CuFeSb, voir le texte et les figures 1 et 10.

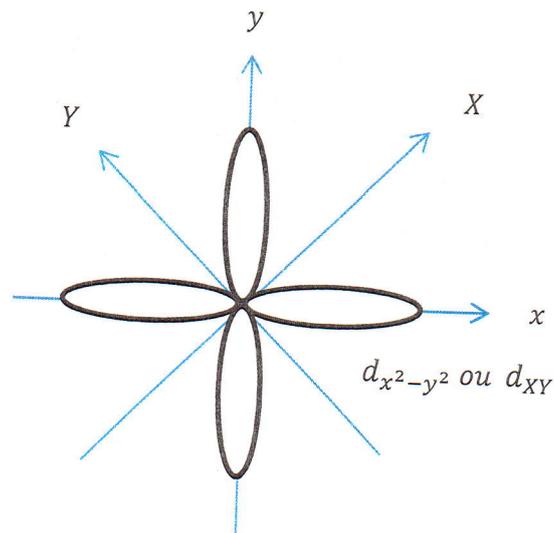


Figure 10. La distribution angulaire de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ ou d_{XY} suivant la direction du premier proche voisin.

IV.6. Etude de bloc de base « FeAs » et « FeSb ».

Dans cette partie de calcul, on va étudier une couche mince du bloc de base « FeAs » et « FeSb », c'est une couche quasi-2D dans la structure parente, et on supprime les couches de passage, Cette étude a été réalisée également par la méthode FP-LAPW (code Wien2k).

IV.6.1. Propriétés structurales

Pour étudier ces deux bloc de base on fait un calcul de supercellule tétragonale de ces deux composés « CuFeAs » et « CuFeSb ». Pour cela on laisse le paramètre de maille a constante ($a=b$) et on varie le paramètre c tel que $c' = 2c + 20Bohr$, donc en augmentant la distance entre les blocs de base pour construire la couche mince demandé, ensuite on lève tous les atomes de Cu; voir la figure 11.

L'étude de des deux couches minces « FeAs » et « FeSb » a été réalisée en utilisant des paramètres de calcul identiques à ceux des composés « CuFeAs » et « CuFeSb » $RK_{max} = 8$ et le nombre de points k est $8 \times 8 \times 1$ dans la zone de Brillouin irréductible.

Pour déterminer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des systèmes considérés, on a effectué un calcul « self-consistent » de l'énergie total pour les trois ordres magnétique, PM, FM et AF, quand l'on fait le premier calcul, on trouve que le système n'est pas stable puisque on trouve des forces appliqué sur ce deux blocs de base, pour cela on fait un deuxième calcul pour minimiser les forces et relaxer les positions atomiques.

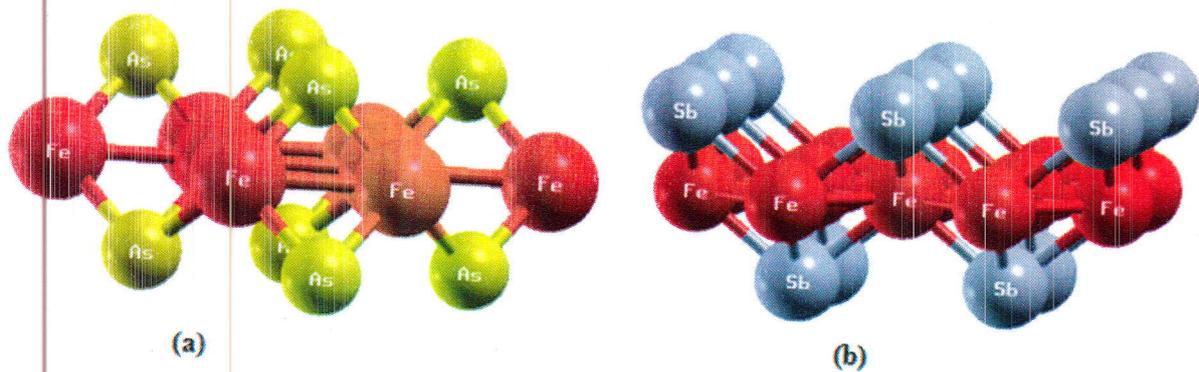


Figure 11 : Structure cristalline du (a) FeAs et (b) FeSb.

Tableau 4 : L'énergie totale avant et après relaxations et le moment magnétique de spin du Fe, dans les trois ordres magnétiques PM, FM, AFM. L'énergie dans le tableau est calculé par $\Delta E_x^{N_{relax/relax}} = E_x^{N_{relax/relax}} - E_{PM}^{N_{relax/relax}}$ avec $x = PM, FM, AF$.

FeX						
	avant relaxation			après relaxation		
X = As	PM	FM	AF	PM	FM	AF
ΔE (mRy)	0	-45.296	-43.8751	0	-14.55	-8.29
m (μ_B/Fe)	0	1.74	2.45	0	1.22	1.75
X = Sb	PM	FM	AFM	PM	FM	AFM
ΔE (mRy)	0	-52.341	-57.084	0	-33.01	-31.23
m (μ_B/Fe)	0	1.81	2.51	0	1.50	2.18

Dans le tableau 4, nous avons résumé l'ensemble de nos résultats dans les trois ordres magnétiques PM, FM et AFM obtenues pour les deux calculs. D'après le tableau 4, on remarque que l'état magnétique stable est l'état ferromagnétique (FM) pour les deux blocs de base dans les deux calculs.

IV.6.2. Propriétés électroniques :

Lorsque on fait une comparaison entre la densité d'états totale du « CuFeAs » ou « CuFeSb » et la densité d'états totale du « FeAs » ou « FeSb » respectivement, on remarque que il' y a un décalage de la densité d'états totale des atomes de Fe et As (Sb) vers l'énergie le plus élevé, et la densité d'états au niveau de fermi du « FeAs » et « FeSb » est élevé que la densité d'états du « CuFeAs » et « CuFeSb » voir la figure 12, mais on remarque aussi que la largeur de bande de l'atome de Fe est plus étroite, cette propriétés montre que l'état nom magnétique (PM) est instable d'après le critère de Stoner.

Dans la figure 13 on représente la densité partielle des états t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}), et e_g ($d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$) dans l'ordre ferromagnétique pour les deux blocs de base. D'après cette figure, nous pouvons observer que les orbitales e_g (d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$) \uparrow sont complètement occupés, mais les orbitales e_g (d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$) \downarrow sont presque demi remplies. De l'autre côté, les orbitales $d_{xy} + d_{xz}, d_{yz}$ \uparrow sont remplies et $d_{xy} + d_{xz}, d_{yz}$ \downarrow sont complètement vides. On remarque aussi qu'il y a un transfert des électrons du Fe d'un état de spin down vers un état de spin up [11] afin de faire stabiliser l'ordre ferromagnétique et les résultats obtenus d'après le calcul de l'énergie totale des deux composés confirme cette résultat. Dans ces deux blocs de base l'environnement considéré est dans un champ cristallin tétraédrique.

Les résultats de la densité d'états partielle des atomes de As et Sb (figure 14), confirment l'existence d'un pic de densité, et la dominance du caractère « p » dans la bande de valence.

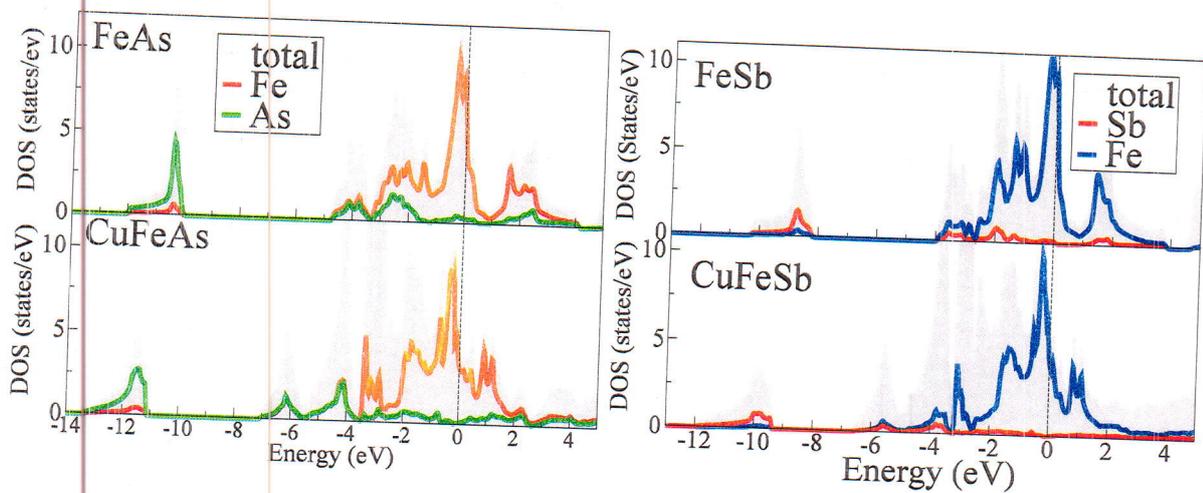


Figure 12. Courbes de densités d'états totales de l'ordre paramagnétique du « FeSb » et « FeAs ».

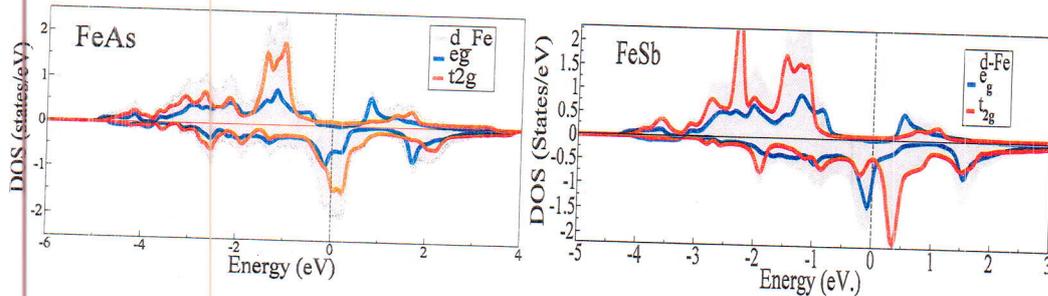


Figure 13. Courbes de densités d'états t_{2g} et e_g de l'ordre ferromagnétique du Fe pour « FeAs » et « FeSb ».

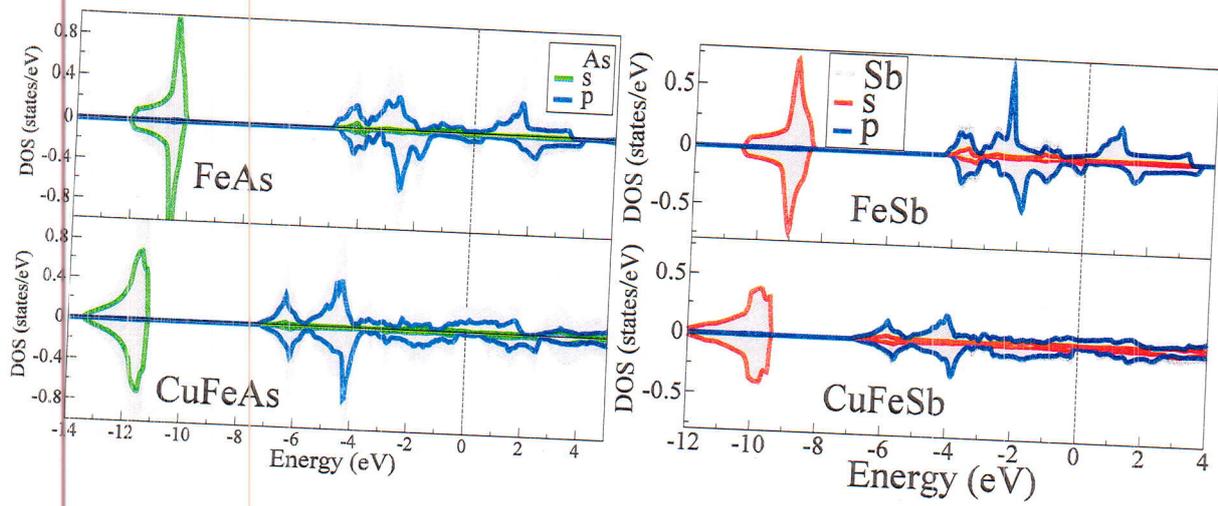


Figure 14. La densité d'état de As (Sb) suivant le nombre quantique « l » de l'ordre ferromagnétique.

Référence

- [1.] D.J. Singh, Plane Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 1994.
- [2.] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2
- [3.] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964), W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A140, 1133 (1965)
- [4.] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Phys. Rev. Lett. 100, 136406 (2008).
- [5.] QIAN et al. 2012, PHYSICAL REVIEW B 85, 144427 (2012).
- [6.] Thakur et al. 2014, J. Phys. Soc. Jpn. 83, 054706 (2014).
- [7.] F. Birch, Phys. Rev. 71, 809 (1947).
- [8.] QIAN et al., Phys. Rev. B 91, 014504 (2015).
- [9.] B. Lv, Ph. D. thesis, University of Houston, 2009.
- [10.] Ludivine Chauviere, Magnétisme et supraconductivité dans les pnictures de fer étudiées par diffusion Raman, Université Paris-Diderot - Paris VII, (2011).
- [11.] O. Gunnorsson, Magnétisme I (Fondements), Grenoble, EDP sciences, (2000).

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, magnétiques et électroniques des composés « CuFeAs » et « CuFeSb ». L'étude a été réalisée par la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code Wien2k, avec la nouvelle paramétrisation du GGA nommée GGA-PBEsol.

Nous avons montré que l'ordre ferromagnétique est l'ordre magnétique la plus stable pour les deux composés « CuFeAs » et « CuFeSb » et par un calcul auto-cohérent, nous avons déterminé les propriétés structurales d'équilibre de ces deux composés tel que les paramètres de maille a et c , le moment magnétique du Fe, les position atomique sur la direction z du Cu et As (Sb), quand on fait le premier calcul, on trouve qu'il y a des forces appliqués sur les deux atomes Cu et As (Sb) du composé CuFeAs (CuFeSb), pour cela on fait un deuxième calcul pour relaxer les positions atomique par minimisation des forces.

L'analyse de la densité d'états est importante pour la connaissance des propriétés électroniques et magnétiques de chaque élément de ces deux composés et nous permettra de connaître la répartition et l'occupation des états électroniques par rapport au niveau de Fermi. Cette analyse montre que les deux matériaux ont le caractère métallique dont le niveau de fermi situé dans une zone non nulle de la densité, ce qui caractérise l'aspect métallique de la structure. De plus, on remarque que la densité d'états pour les atomes As et Sb est plus faible et éloigné du niveau de fermi à -2eV en-dessous du niveau de fermi. La densité d'états du Cu est plus élevé par rapport à la densité d'états du As et Sb due aux états d et elle est plus éloigné du niveau de fermi entre -2 et -4eV . Par contre le pic le plus élevé de la densité au niveau de fermi est le pic de l'atome du Fe.

On remarque aussi une hybridation dans la DOS des atomes qui constituent chaque composé, cette hybridation est due aux orbitales d'énergies proches et également aux courtes liaisons, donc c'est une signe d'un grand caractère des liaisons métalliques entre les atomes des deux composés.

On outre, l'analyse détaillé de la densité d'état partielle des états "d" du Fe dans l'ordre PM montre que l'instabilité du critère de Stoner dans l'ordre PM est un résultat de la

compétition entre l'énergie cinétique des électrons (largeur de bande) et l'interaction coulombienne électron-électron. On conclure que les orbitale t_{2g} du Fe sont l'origine du magnétisme dans les deux matériaux et que les deux composés ont un ferromagnétisme de Stoner.

En fin nous avons fait une petite comparaison entre ces deux composés et leurs blocs de base « FeAs » et « FeSb » comme des couches mines. Le calcul auto-cohérent montre que l'ordre magnétique stable est l'ordre ferromagnétique.

La comparaison entre la densité d'états totale du « CuFeAs » et « CuFeSb » et la densité d'états totale du « FeAs » et « FeSb » respectivement, montre que il' y a un décalage de la densité d'états totale des atomes de Fe et As (Sb) vers l'énergie le plus élevé, et la densité d'états au niveau de fermi du « FeAs » et « FeSb » est élevé que la densité d'états du « CuFeAs » et « CuFeAs ».