

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Université 8 mai 1945 Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études
Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

Mekmouche Ikram

Intitulé

Transition métal-isolant de Mott : Etude ab-initio

Sous la Direction de :

Pr. Zanat Kamel

Juin 2019

Remerciements

Je remercie en premier lieu mon grand Dieu le tout puissant qui m'a éclairé le bon sentier et de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la santé pour terminer l'achèvement de ce modeste travail.

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de physique à l'université 8 mai 1945 à Guelma.

Mes remerciements s'adressent tout d'abord à mon encadreur le professeur ZANAT KAMEL, d'avoir encadré ce travail avec beaucoup de compétences. J'ai eu l'honneur d'être parmi vos étudiants de bénéficier de votre riche enseignement. Vos qualités pédagogiques et humaines sont pour moi un modèle. Votre gentillesse, et votre disponibilité permanente ont toujours suscité mon admiration. Merci pour votre rigueur scientifique et la confiance que vous m'avez accordée au cours de l'élaboration de ce mémoire, merci pour vos conseils éclairés.

Je remercie sincèrement monsieur BOUFELFEL AHMED, professeur à l'université 8 mai 1945 de Guelma.

Mes profonds remerciements vont aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur de participer et de juger ma thèse malgré leurs plans de charge.

J'adresse mes remerciements à mes parents (Ma mère et Mon père) pour leur soutien moral et financier ainsi leurs conseils et à toute la famille et tous mes amis et toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à construire ce travail, même par un petit sourire d'encouragement. Je tiens à remercier très sincèrement tous les membres de laboratoire de physique à l'université 8 mai 1945 de Guelma.

Dédicace

Au nom du dieu le clément et le miséricordieux louange à ALLAH le tout puissant

Je dédie ce modeste travail en signe de respect, reconnaissance et de remerciement :

À mes chers parents que j'aime plus que tout le monde, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études « Dieu les protèges ».

À ma chère grande mère qui m'a accompagnée par ses prières, sa douceur, puisse Dieu lui prêter longue vie et beaucoup de santé et de bonheur dans les deux vies.

À mes chères et adorables sœurs Malek et Alla, à mon frère Moncef, en témoignage de mon affection fraternelle, de ma profonde tendresse et reconnaissance, je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès et que Dieu, le tout puissant, vous protège et vous garde.

À mes amis de toujours : Hana, Hadjer, Somia, Marwa, Kawtar, Houda, Samia, Imen ..., en souvenir de notre sincère et profonde amitié et des moments agréables que nous avons passés ensemble. Veuillez trouver dans ce travail l'expression de mon respect le plus profond et mon affection la plus sincère.

Une spéciale dédicace pour cette personne qui compte déjà énormément pour moi et pour qui je porte beaucoup de tendresse et de respect, à toi Saida.

À toute ma famille pour son soutien tout au long de mon parcours universitaire.

À tous ceux qui me sont chers et toutes les personnes qui ont participé à l'élaboration de ce travail.

Merci d'être toujours là pour moi.

« MEKMOUCHE IKRAM »

Résumé

Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'oxyde de nickel dans les trois phases magnétiques : paramagnétique (PM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétiques (AF) 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 à potentiel total (FP-LAPW) qui est implémentée dans le code Wien2k. Nous avons constaté que les approches basées sur la DFT dans les cadres d'approximation de gradient généralisés ne permettent pas de prédire la configuration correcte de l'état fondamental. Alors que la méthode DFT plus la répulsion coulombienne sur site U (DFT+U) prédit l'ordre AF qui correspond bien à l'expérience. Nous avons constaté que la transition métal-isolant est accompagnée d'une transition de phase magnétique dont le gap d'énergie correct s'est produite à $U_{\text{eff}} = 7\text{eV}$. Il est également montré que les effets de magnétisme et de corrélation sont importants dans la formation de la bande interdite dans ce composé. Nos résultats calculés par TB-mBJ montrent la même tendance de la bande interdite.

Abstract

The structural, electronic and magnetic properties of nickel oxide in the three magnetic phases : paramagnetic (PM), ferromagnetic (FM) and antiferromagnetic (AF) are studied based on density functional theory (DFT). We have used Full-Potential Linearized Augmented Plane wave (FP-LAPW) method implemented in the Wien2k code. We found that the density functional theory (DFT) based approaches within the generalized gradient approximation frameworks fail to predict the correct ground state configuration. While the DFT method plus on-site Coulomb repulsion U (DFT+U) predict the AF ordering, in good agreement with experiment. We found that the metal-insulator transition is accompanied by a magnetic phase transition whose correct energy gap has occurred at $U_{\text{eff}} = 7\text{eV}$. It is shown also that magnetism and correlation effects are important in band-gap formation in this compound. Our calculated results by TB-mBJ show the same trend of the band gap.

ملخص

تمت دراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية و المغناطيسية لأكسيد النيكل في المراحل المغناطيسية الثلاثة: الغير مغناطيسية (PM), المغناطيسية الحديدية (FM) و المغناطيسية المضادة (AF) في إطار نظرية الكثافة الدالية (DFT). استخدمنا طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا في تقريب الكمون الكلي ($FP-LAPW$) والتي تم برمجتها في $Wien2k$. لقد وجدنا أن نظرية الكثافة الدالية المستندة على تقريب التدرج المعمم فشلت في التنبؤ بالحالة الأرضية الصحيحة. بإدخال التصحيح المسمى $+U$ على التناظر الكولومبي المتبادل بين الالكترونات المتزاوجة حسب مبدأ باولي على الطريقة $DFT + U$ وجدنا أن الحالة الأرضية للمركب هي مغناطيسية مضادة والتي توافق تمامًا النتائج التجريبية. بالإضافة الى ذلك وجدنا أن الانتقال من الحالة المعدنية الى عازل يكون مصحوب بانتقال مغناطيسي عند $U_{\text{eff}} = 7 \text{ eV}$ حيث أن هذه القيمة لـ U تعطينا القيمة الصحيحة للفجوة الطاقية. كما تبين لنا أن المغنطة وتأثير الارتباط الالكتروني مهمة في تشكيل الفجوة الطاقية في هذا المركب. أظهرت نتائجنا المحسوبة بواسطة التقريب $TB-mBJ$ للفجوة الطاقية والعزم المغناطيسي تطابق مع تلك المحسوبة تجريبيا.

Table des matières

Chapitre 1 : Introduction Générale	1
Bibliographie	5
Chapitre 2 : Fondements théoriques des isolants de Mott	
2.1 Systèmes fortement corrélés	6
2.2 Transition Métal-isolant	6
2.3 Isolant de Mott.....	7
2.4 Modèle de Hubbard.....	8
2.5 Magnétisme.....	9
2.5.1 Les différents types du comportement magnétique	10
2.5.1.1 Diamagnétisme	10
2.5.1.2 Paramagnétisme	11
2.5.1.3 Ferromagnétisme.....	12
2.5.1.4 Antiferromagnétique	13
2.5.1.5 Ferrimagnétisme	14
2.6 Le modèle de Stoner du ferromagnétisme itinérant	14
2.7 Origine du magnétisme	17
2.8 Les interactions d'échanges	18
2.8.1 Échange direct	21
2.8.2 Superéchange	21
2.8.3 Interaction d'échange indirect dans les métaux 4f	23
2.8.4 Interaction d'échange dans les métaux 3d	24
2.8.5 Double échange	25
2.9 Le magnétisme dans l'isolant de Mott	26

Bibliographie	28
Chapitre 3 : Formalisme théorique et Méthodes de calcul	
A) Formalisme théorique	30
3.1 Introduction	30
3.2 L'équation à plusieurs corps	30
3.3 Les approximations fondamentales	32
3.3.1 L'approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique	32
3.3.2 L'approche de Hartree	33
3.3.3 L'approximation de Hartree-Fock	35
3.4 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	35
3.4.1 Modèle de Tomas-Fermi	36
3.4.2 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn	37
3.4.3 Les équations de Kohn-Sham	38
3.4.4 Les effets d'échange et de corrélation électronique	40
3.4.4.1 L'approximation de la densité locale (LDA)	40
3.4.4.2 L'approximation de la densité de spin locale (LSDA)	41
3.4.4.3 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	42
3.4.4.4 L'approximation LDA+U	43
3.4.4.5 Approximation de Becke-Jonshon modifiée (mBJ)	44
3.4.5 Procédure de résolution des équations de Kohn-Sham	45
3.5 Théorème de Bloch	47
3.6 La méthode des ondes planes	48
3.7 La méthode APW	49
3.8 La méthode LAPW	51
3.9 Principaux choix d'implémentation dans la DFT	53
3.10 Conclusion	55

Bibliographie	56
Chapitre 4 : Résultats et discussion	
4.1 Introduction	58
4.2 Détail de calculs	60
4.2.1 Test de convergence du nombre de points k	61
4.2.2 Test de convergence du paramètre Rkmax	62
4.3 DFT	63
4.3.1 Phase paramagnétique	63
4.3.1.1 Propriétés structurales	63
4.3.1.2 Propriétés électroniques	65
4.3.2 Phase ferromagnétique	68
4.3.3 Phase antiferromagnétique	71
4.4 DFT+U	75
4.4.1 Phase paramagnétique	75
4.4.2 Phase antiferromagnétique	78
4.5 Conclusions	81
Bibliographie	82
Chapitre 5 : Conclusion générale	83

Liste des figures

Figure 2.1 Variations sous champ magnétique de l'aimantation (a) et variation thermique de la susceptibilité magnétique (b) pour une substance diamagnétique.....	11
Figure 2.2 Paramagnétisme des atomes libres.....	12
Figure 2.3 Ferromagnétisme : (a) Réseau de spins - (b) Variation sous champ de l'aimantation ($T_1 < T_C < T_2 < T_3$)- (c) Variation thermique de $1/\chi$ - (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.....	12
Figure 2.4 Antiferromagnétisme : (b) réseau de spin – (c) $M(H)$ – (d) $\chi^{-1}(T)$	13
Figure 2.5 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.....	14
Figure 2.6 Densité d'états pour les électrons de spin et \downarrow	16
Figure 2.7 Ferromagnétisme fort (à gauche) et faible (à droite)	16
Figure 2.8 (a) Densité d'états des bandes 3d et 4s du cuivre. Le niveau de Fermi est situé dans la bande 4s où la densité d'états est faible à cause de sa largeur importante. (b) Même graphique pour le nickel. Le niveau de Fermi est dans un maximum de densité d'états de la bande 3d qui est beaucoup plus étroite. Le critère de Stoner est satisfait.....	17
Figure 2.9 Illustration schématique de l'échange direct, dans lequel les ions magnétiques interagissent en raison du recouvrement de leurs distributions de charge.....	21

Figure 2.10 Ni_1 et Ni_2 ions de transition, O : ion O^{2-} , L'orbitale p orientée le long de l'axe $Ni_1 - Ni_2$ s'hybride avec les orbitales d des ions Ni_1 et Ni_2	22
Figure 2.11 Dans la configuration (a), seul un des électrons p de l'ion O-2 (dont le spin est \downarrow) peut se délocaliser, alors que dans la configuration (b) les deux électrons de l'ion O^{2-} peuvent se délocaliser, l'un sur M_1 , l'autre sur M_2	23
Figure 2.12 Oscillations de l'interaction entre deux moments magnétiques.....	24
Figure 2.13 Ferromagnétisme d'une bande presque vide.....	25
Figure 2.14 Antiferromagnétisme d'une bande à moitié pleine. La valeur des interactions entre les moments magnétiques 3d dépend beaucoup de la structure électronique.....	25
Figure 2.15 En raison de la règle de Hund, l'électron supplémentaire de l'ion Mn^{+3} ne peut se déplacer sur un site voisin Mn^{+4} que si les spins sont parallèles (configuration a). Dans la configuration b, l'électron supplémentaire reste localisé sur Mn^{+3}	26
Figure 3.1 Le cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	46
Figure 3.2 Partition de l'espace selon la méthode APW : division de l'espace en région sphérique et interstitielle.	50
Figure 3.3 Visualisation schématique des principaux choix d'implémentation dans la DFT.....	53
Figure 4.1 Le tableau périodique des éléments chimiques.....	58
Figure 4.2 Structure cristallographique d'oxyde de nickel.....	59
Figure 4.3 Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k pour le NiO.....	62

Figure 4.4 Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points Rkmax pour le NiO.....	62
Figure 4.5 La variation de l'énergie totale en fonction du volume d'élément NiO.....	64
Figure 4.6 La densité d'état totale de NiO dans l'ordre PM sans spin polarisé, le niveau de fermi est représenté par une ligne discrète verticale. (b) la densité d'état partielle de Ni. (c) la densité d'état partielle de O.....	66
Figure 4.7 Structure de bandes d'énergie du « NiO » de l'ordre PM sans spin polarisé calculée par GGA-PBEsol.....	67
Figure 4.8 Illustration schématique pour NiO dans la structure FM.....	68
Figure 4.9 La densité d'état totale de NiO dans l'ordre FM avec spin polarisé, le niveau de fermi est représenté par une ligne discrète verticale. (b) la densité d'état partielle de Ni ₁ . (c) la densité d'état partielle de Ni ₂ . (d) la densité d'état partielle de O.....	69
Figure 4.10 En haut Illustrations schématiques des orbitales (t_{2g} et e_g) de effet d'un champ cristallin dans un environnement octaédrique. En bas, la distribution de charges angulaire des orbitales (t_{2g} et e_g)	70
Figure 4.11 Illustration schématique pour NiO dans les structures AF [111]	71
Figure 4.12 La densité d'état totale de NiO dans l'ordre AF [111] avec spin polarisé, le niveau de fermi est représenté par une ligne discrète verticale. (b) la densité d'état partielle de Ni ₁ . (c) la densité d'état partielle de Ni ₂ . (d) la densité d'état partielle de O.....	72
Figure 4.13 Dans la configuration (a), seul un des électrons p de l'ion O^{2-} (dont le spin est \downarrow) peut se délocaliser, alors que dans la configuration (b) les deux électrons de l'ion O^{2-} peuvent se délocaliser, l'un sur Ni ₁ , l'autre sur Ni ₂	74

Figure 4.14 Structure de bandes d'énergie du « NiO » dans l'ordre AF [111] avec spin calculée par GGA-PBEsol.....	74
Figure 4.15 La densité d'état totale de NiO dans l'ordre PM sans spin polarisé, le niveau de fermi est représenté par une ligne discrète verticale. (b) la densité d'état partielle de Ni. (c) la densité d'état partielle de O.....	76
Figure 4.16 Structure de bandes d'énergie du « NiO » de l'ordre PM sans spin polarisé calculée par GGA+U.....	77
Figure 4.17 La densité d'états totale de NiO dans l'ordre AF évoluée avec l'augmentation de U.....	78
Figure 4.18 Structure de bandes d'énergie du « NiO » dans l'ordre AF [111] avec spin calculée par GGA+U.....	79
Figure 4.19 La densité d'état totale de NiO dans l'ordre AF [111] avec spin polarisé déterminée par la GGA, GGA+U et TB-mBJ.....	80

Liste des tableaux

Tableau 4.1 Propriétés structurales de NiO.....	65
Tableau 4.2 Le gap d'énergie (eV) et le moment magnétique $m(\mu_B)$ de « NiO » AF [111] calculé par la GGA , GGA+U et TB-Mbj en comparaison avec l'expérimental.....	81

Liste des abréviations

PM	Paramagnétique.
FM	Ferromagnétique.
AF	Antiferromagnétique.
DFT	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory).
LDA	Approximation de la densité locale (Local Density Approxiamtion).
LSDA	Approximation de la densité de spin locale.
LDA+U	Approximation de la densité locale + le terme de répulsion Hubbard.
mBJ	Becke-Jonshon modifiée.
PBE	Pedrew, Burke et Ernzerhof.
DOS	Densité d'états électroniques.
APW	Ondes planes augmentées.
LAPW	Ondes planes augmentées linéarisées.
FP-LAPW	Ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total.
GGA	Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation).

Comprendre les lois qui régissent l'univers est un rêve aussi vieux que l'humanité, *"le test suprême du physicien est de parvenir à des lois élémentaires universelles à partir desquelles le cosmos peut être construit par des électrons"* Einstein a déclaré [1].

La première description théorique réussie des métaux, des isolants et de leurs transitions est basée sur des systèmes électroniques non interagissants ou faiblement interagissants. La théorie de bande [2] établit une distinction générale entre les métaux et les isolants à température zéro en fonction du nombre d'électrons et du remplissage des bandes électroniques. Pour les isolants, la bande la plus haute est complètement remplie et pour les métaux, elle est partiellement remplie. En d'autres termes, le « niveau de Fermi » se situe dans une bande interdite (gap) dans les isolants car il faut une énergie pour exciter l'électron au plus bas état possible pour transporter le courant électrique. Tandis que le niveau de Fermi se situe à l'intérieur de cette bande pour les métaux. Dans la théorie des électrons non interagissants, la formation de la structure de bande est totalement due à la structure de réseau périodique des atomes dans les cristaux. Cette distinction fondamentale entre les métaux et les isolants a été proposée et établie dans les premières années de la mécanique quantique (Bethe 1928 [3], Sommerfeld 1928 [4], Bloch, 1929[5]). Les matériaux que nous comprenons bien comprennent de bons isolants tels que le silicium, le germanium, et de bons métaux tels que l'argent, l'or et le cuivre. Au début des années 1930, il a été reconnu que les isolants présentant un faible écart énergétique entre la bande la plus remplie et la bande vide la plus basse seraient des semi-conducteurs dus à l'excitation thermique des électrons (Wilson 1931 [6], Fowler 1933 [7]). Plus de quinze ans plus tard, le transistor a été inventé par Shockley, Brattain et Bardeen.

En 1937, De Boer et Verwey ont noté que de nombreux oxydes de métaux de transition avec une bande d'électrons d partiellement remplis étaient néanmoins de

mauvais conducteurs et souvent des isolants. En ce qui concerne leur rapport, Peierls [8] a suggéré que la répulsion coulombienne (U) était l'origine de la localisation des électrons dans les systèmes fortement corrélés. A partir de 1949, Mott [9] a relancé et développé les propositions de Boer, Verwey et Peierls.

Ces observations ont lancé histoire du domaine des électrons fortement corrélés, en particulier pour comprendre comment des bandes partiellement remplies pourraient être des isolants et au fur et à mesure comment un isolant pourrait devenir un métal en raison de la modification de paramètres contrôlables. Cette transition est appelée la transition métal-isolant (MIT).

Le sujet des transitions métal-isolant est devenu un domaine de recherche très vaste et complexe. Dans de nombreux matériaux complexes, en particulier dans les oxydes de métaux de transition et d'autres systèmes fortement corrélés, l'émergence de la transition métal-isolant s'accompagne souvent de modifications de la symétrie magnétique ou structurelle.

La résolution de l'équation de Schrödinger [10] est un problème fondamental en physique de la matière condensée. Il devient donc souhaitable que des méthodes pratiques approximatives d'application de la mécanique quantique soient développées, ce qui peut conduire à une explication des principales caractéristiques des systèmes atomiques complexes sans trop de calculs.

La statistique de Fermi-Dirac permet de comprendre la structure du tableau périodique et la base de la liaison chimique. Ceci est bien décrit dans l'approche de Hartree-Fock [11,12]. Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Dans certains cas, les techniques de simulation ont pu remplacer l'expérience, parfois coûteuse, dangereuse où même inaccessible au laboratoire. Les méthodes ab-initio (méthode de premier principe) utilisant seulement les constantes atomiques comme données pour la résolution L'équation de Schrödinger. La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) qui a été initié par les œuvres de Walter Kohn, Pierre Hohenberg et Lu Sham, [13,14] qui indique que l'état fondamental des systèmes d'électrons en interaction peut être trouvé en minimisant une

fonctionnelle universelle de la densité dans un champ externe supplémentaire et de prédire les propriétés de nombreux systèmes. La théorie de la fonctionnelle de la densité présente en effet l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement au sein de son formalisme. Cet aspect revêt un caractère relativement important, en particulier pour le traitement des oxydes de métaux de transitions considérés au cours de cette étude.

En pratique, de bonnes approximations de la densité fonctionnelle universelle sont connues. Le plus largement utilisé est l'approximation de densité locale (LDA) [15] et l'approximation de gradient généralisée (GGA) [16,17] et le succès de la DFT repose en fait sur le fait que ces formes approximatives relativement simples et générales donnent de très bonnes descriptions des propriétés de divers systèmes à l'état solide et moléculaires. Les calculs approximatifs de DFT sont utilisés pour prédire de nombreuses propriétés de matériaux basés principalement sur le fait que les calculs précédents ont montré que ces propriétés étaient en bon accord avec l'expérience sur d'autres matériaux. Cependant, ces approximations simples ont des déficiences importantes, en particulier dans le traitement de systèmes dits fortement corrélés (les systèmes dont les propriétés à basse énergie sont dominées par des corrélations électron-électron). L'exemple le plus simple est l'échec de ces approximations à décrire les états fondamentaux isolants des isolants de Mott [18], tels que l'oxyde de nickel (NiO), les matériaux de Kondo et de fermions lourds, les cristaux organiques et bien d'autres. La caractéristique de ces matériaux est que certains de leurs électrons ne sont ni parfaitement localisés, ni entièrement itinérants. Ces électrons ne peuvent plus être considérés individuellement. Une des méthodes les plus simples pour aller au-delà de la LDA est fournie par « *LDA + U* » implémenté dans le modèle de l'Hubbard qui est le plus simple et le plus utilisé dans la correction de la DFT.

L'oxyde de nickel montre (NiO) clairement l'échec de la DFT de capter l'état fondamental correct dans les systèmes fortement corrélés, dans laquelle il est considéré comme un métal ferromagnétique, tandis que nos calculs de la DFT+U s'accordent bien avec les résultats expérimentaux qui montrent une phase antiferromagnétique d'un isolant de Mott.

Parmi les méthodes *ab-initio*, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) qui est l'une des méthodes les plus précises actuellement

pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode FP-LAPW est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe. Il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique.

Dans ce travail nous présentons l'étude de premiers principes (ab-initio) faisant intervenir le code Wien2k pour le calcul des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'oxyde de nickel, tel que on a utilisé la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) pour les différentes phases magnétiques et aussi la DFT+ U pour montrer la phase isolante du NiO.

La présentation de ce travail va s'articuler autour de quatre chapitres :

- ✓ **Le premier chapitre** : contient l'introduction générale.
- ✓ **Le deuxième chapitre** : présente les fondements théoriques des isolants de Mott.
- ✓ **Le troisième chapitre** : contient la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), les différentes approximations qui lui sont associées et la méthode de calcul qui est celle la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW).
- ✓ **Le quatrième chapitre** : contient les résultats obtenus et leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux expérimentaux disponibles en littérature.

Finalement, on terminera par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Bibliographie

- [1] Duan, F, & Guojun, J, *Introduction To Condensed Matter Physics*, (World Scientific Publishing Company, China, 2005).
- [2] Reiche, F, *The quantum theory*, (EP Dutton and Company, New York, 1930).
- [3] Bethe, H, *Ann. Phys*, **87**, (1928), 55.
- [4] A. Sommerfeld, *Z. Phys*, **47**, (1928),32.
- [5] Bloch, F., *Z. Phys*,**57**, (1929), 545.
- [6] Wilson, A. H. *Proc. Phys. Soc*,**133**, (1931), 458.
- [7] Fowler, R. H., *Progress in Low Temperature Physics*, (Proc. Phys. Soc, 1933).
- [8] Peierls, R., *Discussion of the paper by de Boer and Verwey*, (Proc. Phys. Soc,1937).
- [9] Mott, N. F., *Discussion of the paper by de Boer and Verwey*, (Proc. Phys. Soc, 1937).
- [10] E. Schrödinger, *Ann. Phys*, **79**, (1926), 361-376.
- [11] Hartree, D. R, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*,**24**, (1938), 110.
- [12] V. Fock, *Z. Phys*, **61**, (1930), 126-148.
- [13] Hohenberg.P, Kohn, W, *Inhomogeneous electron gas*, (Physical review, 1964).
- [14] Kohn, W, Sham, L. J, *Physical review*,**140**, (1965), A1133-A1138.
- [15] Becke, A. D, *Physical review A*,**38**, (1988), 3098.
- [16] Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., & Frôlais, C, *Physical Review B*, **46(11)**, (1992), 6671.
- [17] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M, *Physical review letters*, **77(18)**, (1996), 3865.
- [18] Mott, N. F, Metal-insulator transition, *Reviews of Modern Physics*, **40**, (1968),677.

2.1 Systèmes fortement corrélés :

Les matériaux à fortes corrélations électroniques sont des matériaux dans lesquels le mouvement d'un électron dépend des positions et des mouvements de tous les autres électrons en raison de l'interaction de Coulomb à longue portée [1].

Les matériaux à fortes corrélations électroniques sont caractérisés par l'échec des descriptions en termes de fonctions d'ondes de particules indépendantes. Cette situation est fréquente dans le cas de matériaux à bandes étroites, dans lesquels les électrons hésitent entre un comportement itinérant et un comportement localisé. C'est le cas des métaux de transition (couches 3d, 4d, 5d) et surtout de leurs oxydes comme par exemple le Fe, Ni ..., des composés de terres rares et d'actinides (couches 4f et 5f), et de nombreux solides moléculaires [2].

La description des interactions entre les électrons dans les systèmes fortement corrélés est l'un des grands défis de la physique contemporaine de l'état solide. Des nouveaux phénomènes émergent dans les systèmes fortement corrélés. Le phénomène de transition métal-isolant est le plus célèbre, dans lesquels l'isolant de Mott [3] émerge.

D'autres exemples de phénomènes émergents et de nouvelles fonctionnalités dans les systèmes fortement corrélés tel que : « la supraconductivité à haute température, effet magnétorésistance colossal CMR, l'effet magnétocalorique, multiferroïcité et dilatation thermique négative » [4].

2.2 Transition Métal-isolant :

La mécanique quantique a été utilisée pour clarifier les propriétés de transport des solides. À présent, les métaux, les semi-conducteurs et les isolants sont classés selon la théorie des bandes des solides [5].

Dans les métaux, les hautes bandes des substances sont partiellement remplies ou vides, tandis que les isolants sont complètement remplis par les électrons avec une bande interdite importante (le gap). Les isolants qui possèdent des écarts d'énergie faibles seraient des semi-conducteurs.

Bien que la théorie des bandes a prédit avec succès les propriétés électroniques de nombreux solides, elle n'a pas permis de prédire les propriétés électroniques de nombreux oxydes de métaux de transition avec des orbitales d partiellement remplies, qu'ils devraient être métallique selon la théorie des bandes mais sont en réalité des « *isolants de Mott* ». C'est le phénomène de : transition métal-isolant.

Les transition métal-isolant peuvent être catégorisées en fonction de l'interaction dominante conduisant le matériau dans la phase isolante [6,7] :

- 1) Les isolants dus à l'interaction électron-ion.
- 2) Les isolants dus à l'interaction électron-électron.

La première catégorie englobe trois classes d'isolants :

- a) Les isolants de Bloch – Wilson (isolateurs de bande) en raison de l'interaction des électrons avec le potentiel périodique des ions.
- b) Les isolants de Peierls dus à l'interaction des électrons avec les ions, et plus précisément avec les phonons, c'est-à-dire les déformations du réseau cristallin.
- c) Les isolants de Anderson dus à la présence d'un désordre, comme par exemple, l'interaction des électrons les impuretés et les imperfections du réseau.

Les isolants dus à l'interaction mutuelle des électrons sont conceptuellement différents et qui représentent la deuxième catégorie qui contient la quatrième classe des isolants :

- d) Les isolants de Mott dus à l'interaction électron-électron qui est la plus importante et que nous consacrerons à étudier dans ce travail.

2.3 Isolant de Mott :

En 1937, de Boer et Verwey [8] ont découvert que de nombreux oxydes de métaux de transition par exemple : NiO, MnO, FeO...présentaient des caractéristiques isolantes malgré que ces oxydes avaient les bandes d partiellement remplies. Peu de temps après leur découverte, Peierls a suggéré qu'une forte répulsion de Coulomb (U) entre les

électrons était l'origine de la localisation des électrons dans les systèmes fortement corrélés. En 1949, Mott proposa une explication théorique sur la manière dont la corrélation électron-électron pouvait donner un état isolant, appelé un isolant de Mott [5].

Mott a donné un exemple interactif de la transition métal-isolant qui est formalisé dans le modèle de Hubbard. Il a considéré un système idéal d'atomes d'hydrogène avec le rayon de Bohr a_b disposés en réseau cubique à dimension d de constante de réseau « a ». Chaque atome de l'hydrogène fournit un électron qui peut se déplacer sur le réseau formé par les protons et subit à la répulsion de Coulomb due aux autres électrons. La possibilité pour que les électrons peuvent se déplacer sur différents sites de réseau dépend du recouvrement entre les orbitales atomiques s [9].

Pour de très grandes distances interatomiques $a \gg a_b$, le recouvrement entre les fonctions d'ondes atomique est petit, ce qui implique $U \gg W$.

La réduction de distance entre les atomes d'hydrogènes (H), augmente le recouvrement des fonctions d'ondes atomiques et améliore la tendance des électrons à se délocaliser. Finalement, les deux bandes d'Hubbard se chevauchent pour $a = a_b$, avec la disparition du gap.

Si $a \ll a_b$, implique que $W \gg U$ et le système devient un métal.

2.4 Modèle de Hubbard :

La compréhension de la transition métal-isolant et les isolants de Mott, a été réalisée grâce au modèle électronique unidimensionnel à une bande de Hubbard [10], tel que son hamiltonien est écrit comme suit [11] :

$$H = -\sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\downarrow} - \mu \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} \quad (2.1)$$

Le premier terme présente l'énergie cinétique : t est l'amplitude de saut, $C_{i\sigma}^+$ et $C_{j\sigma}$ sont la création et d'annihilation respectivement pour les électrons du spin σ sur le site i , le symbole $\langle i, j \rangle$ souligne les sauts de deux sites adjacents.

Le deuxième terme est l'énergie d'interaction. U est l'interaction locale de Hubbard (la répulsion coulombienne), $n_{i\sigma}$ sont les opérateurs numériques pour les électrons du spin σ sur le site i .

Le terme final est un potentiel chimique qui contrôle le remplissage.

L'hamiltonien de Hubbard (HH) simplifie les atomes dans un solide à une collection des sites, chacun avec une seule orbitale. Les sites du HH sont limités par le principe de Pauli à quatre configurations : vide, un seul fermion up, un simple fermion down ou une double occupation par une paire de fermions up et down ($\uparrow\downarrow$).

Dans un solide, les électrons interagissent via l'interaction coulombienne. La plus grande interaction sera pour deux électrons sur le même site. Si le site est vide de fermions ou n'a qu'un seul fermion, les interactions sont nulles. Tandis qu'on a la valeur U si le site est doublement occupé.

L'énergie cinétique est une expression qui détruit un fermion sur un site et le crée sur un voisin. L'énergie de « saut » t est déterminée par le chevauchement de deux fonctions d'onde sur la paire d'atomes.

« t » est la probabilité de saut de l'électron qui tend à délocaliser les électrons et donc à assurer un comportement métallique (fixe la largeur de la bande de Hubbard W). « U » est l'interaction électron-électron, favorise leur localisation et donc un comportement isolant. D'où pour [12] :

1. $U \gg t$, on obtient un état isolant.

2. $U \ll t$, le système devient métallique.

3. $U \approx t$, on prévoit une transition métal-isolant du premier ordre dû au potentiel coulombien à longue portée.

2.5 Magnétisme :

Soumises à une induction magnétique, certaines substances se mettent à produire elles-mêmes, dans le volume qu'elles occupent et à l'extérieur, une induction magnétique. On dit qu'elles s'aimantent ou se polarisent magnétiquement. Il s'agit là d'une propriété

générale de la matière. Toutefois, cette propriété ne se manifeste très visiblement que dans certains matériaux appelés matériaux magnétiques [13].

La description macroscopique des phénomènes magnétiques requiert deux champs de vecteurs, le champ magnétique H et l'induction magnétique B , qui représente la capacité d'un matériau à retenir le magnétisme lorsqu'un champ magnétique H lui est appliqué [14].

On définit alors l'aimantation M d'un solide comme la densité de moments microscopiques par unité de volume. En général, lorsqu'un matériau soumis à un champ magnétique, on écrit :

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0 H + J \quad (2.2)$$

où μ_0 est la perméabilité magnétique du vide ($4\pi \times 10^{-7} H/m$), et J : la densité volumique de moment magnétique dans la matière.

$$M = \chi H \quad (2.3)$$

où χ est la susceptibilité magnétique du milieu qui peut être positive ou négative.

On peut exprimer la perméabilité magnétique relative du matériau à partir de cette susceptibilité :

$$\mu_r = 1 + \chi \quad (2.4)$$

Les matériaux magnétiques sont classés en différents types en fonction de la disposition de leurs moments magnétiques et selon la valeur de la susceptibilité χ : matériaux diamagnétisme, paramagnétisme, ferromagnétisme, antiferromagnétisme, et ferrimagnétisme.

2.5.1 Les différents types du comportement magnétique :

2.5.1.1 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. Ce type de matériaux ont une susceptibilité négative et généralement faible de l'ordre de 10^{-5} et pratiquement indépendante du champ et de la température (Figure 2.1) [15].

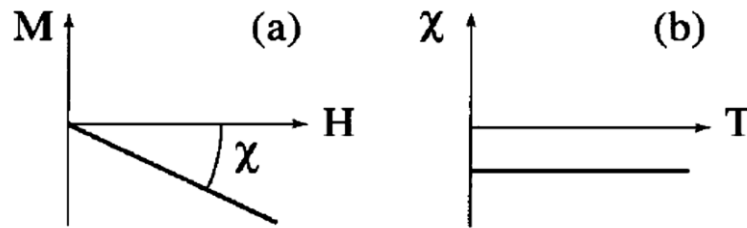


Figure 2.1 : Variations sous champ magnétique de l'aimantation (a) et variation thermique de la susceptibilité magnétique (b) pour une substance diamagnétique.

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. Un très fort diamagnétisme existe enfin dans les substances supraconductrices, avec une susceptibilité égale à -1 .

2.5.1.2 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, on parle alors de paramagnétisme des atomes libres (Figure 2.2.a).

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. Cette aimantation est d'autant plus faible que la température est élevée, c'est-à-dire que l'agitation thermique est importante (Figure 2.2.b) donc si la température augmente, les variations de l'aimantation en fonction du champ deviennent de plus en plus linéaires.

La susceptibilité initiale, positive, est infinie au zéro absolu et décroît lorsque la température augmente. 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 : c'est la loi de Curie (Figure 2.2.c).

$$\chi = C/T \quad (2.5)$$

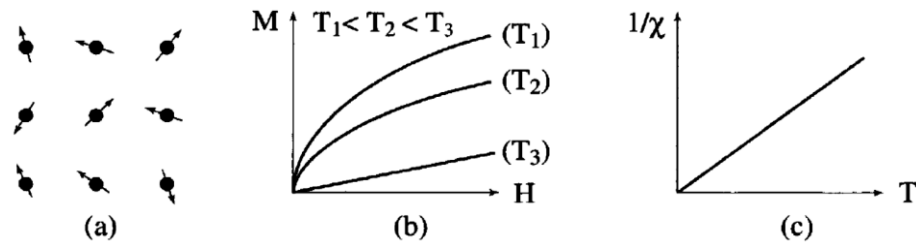


Figure 2.2 : Paramagnétisme des atomes libres.

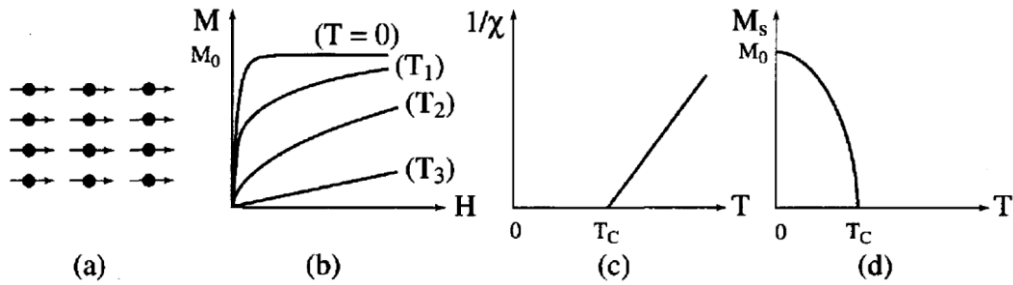


Figure 2.3 : Ferromagnétisme : (a) Réseau de spins - (b) Variation sous champ de l'aimantation ($T_1 < T_c < T_2 < T_3$) - (c) Variation thermique de $1/\chi$ - (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.

2.5.1.3 Ferromagnétisme

Dans une substance ferromagnétique, il existe des interactions d'échange positives favorisent le parallélisme des moments magnétique d'atomes voisins (Figure 2.3.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 2.3.c).

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 (Figure 2.3.b, 2.3.d).

2.5.1.4 Antiferromagnétique :

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 2.4.d) 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 de sorte qu'en l'absence de champ, l'aimantation totale est nulle (Figure 2.4.a, 2.4.b). 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 (Figure 2.4.c, 2.4.d).

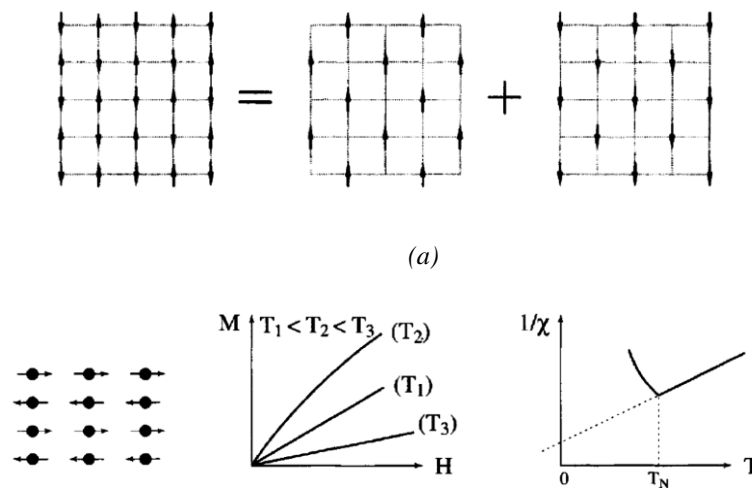


Figure 2.4 : Antiferromagnétisme : (b) réseau de spin – (c) $M(H)$ – (d) $\chi^{-1}(T)$.

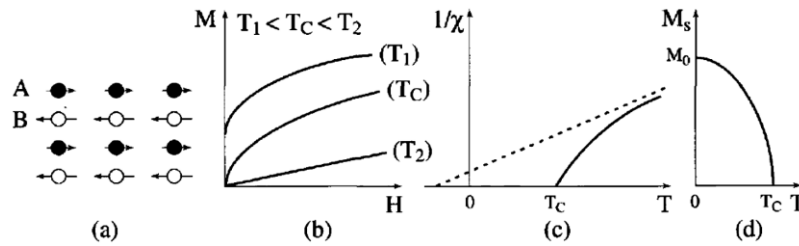


Figure 2.5 : Ferrimagnétisme : (a) Réseau de spins - (b) Variation sous champ de l'aimantation (c) Variation thermique de χ^{-1} - (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.

2.5.1.5 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 2.5.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 (Figure 2.5.b ,2.5. d).

L'aimantation spontanée des substances ferrimagnétiques peut présenter des variations thermiques beaucoup plus tourmentées que celle présentée sur la (Figure 2.5.d) avec en particulier la possibilité de s'annuler à une température T_{comp} inférieure à T_c , en raison de la compensation exacte des deux sous-réseaux : T_{comp} est alors appelée température de compensation.

De même, si à très haute température, l'inverse de la susceptibilité magnétique varie à peu près linéairement avec la température, elle s'écarte notablement de ce comportement linéaire en approchant de la température de Curie. L'asymptote de la courbe $1/\chi(T)$ coupe l'axe des abscisses dans la zone des températures négatives (Figure 2.5.c) contrairement au cas des substances ferromagnétiques.

2.6 Le modèle de Stoner du ferromagnétisme itinérant :

Le succès du modèle de Stoner [16] 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 [15].

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.

Sur la base des conséquences de ce principe, Stoner a construit son modèle où la répulsion entre électrons de spins opposés est plus grande d'une quantité I que celle entre électrons de mêmes spins, donc l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons de la forme $N \uparrow N \downarrow$, où $N \uparrow$ et $N \downarrow$ sont les densités d'électrons des deux directions de spin et chaque direction de spin a $N/2$ électrons.

Le transfert d'une couche d'épaisseur $\delta\varepsilon$ (Figure 2.6) c'est-à-dire le transfert $N(\varepsilon_F)\delta\varepsilon$ conduit à une augmentation de l'énergie cinétique :

$$\Delta E_c = N(\varepsilon_F)(\delta\varepsilon)^2 \quad (2.6)$$

La variation d'énergie d'interaction entre les électrons est :

$$I \left[\frac{N}{2} + N(\varepsilon_F)\delta\varepsilon \right] \left[\frac{N}{2} - N(\varepsilon_F)\delta\varepsilon \right] - I \left[\frac{N}{2} \right]^2 = IN^2(\varepsilon_F)(\delta\varepsilon)^2 \quad (2.7)$$

La variation totale d'énergie est donnée par la somme de (2.6) et (2.7) :

$$\Delta E = N(\varepsilon_F)(\delta\varepsilon)^2 \{1 - IN(\varepsilon_F)\} \quad (2.8)$$

L'état stable est celle de l'état non magnétique pour $IN(\varepsilon_F) < 1$. 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 :

$$IN(\varepsilon_F) > 1 \quad (2.9)$$

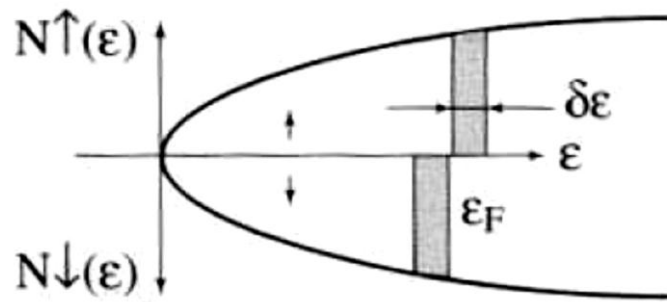


Figure 2.6 : Densité d'états pour les électrons de spin \uparrow et \downarrow .

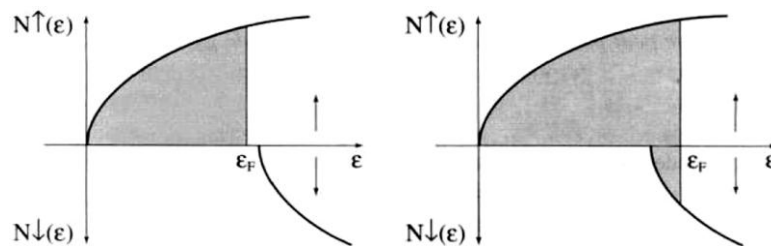


Figure 2.7: Ferromagnétisme fort (à gauche) et faible (à droite).

La répulsion I est déterminée par l'interaction coulombienne d'échange et on pratique on l'a juste à l'expérience, $N(E_f)$ est la densité d'états au niveau de Fermi.

Ce critère montre que les métaux ferromagnétiques doivent présenter une grande densité d'états au niveau de Fermi et on peut observer soit ce que l'on appelle ferromagnétisme fort où tous les électrons ont le même spin, soit ferromagnétisme faible où il y a seulement un déséquilibre entre le nombre de spins dans les deux directions (Figure 2.7). Ceci dépend de la forme de la densité d'états et du nombre d'électrons par atome.

Les trois métaux ferromagnétiques de la série 3d, le fer, le cobalt et le nickel remplissent le critère de Stoner. En général, plus les bandes d sont larges, moins leur densité d'états au niveau de Fermi est grande. C'est pourquoi, les métaux des séries de transition 4d et 5d, dont les largeurs des bandes sont deux à trois fois plus grandes que pour la série 3d, ne sont pas magnétiques.

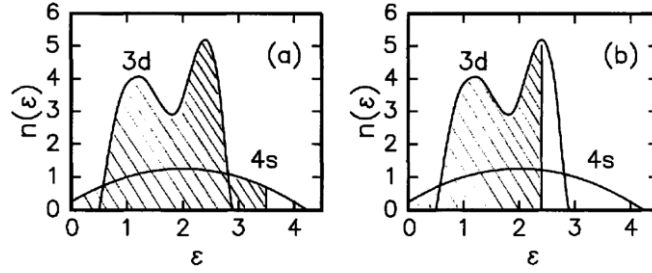


Figure 2.8:(a) Densité d'états des bandes 3d et 4s du cuivre. Le niveau de Fermi est situé dans la bande 4s où la densité d'états est faible à cause de sa largeur importante. (b) Même graphique pour le nickel. Le niveau de Fermi est dans un maximum de densité d'états de la bande 3d qui est beaucoup plus étroite. Le critère de Stoner est satisfait [14].

On comprend donc pourquoi le cuivre qui a ses bandes 3d complètement pleines, et son niveau de Fermi dans la bande 4s (très large) (Figure 2.8) n'est pas magnétique. Par contre le nickel est ferromagnétique, le niveau de Fermi tombe en plein dans la bande 3d qui n'est que partiellement remplie au profit de la bande 4s [14].

2.7 Origine du magnétisme

Dans l'approximation de Hartree-Fock, la fonction d'onde des électrons $\psi(1,2,\dots,i,\dots,N)$ doit être antisymétrique en construisant un déterminant à partir des fonctions d'ondes de tous les électrons. Prenons l'exemple de deux électrons. Si leurs spins sont parallèles, la fonction d'onde d'espace doit être antisymétrique soit [15] :

$$\phi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{im}(1)\psi_{jm'}(2) - \psi_{im}(2)\psi_{jm'}(1)] \quad (2.10)$$

Où nous avons rétabli la dégénérescence de l'état d en introduisant le nombre quantique orbital m variable de 1 à 5.

Si on introduit la répulsion coulombienne entre les électrons (1) et (2), il faut rajouter un terme dans l'énergie de la forme :

$$\langle \phi_A | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} | \phi_A \rangle = U_{ij}^{mm'} - J_{ij}^{mm'} \quad (2.11)$$

Avec :

$$U_{ij}^{mm'} = \langle \psi_{im}(1)\psi_{jm'}(2) | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} | \psi_{im}(1)\psi_{jm'}(2) \rangle \quad (2.12)$$

$$J_{ij}^{mm'} = \langle \psi_{im}(1)\psi_{jm'}(2) | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} | \psi_{im}(2)\psi_{jm'}(1) \rangle \quad (2.13)$$

Tel que U et J sont les termes de coulomb et d'échange respectivement.

Si les spins des électrons sont antiparallèles, la fonction d'onde d'espace doit être symétrique et l'énergie a la forme :

$$\langle \phi_s | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} | \phi_s \rangle = U_{ij}^{mm'} + J_{ij}^{mm'} \quad (2.14)$$

les termes interatomiques ($i \neq j$) sont plus petits que les termes intra-atomiques ($i = j$) à cause de la décroissance exponentielle des fonctions atomiques d, donc sont négligeables et il reste que les termes intra-atomiques tel que le terme d'échange le plus grand est : $J_{ij}^{mm} = U_{ij}^{mm} = U^m$.

U^m est la quantité accrue dans l'énergie pour les spins opposés dans la même orbitale, alors que pour des spins parallèles dans des orbitales différentes a une énergie diminuée de $2J_{ij}^{mm'}$. donc les termes intra-atomiques favorisent le cas où les deux électrons sont dans des orbitales différentes et ont des spins parallèles. C'est simplement ce que traduit la règle de Hund. U est l'énergie moyenne gagnée en passant d'une paire de spin antiparallèles à une paire de spins parallèles. Cette énergie moyenne est liée à l'extension de l'orbitale (d) où plus l'orbitale est faible, U est plus grande.

Dans le cas d'un atome la densité d'états est $n(\epsilon)$ et la condition pour l'instabilité en faveur du ferromagnétisme devient :

$$Un(\epsilon_F) \succ 1 \quad (2.15)$$

Autre écriture du critère de Stoner remplace la quantité I par une quantité plus physique qui est la répulsion entre deux électrons sur le même site qui montre que le magnétisme provient d'une répulsion locale. Cette analyse est à l'origine du modèle théorique de l'hamiltonien de Hubbard.

2.8 Les interactions d'échanges :

L'interaction d'échange est un effet de la mécanique quantique qui est dû à l'interaction coulombienne et le principe d'exclusion de Pauli. Le principe de Pauli stipule que deux électrons ne peuvent occuper le même état quantique, donc les fonctions

d'ondes à plusieurs électrons doivent être antisymétriques pour l'échange de deux électrons, c'est -à-dire :

$$\psi(1, 2) = -\psi(2, 1) \quad (2.16)$$

La fonction d'onde $\psi(1, 2)$ est le produit de la fonction d'onde spatiale $\varphi(1, 2)$ par la fonction de spin $\chi(1, 2)$. Selon la symétrie de ces fonctions on a deux types de fonctions d'ondes :

$$\begin{aligned} \psi_I(1, 2) &= \varphi_A(1, 2)\chi_S(1, 2) \\ \psi_{II}(1, 2) &= \varphi_S(1, 2)\chi_A(1, 2) \end{aligned} \quad (2.17)$$

Où les indices S et A désignent respectivement des fonctions symétriques et antisymétriques. La fonction d'onde antisymétrique $\chi_A(1, 2)$ décrit l'état singulier du spin

$$S=0 : \quad \chi_A(1, 2) = 1/\sqrt{2} (|1\uparrow, 2\downarrow\rangle - |1\downarrow, 2\uparrow\rangle) .$$

Alors qu'il existe 3 fonctions symétriques $\chi_S^m(1, 2)$ ($m = 0, \pm 1$) décrit l'état triplet de

$$\text{spin total } (S = 1) : \quad \chi_S^1(1, 2) = |1\uparrow, 2\uparrow\rangle \quad \chi_S^{-1}(1, 2) = |1\downarrow, 2\downarrow\rangle \quad \text{et}$$

$$\chi_S^0(1, 2) = 1/\sqrt{2} (|1\uparrow, 2\downarrow\rangle + |1\downarrow, 2\uparrow\rangle) .$$

L'énergie correspondant aux deux états s'écrit :

$$E_{I(II)} = \iint \varphi_{A(S)}^*(r_1, r_2) H(r_1, r_2) \varphi_{A(S)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \quad (2.18)$$

La différence entre les fonctions d'espaces $\varphi_A(1, 2)$ et $\varphi_S(1, 2)$ conduit à des énergies E_I et E_{II} différentes, tel que cette différence d'énergie est l'origine des interactions d'échange entre les spins des électrons 1 et 2. L'énergie d'échange s'écrit :

$$J_{12} = (E_I - E_{II}) / 2 \quad (2.19)$$

L'énergie d'un état de spin quelconque s'écrit :

$$E(S_1, S_2) = E_0 - 2J_{12} S_1 S_2 \quad (2.20)$$

$S_1 S_2 = -3/4$ Pour un état singulet de spin total $S=0$ et $S_1 S_2 = 1/4$ pour un état triplet de spin total $S=1$.

Si $J > 0$, $E_I > E_{II}$ et l'état triplet $S=1$ est favorisée. Si $J < 0$, $E_I < E_{II}$ et l'état singulet $S=0$ est favorisée.

L'interaction d'échange J_{12} dans l'atome d'Hydrogène pour les fonctions d'ondes $\langle i |$ et $02(r)$ à un électron s'écrit :

$$J_{12} = \frac{V - UL^2}{1 - L^4} \quad (2.21)$$

Où :

$$\begin{aligned} U &= \int d^3r d^3r' H(r, r') |\phi_1(r) \phi_2^*(r')|^2 \quad : \text{l'intégrale de Coulomb} \\ V &= \int d^3r d^3r' H(r, r') \phi_1(r) \phi_1^*(r') \phi_2(r') \phi_2^*(r) \quad : \text{l'intégrale d'échange} \\ L &= \int d^3r \phi_1(r) \phi_2^*(r) \quad : \text{le recouvrement entre les deux orbitales L.} \end{aligned} \quad (2.22)$$

D'après ces équations on conclut que l'interaction d'échange est une conséquence directe de l'antisymétrie des fonctions d'onde et correspond à la différence d'énergie entre les fonctions d'onde symétriques et antisymétriques d'espace. Sa valeur dépend dans ce cas de l'interaction coulombienne (U et V) entre les électrons situés sur des atomes voisins.

Les interactions d'échanges ont été introduites en 1929 par les travaux d'Heisenberg [17] qui ont donné la naissance du célèbre modèle d'Heisenberg, dans lequel le hamiltonien d'interaction s'écrit [18] :

$$\hat{H} = -2J \sum_{i \neq j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.23)$$

où la somme est effectuée uniquement sur sites i et j premiers voisins, \vec{S}_i et \vec{S}_j sont les spins des sites i et j , et J est la constante d'échange .

Si les couplages sont positifs $J > 0$, ils tendent à aligner les spins dans la même direction. On parle alors de couplage ferromagnétique. S'ils sont négatifs $J < 0$, ils tendent à aligner les spins dans des directions opposées. On parle de couplage antiferromagnétique.

Le couplage des spins individuels localisés dans le même atome est appelé échange intra-atomique et le couplage des moments atomiques (sommés des spins) dans différents atomes est appelé échange inter-atomique. Selon la distance entre les moments magnétiques, on distingue deux types des interactions d'échange : l'échange direct et l'échange indirect.

2.8.1 Échange direct :

Les interactions dipôle-dipôle entre spins (de l'ordre de $\mu_0 \mu_B^2 / a_0^3 \approx \alpha^2 R_y \approx 1K$) sont beaucoup trop faibles pour être à l'origine du ferromagnétisme. L'interaction magnétique d'échange direct provient de l'interaction Coulombienne direct entre électrons qui force, à cause du principe de Pauli, les spins dans des états ordonnés (Figure 2.9). Si on néglige les interactions spin-orbite, la fonction d'onde est le produit d'une fonction d'onde spatiale et d'une fonction d'onde de spin. La symétrie de la fonction d'onde spatiale est déterminée par l'interaction Coulombienne qui doit être minimale dans l'état fondamental. Compte tenu de la contrainte d'antisymétrie globale, la fonction d'onde de spin est alors imposée. L'interaction d'échange provient donc essentiellement de la liaison chimique [14].

Souvent cette interaction est extrêmement faible et ne peut pas être un mécanisme important pour contrôler les propriétés magnétiques car il ya un chevauchement insuffisant entre les orbitales magnétiques voisines Dans les solides, l'interaction d'échange est généralement liée à l'existence d'interactions indirectes entre électrons situés sur des atomes voisins.

2.8.2 Superéchange :

Dans les composés magnétiques isolants, il arrive souvent que les ions magnétiques soient séparés par des ions non magnétiques : c'est le cas de la plupart des oxydes et sulfures de métaux de transition. Les ions magnétiques sont alors situés à une distance telle que les fonctions d'onde 3d des électrons appartenant à des ions voisins ne se recouvrent pas. Il est alors possible aux deux ions magnétiques d'avoir une interaction d'échange magnétique, par l'intermédiaire de l'hybridation avec les orbitales p de l'ion non magnétique ($O^{2-}, S^{2-}, Br^-, Cl^-, F^- \dots$). Le recouvrement entre les fonctions d'onde 3d et p (2p, 3p ou 4p) étant important [15].

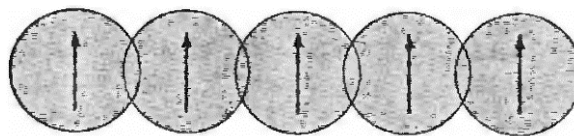


Figure 2.9 : Illustration schématique de l'échange direct, dans lequel les ions magnétiques interagissent en raison du recouvrement de leurs distributions de charge [19].

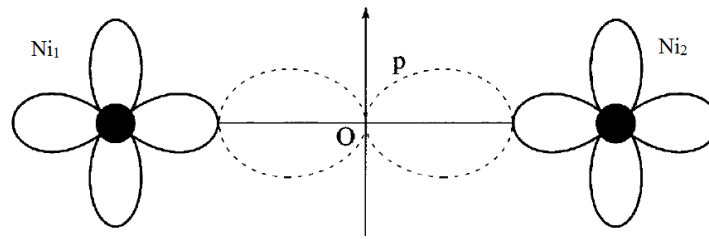


Figure 2.10 : Ni_1 et Ni_2 ions de transition, O : ion O^{2-} , L'orbitale p orientée le long de l'axe $Ni_1 - Ni_2$ s'hybride avec les orbitales d des ions Ni_1 et Ni_2 .

Un exemple simple est celui où deux ions métalliques de transition Ni_1 et Ni_2 sont séparés par l'ion d'oxygène (Figure 2.10). L'orbitale p , qui est remplie dans l'état fondamental, peut échanger un électron avec chacune des orbitales $3d$ adjacentes c'est-à-dire un seul électron d du métal de transition Ni_1 et Ni_2 s'hybride avec les orbitales p , et résulte une liaison ionique Ni^{+2} et O^{2-} .

Lorsque l'un des électrons p est excité dans un état vide Ni_1 pour former une liaison ($p-d$), il laisse derrière lui un électron de spin opposé, qui peut être échangés avec les états de l'autre espèce Ni_2 couplé à cet orbitale p .

L'énergie liée à la délocalisation des électrons p sur les ions Ni_1 et Ni_2 dépend fortement de l'orientation respective des spins des deux électrons d . La (Figure 2.11) montre les deux configurations possibles dans le cas où une seule orbitale d est accessible. (b) est alors la configuration d'énergie minimale car le gain d'énergie cinétique, lié à la délocalisation des électrons p , est plus grand. Dans ce cas, l'interaction d'échange est donc négative. Cependant la valeur et le signe de cette interaction de superéchange dépendent fortement des types d'orbitales d (e_g ou t_{2g}) en jeu, du nombre d'électrons ainsi que de l'angle $Ni_1 - O - Ni_2$.

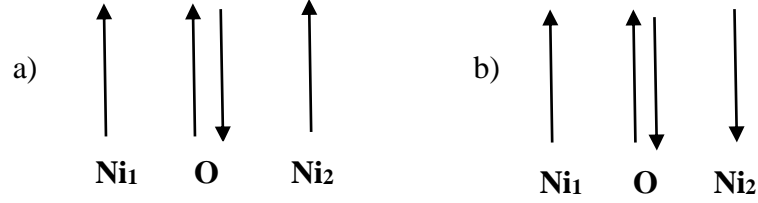


Figure 2.11 : Dans la configuration (a), seul un des électrons p de l'ion O^{2-} (dont le spin est \downarrow) peut se délocaliser, alors que dans la configuration (b) les deux électrons de l'ion O^{2-} peuvent se délocaliser, l'un sur Ni_1 , l'autre sur Ni_2 .

2.8.3 Interaction d'échange indirect dans les métaux 4f :

L'interaction d'échange apparaît dans les métaux avec moments magnétiques localisés. Dans les métaux de terres rares, les électrons s et d se comportent comme des électrons délocalisés, les électrons $4f$ sont très fortement liés et les orbitales $4f$ ont une extension spatiale très faible, bien inférieure aux distances interatomiques. Il ne peut donc y avoir d'interaction directe entre les électrons $4f$ situés sur des atomes différents.

Ce sont les électrons de conduction qui couplent les moments magnétiques : les spins des électrons de terre rare crée un champ : $h_i = JS_i/g\mu_B\mu_0$ polarise l'électron de conduction. Cette polarisation se propage dans le réseau créant ainsi en tout point j une aimantation des électrons de conduction donnée par la susceptibilité généralisée :

$$\chi_{ij} : m_i = \chi_{ij} h_j = J \chi_{ij} S_j / g \mu_B \mu_0.$$

Il y aura donc une interaction indirecte entre les moments magnétiques appelée interaction RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya et Yosida). L'énergie de cette interaction s'écrit alors :

$$E_{ij} = -J m_i S_j / g \mu_B = -J^2 \chi_{ij} S_i S_j / \mu_0 (g \mu_B)^2 \quad (2.24)$$

Cette interaction est oscillante et à longue portée et donnée par :

$$J_{RKKY}(r) \propto \frac{\cos(2K_F r)}{r^3} \quad (2.25)$$

A grande distance ($K_F r_{ij} \gg 1$), l'interaction varie comme:

$$-(2K_F r_{ij} \cos(2K_F r_{ij}) - \sin(2K_F r_{ij})) / (2K_F r_{ij})^4 \quad (2.26)$$

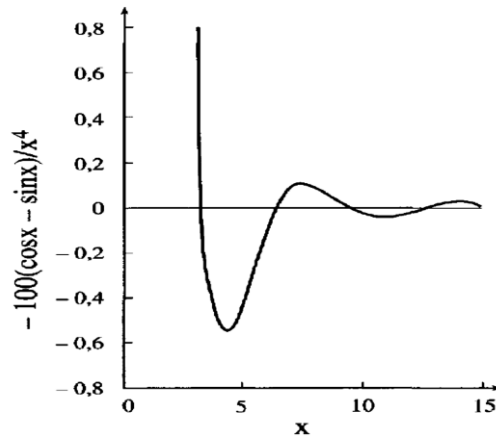


Figure 2.12 : Oscillations de l'interaction entre deux moments magnétiques.

Le couplage oscille donc entre des valeurs positives et négatives en fonction de la distance entre les ions, r_{ij} (Figure 2.12). Le vecteur d'onde au niveau de Fermi, K_F , détermine la longueur d'onde de cette oscillation. En générale l'interaction RKKY conduit au ferromagnétisme si K_F est petit (bande peu remplie) et à l'antiferromagnétisme lorsque $K_F = \pi/a$ (bande à moitié pleine).

2.8.4 Interaction d'échange dans les métaux 3d :

Dans les métaux de la première série de transition, le moment magnétique est porté par les électrons 3d. Ces électrons, de caractère itinérant, forment une bande relativement étroite (3 à 5 eV) partiellement remplie, et se recouvrant avec la bande des électrons 4sp, beaucoup plus large. L'interaction entre ces moments à lieu grâce au recouvrement entre les fonctions d'onde 3d des sites voisins. Les électrons s, présents également au niveau de *Fermi*, jouent un rôle négligeable autant dans la stabilisation des moments magnétiques que dans l'interaction entre les moments.

l'interaction entre les moments 3d dépend du remplissage de la bande : elle est ferromagnétique pour une bande presque vide (ou presque pleine) et antiferromagnétique pour une bande à moitié pleine.

Pour deux atomes premiers voisins avec un petit nombre d'électrons, la configuration ferromagnétique sera privilégiée car elle minimise l'énergie cinétique en permettant aux électrons de se déplacer d'un atome à l'autre (Figure 2.13) tout en

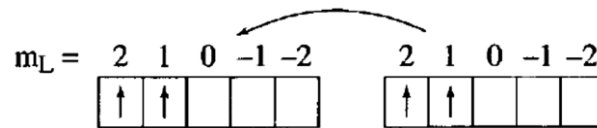


Figure 2.13 : Ferromagnétisme d'une bande presque vide.

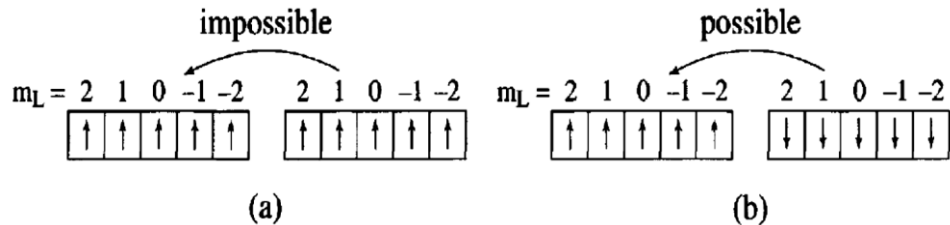


Figure 2.14 : Antiferromagnétisme d'une bande à moitié pleine. La valeur des interactions entre les moments magnétiques 3d dépend beaucoup de la structure électronique.

respectant la règle de Hund. C'est la situation du nickel et du cobalt, pour lesquels la bande 3d est presque pleine, et, dans une moindre mesure, du fer.

Si la bande est à moitié remplie, la configuration ferromagnétique ne permet pas aux électrons de se déplacer, comme le montre la (Figure II.14.a), en revanche, la configuration antiferromagnétique le permet, comme le montre la (Figure 2.14.) : celle-ci sera donc privilégiée. C'est le cas du chrome et du manganèse. La structure antiferromagnétique du premier est sinusoïdale et celle du second, colinéaire.

2.8.5 Double échange :

Dans certains oxydes, il y a possible d'avoir une interaction d'échange ferromagnétique car l'ion de transition peut présenter deux états de valence selon le dopage : c'est le cas par exemple des alliages $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ou $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, dans lesquels une fraction $1-x$ d'ions Mn est dans l'état d'oxydation 3 et 4 c.-à-d. comme $Mn^{+3}(S=2)$ et $Mn^{+4}(S=3/2)$. Une interaction ferromagnétique entre ces deux ions, appelée double échange, se produit toujours par l'intermédiaire de l'hybridation avec les orbitales p de l'ion O^{2-} . (Voir Figure 2.15) La configuration ferromagnétique (a) est alors stabilisée par le gain d'énergie cinétique de l'électron supplémentaire.



Figure 2.14 : En raison de la règle de Hund, l'électron supplémentaire de l'ion Mn^{3+} ne peut se déplacer sur un site voisin Mn^{4+} que si les spins sont parallèles (configuration a). Dans la configuration b, l'électron supplémentaire reste localisé sur Mn^{3+} .

Dans l'alliage $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, coexistent des interactions de Superéchange antiferromagnétiques entre ions de même valence et des interactions de double échange ferromagnétiques entre ions de valence différente.

2.9 Le magnétisme dans l'isolant de Mott :

L'état des isolants de Mott est caractérisé par la localisation des électrons, une par site. En conséquence, l'apparition d'électrons localisés dans un système implique simultanément l'apparition de spins localisés ou de moments magnétiques localisés qui doivent être ordonnés d'une manière ou d'une autre à basse température [20].

Dans le modèle de Hubbard (2.4) avec un électron par site, $n = 1$, et avec une interaction forte $U \gg t$ nous résolvons d'abord le problème des électrons non interagissant (premier terme dans le Hamiltonien), puis prenons en compte les interactions (le deuxième terme).

Le magnétisme de isolants de Mott peut être expliqué de la manière suivante, nous devons considérer deux situations : les spins d'électrons sur des sites voisins sont soit parallèles, soit antiparallèles. Les deux situations correspondent à un minimum d'énergie d'interaction, $E_0 = 0$.

Le premier terme de l'hamiltonien (2.4) sauts d'électrons, déplace en principe un électron d'un site à un site voisin. Pour le premier ordre, il créera des états avec un site vide et un autre site (voisin) contenant deux électrons, l'énergie de cet état excité est $E_{xe} = U$. La deuxième application du même terme sautillant, le premier terme de (2.4), peut ramener un électron du site doublement occupé au site vide et nous ramener à l'état fondamental.

Pour les rotations parallèles, cependant, ce processus est interdit par le principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire que le gain d'énergie correspondant est égal à zéro. Pour les rotations antiparallèles, cela est autorisé et donne le gain d'énergie $-2t^2/U$. En effet, ce terme décrit le saut d'un électron se produisant deux fois, nous avons donc t^2 dans le numérateur et dans le dénominateur, apparaît l'énergie de l'état intermédiaire avec deux électrons sur un site, égal à U (le facteur 2 provient du fait qu'il existe deux processus de ce type : d'abord en sautillant de gauche à droite et de droite à gauche).

L'état magnétique de notre système peut être décrit, au lieu du hamiltonien électronique d'origine (2.1), par le Hamiltonien effectif de Heisenberg :

$$H_{eff} = -2J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.27)$$

$$J = \frac{2t^2}{U} \quad (2.28)$$

D'après la forme de l'hamiltonien effectif pour les isolants de Mott, nous voyons bien que l'état fondamental du modèle simple non dégénéré de Hubbard pour $n = 1$ et que $U \gg t$ est un état antiferromagnétique conforme aux considérations qualitatives. Ce mécanisme d'interaction d'échange s'appelle superéchange (Anderson, 1959) ou parfois échange cinétique.

Bibliographie

- [1] Thèse de doctorat, « *Étude de premier principe des propriétés électronique et magnétiques des matériaux supraconducteurs à base de fer* », présenté par Messiad Meriem, Université 8 Mai 1945 Guelma, (2019).
- [2] Antoine GEORGES, « Physique de la matière condensée », L'annuaire du Collège de France, Disponible sur : <http://journals.openedition.org/annuaire-cdf/11889>
- [3] Mott, N. F, *Reviews of Modern Physics*, **40(4)**, (1968), 677.
- [4] Systèmes fortement corrélés, Disponible sur : <https://www.univ-sba.dz/lpcm/index.php/equipements/e2111111>.
- [5] Likun Pan, Guang Zhu, *Perovskite Materials : Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*, (IntechOpen, 2016).
- [6] Krzysztof Byczuk, *Metal-Insulator transitions : overview, classification, descriptions*, Augsburg, (2006), disponible sur : https://www.fuw.edu.pl/~byczuk/wyklad_190106_landscape.pdf.
- [7] Branislav.k. Nikolic, *Quick and Dirty Introduction to Mott Insulators*, USA, disponible sur : http://www.physics.udel.edu/~bnikolic/teaching/phys624/lectures/mott_insulators.pdf.
- [8] B. H. Brandow, *Int. j. quant. Chem., Quant. Chem. Symp*, **10**, (1976),417-434.
- [9] Thèse de doctorat, « *Variational description of Mott insulators* », présenté par Manuela Capello, L'École internationale supérieure d'études avancées ,Italie, (2006).
- [10] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc, London A*, (1963),276 -238.
- [11] Richard T. Scalettar, An « *Introduction to the Hubbard Hamiltonian* », Davis, disponible sur : <https://www.cond-mat.de/events/correl16/manuscripts/scalettar.pdf>.
- [12] Mémoire de Master, « *Etude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques de l'hétérostructure SrMnO3/SrVO3* », présentée par Bouchareb Fadela, université Abou Beker Belkaid, Tlemcen, (2017).
- [13] Philippe Robert, *Matériaux de l'électrotechnique, Traité d'électricité*, (Presse Polytechniques Romandes, Troisième édition, 1989).
- [14] Laurent-Patrick Levy, *Magnétisme et supraconductivité*, (EDP Sciences, 1997).
- [15] Luis Néel, *Magnétisme : I. Fondement*, (EDP Sciences, Grenoble,2000).
- [16] E.G. Stoner, *Proc. Roy. Soc*, **A165**, (1938),372.

- [17] Heisenberg, W. *Z. Phys*,**49**, (1928),619–636
- [18] J. Stöhr and H.C Siegmann, *Magnetism From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*, (Springer-Verlag Berlin Heidelberg,2006).
- [19] L. Couture et R. Zitoun, *Physique statistique*, (Édition ellipses, Paris,1992).
- [20] Daniel I. Khomskii, *Transition Metal Compounds*, (Cambridge Université Press,2014).

A) Formalisme théorique :

3.1 Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), C'est une méthode fait partie des méthodes ab-initio qui constituent un outil puissant pour prédire les propriétés physiques et chimiques des matériaux. Elle est basée principalement sur la résolution des équations de la mécanique quantique et en particulier l'équation de Schrödinger. La résolution de cette équation reste très difficile, ce qui conduit à présenter de multiples approximations de manière à rendre la résolution de cette équation plus facile.

3.2 L'équation à plusieurs corps :

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de Schrödinger exacte "*l'équation à plusieurs corps*" qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce "*problème à plusieurs corps*" en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger suivante [1] :

$$\hat{H}_T \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t) = i \frac{\partial \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)}{\partial t} \quad (3.1)$$

Dans laquelle :

- \hat{H}_T représente l'opérateur hamiltonien total à plusieurs corps.
- La fonction d'onde $\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)$ est une fonction de toutes les coordonnées des noyaux, des électrons et du temps.
- $\{\vec{R}_I\}$ et $\{\vec{r}_i\}$ représentent les jeux de coordonnées des noyaux et des électrons, respectivement.

De manière à simplifier la notation, la coordonnée de spin n'a pas été introduite. Néanmoins, il convient de noter que la fonction d'onde $\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)$ dépend aussi des degrés de liberté des spins électroniques.

Dans le cas des processus stationnaires, l'équation de Schrödinger est indépendante du temps et se simplifie selon :

$$\hat{H}_T \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) = E \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) \quad (3.2)$$

Où E représente l'énergie du système décrit par $\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\})$.

Dans cette équation, l'opérateur hamiltonien total, \hat{H}_T , associé à un système possédant plusieurs particules en interaction (M noyaux + N électrons) est la somme de l'opérateur énergie cinétique total, \hat{T}_T , et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes, \hat{V}_T :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_T + \hat{V}_T \quad (3.3)$$

L'opérateur hamiltonien non-relativiste total (i.e. traitement non-relativiste de l'énergie cinétique), peut ainsi s'exprimer plus précisément selon l'équation :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (3.4)$$

Dans laquelle les termes $\hat{T}_n, \hat{T}_e, \hat{V}_{n-e}, \hat{V}_{e-e}$ et \hat{V}_{n-n} correspondent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités S.I :

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} \quad : \text{énergie cinétique des } M \text{ noyaux de masse } M_n.$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \quad : \text{énergie cinétique des } N \text{ électrons de masse } m_e.$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad : \text{interaction coulombienne attractive noyau-électron.}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad : \text{interaction coulombienne répulsive électron-électron.}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad : \text{interaction coulombienne répulsive noyau-noyau.}$$

Soit :

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (3.5)$$

La complexité de ce problème serait trop importante pour qu'il puisse être résolu sans aucune simplification supplémentaire.

3.3 Les approximations fondamentales :

3.3.1 L'approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique :

L'approximation de Born-Oppenheimer [2], offrant la possibilité de traiter séparément les électrons et les noyaux d'un système réel dans les calculs ab initio, s'appuie sur l'importante différence de masse entre les deux familles de particules. La fonction d'onde totale du système peut, dans ce cas, être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux, $\Phi(\vec{R})$, et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons et ne dépendant que de façon paramétrique des positions ioniques, $\psi_R(\vec{r})$ [1] :

$$\psi_R(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R})\psi_R(\vec{r}) \quad (3.6)$$

Le problème à (M+N) corps a été simplifié dans la mesure où les seules particules à considérer sont désormais les N électrons se déplaçant dans le potentiel maintenant externe des noyaux et qui peuvent être traités de façon adiabatique. Le traitement adiabatique consiste à négliger les termes couplés ($i \neq j$) non adiabatiques (interaction électron-phonon) qui proviennent de l'opérateur cinétique des noyaux agissant sur la fonction d'onde électronique $\psi_R(\vec{r})$.

La double simplification de cette approximation de Born-Oppenheimer donne un nouvel hamiltonien :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + (\hat{V}_{n-n} = \hat{V}_{ext} = C^{ste}) \quad (3.7)$$

Soit :

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \left(\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} = C^{ste} \right) \quad (3.8)$$

Le terme d'énergie cinétique nucléaire, indépendant des électrons, s'annule ($\hat{T}_n = 0$).

L'hamiltonien n'est de ce fait constitué que par des contributions de type électronique (mono- : \hat{T}_e , \hat{V}_{n-e} et bi-électronique \hat{V}_{e-e}).

La nouvelle fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut pas être découpée en contributions à une seule particule en raison de leur interaction mutuelle. En raison de cette difficulté, des approximations supplémentaires sont requises pour réaliser de façon effective la résolution de l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels.

3.3.2 L'approche de Hartree :

L'approximation introduite par Hartree [3] en 1928, consiste à substituer le système à électrons en interaction par un système à électrons indépendants c'est-à-dire consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de chaque atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen créé par les noyaux et la totalité des autres électrons.

L'Hamiltonien du système peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens chacun d'écrit le comportement d'un seul électron [4] :

$$H = \sum_i H_i \quad (3.9)$$

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U^{ion}(\vec{r}) + U^{el}(\vec{r}) \quad (3.10)$$

Avec :

$$U^{ion}(\vec{r}) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_R \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} \quad (3.11)$$

est le potentiel électrostatique attractif des noyaux nus fixes aux points R du réseau de Bravais.

$$U^{el}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.12)$$

est le potentiel de Hartree.

La fonction d'onde du système est écrite sous la forme d'un produit de ses fonctions monoélectronique :

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_N(r_N) \quad (3.13)$$

Et l'énergie de ce système égale à la somme des énergies de tous les électrons :

$$E = E_e = E_1 + E_2 + \dots + E_N \quad (3.14)$$

Avec :

$$H_i\psi_i = E_i\psi_i \quad (3.15)$$

$$H_e\psi_e = E_e\psi_e \quad (3.16)$$

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 :

$$\rho_i(\vec{r}) = -e|\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.17)$$

La densité de charge électronique totale serait alors :

$$\rho_i(\vec{r}) = -e\sum_i|\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.18)$$

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

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(r) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_R\frac{1}{|r-R|}\psi_i(r) + \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_j\int dr'\frac{|\psi_j(r')|^2}{|r-r'|}\right]\psi_i(r) = \epsilon_i\psi_i(r) \quad (3.19)$$

L'ensemble des équations (3.19) non linéaires pour les fonctions d'onde et les énergies à un électron se résolvent, en pratique, par itération (approximation de champ autocohérent).

Tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Ce manque que l'on appelle "*L'échange*" est corrigé dans la méthode de Hartree-Fock.

3.3.3 L'approximation de Hartree-Fock :

En 1930, Fock [5] a montré que la fonction d'onde de *Hartree* ne respecte pas le principe de Pauli car elle n'est pas antisymétrique et pour l'améliorer, il faut introduire le spin et on peut écrire [4] :

$$\psi(r_1s_1, r_2s_2, \dots, r_Ns_N) = \psi_1(r_1s_1)\psi_2(r_2s_2)\dots\psi_N(r_Ns_N) \quad (3.20)$$

On peut obtenir par permutation des $r_j s_j$:

$$\psi = \psi_1(r_1s_1)\psi_2(r_2s_2)\dots\psi_N(r_Ns_N) - \psi_1(r_2s_2)\psi_2(r_1s_1)\dots\psi_N(r_Ns_N) + \dots \quad (3.21)$$

Ce produit antisymétrie peut être s'écrit sous la forme d'un *déterminant de Slater* :

$$\psi(r_1s_1, \dots, r_Ns_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1s_1) & \psi_1(r_2s_2)\dots & \psi_1(r_Ns_N) \\ \psi_2(r_1s_1) & \psi_2(r_2s_2)\dots & \psi_2(r_Ns_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_N(r_1s_1) & \psi_N(r_2s_2)\dots & \psi_N(r_Ns_N) \end{vmatrix} \quad (3.22)$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: est la constante de normalisation de la fonction d'onde.

Cette méthode est une méthode variationnelle et les équations de Hartree Fock s'écrivent :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + U^{ion}(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) + U^{el}(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) - \sum_j \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}')\psi_j(\vec{r})\delta_{s_i s_j} = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.23)$$

C'est l'équation de Hartree-Fock. Elle diffère de celle de *Hartree* par un terme supplémentaire appelé terme d'échange ayant la forme d'une intégrale (Le dernier terme au membre de gauche de (3.23)).

L'approximation de Hartree-Fock constitue le point de départ pour la plupart des autres méthodes qui permettent le calcul de la structure électronique d'un solide.

3.4 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (Density Functional Theory) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique

de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT constitue une autre alternative à la formulation du problème à N corps qui a trouvé ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas [6] et Enrico Fermi [7] à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn [8] et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

3.4.1 Modèle de Tomas-Fermi :

Par l'écriture de l'énergie totale d'un gaz d'électrons inhomogène dans l'état fondamental comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r): E_0 \equiv E_0(\rho)$ et parmi toutes les densités possibles le problème qui reste est de trouver celle qui donne l'énergie totale la plus petite, autrement dit il faut minimiser la fonctionnelle sur l'ensemble des densités $\rho(r)$ possibles. L'idée originale de la théorie de la fonctionnelle de la densité était avec 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 au point singulier $\rho(r)$ [9].

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 homogène dans lequel $\rho(r)$ varie lentement dans l'espace d'où la densité d'énergie cinétique au point r est proportionnelle à $\rho^{\frac{5}{3}}(r)$. Alors on obtient la fonctionnelle suivante qui est un regroupement de l'énergie cinétique, l'énergie d'interactions noyau-électron et électron-électron :

$$E_V[\rho] = a \int d\vec{r} \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) + \int d\vec{r} V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + b \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.24)$$

Avec : $a = (3^{\frac{5}{3}} \pi^{\frac{4}{3}} \hbar^2) / (10m)$ et $b = e^2 / (8\pi\epsilon_0)$.

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

On trouve l'équation suivante :

$$\frac{5}{3} a \rho^{\frac{2}{3}}(\vec{r}) + V(\vec{r}) + 2b \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \mu = 0 \quad (3.25)$$

Le troisième terme est le potentiel de Hartree $V_H(\vec{r})$ et $\rho(\vec{r}) = -\frac{\varepsilon_0}{e^2} \nabla^2 V_H(\vec{r})$ d'où on obtient :

$$\varepsilon_0 \nabla^2 V_H(\vec{r}) = -\frac{e^2}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{2}{3}} \left[\mu - V(\vec{r}) - V_H(\vec{r}) \right]^{\frac{2}{3}} \quad (3.26)$$

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

La formule (3.27) a été surtout utilisée pour l'étude des propriétés des atomes isolés. Appliquée à des systèmes presque uniformes comme les métaux, en revanche, cette formule donne de mauvais résultats, essentiellement par ce que la fonctionnelle ne constitue pas une bonne approximation pour l'énergie cinétique et elle manque encore l'énergie d'échange. La théorie de Thomas-Fermi a été remplacée par une théorie exacte : celle de Hohenberg, Kohn et Sham.

3.4.2 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Théorème 1: L'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V(r)$ peut être écrite sous la forme:

$$E_V[\rho_0] = F[\rho_0] + \int d\vec{r} V(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}) \quad (3.27)$$

où $F[\rho_0]$ est une fonctionnelle universelle de ρ_0 (c'est-à-dire indépendante de V) et $\rho_0(\vec{r})$ est la densité de l'état fondamental.

Théorème 2: Si nous considérons la densité $\rho(r)$ comme une variable dans $E_V[\rho]$, alors $E_V[\rho_0]$ peut être obtenue en minimisant $E_V[\rho]$ sur l'ensemble des densités:

$$E_V[\rho_0] = \min_{\rho} E_V[\rho] \quad (3.28)$$

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. Il est par conséquent nécessaire de recourir à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn-Sham [10] établies dans l'objectif de fournir les fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

3.4.3 Les équations de Kohn-Sham :

L'approche de Kohn et Sham, développée en 1965, est constituée de deux approximations permettant de transformer les théorèmes de Hohenberg-Kohn en une théorie exploitable d'un point de vue pratique [1] :

Première approximation : transformation du système réel interactif en un système fictif non interactif.

Pour les électrons « fictifs » de Kohn-Sham, la densité est obtenue en minimisant la fonctionnelle [9] :

$$E_{V_{eff}}[\rho] = T_0[\rho] + \int d\vec{r} V_{eff}(\vec{r})\rho(\vec{r}) \quad (3.29)$$

Où $T_0[\rho]$ 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 :

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_\lambda(\vec{r}) = \varepsilon_\lambda \psi_\lambda(\vec{r}) \quad (3.30)$$

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

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_\lambda |\psi_\lambda(\vec{r})|^2 \quad (3.31)$$

La densité ρ minimise la fonctionnelle (3.28), ce qui implique :

$$\frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{\text{eff}}(\vec{r}) - \mu_{\text{eff}} = 0 \quad (3.32)$$

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

$$\begin{aligned} E_V[\rho] &= T_0[\rho] + \int d\vec{r} V(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho] \\ &= T_0[\rho] + \int d\vec{r} \left[V(\vec{r}) + \frac{1}{2} V_H[\rho(\vec{r})] \right] \rho(\vec{r}) + E_{xc}[\rho] \end{aligned} \quad (3.33)$$

En (3.33), nous avons simplement extrait de $F[\rho]$ le terme $T_0[\rho]$ ainsi que l'énergie coulombienne classique. Le terme $E_{xc}[\rho]$ est appelée "*Fonctionnelle d'échange-corrélation*". Ce terme contient toutes les différences entre le système fictif non interactif et le système réel interactif (i.e : $E_{xc}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})]$).

La densité ρ minimise aussi la fonctionnelle (3.34), ce qui implique :

$$\frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + V(\vec{r}) + V_H[\rho(\vec{r})] + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} - \mu = 0 \quad (3.34)$$

En éliminant le terme $\delta T_0[\rho] / \delta \rho(\vec{r})$ entre les équations (3.33) et (3.36), nous trouvons [4] :

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad , \quad V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.35)$$

Les équations (3.30), (3.31) et (3.35) 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 [1].

$$T_0[\rho] = 2 \sum_{\lambda} \langle \psi_{\lambda} | -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} | \psi_{\lambda} \rangle \quad (3.36)$$

Où $|\psi_\lambda\rangle$ sont les spin-orbitales.

En utilisant (3.30), (3.31) et (3.35) nous pouvons réécrire [9] :

$$\begin{aligned} T_0[\rho] &= 2\sum_\lambda \langle \psi_\lambda | -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} + V_{eff} | \psi_\lambda \rangle - 2\sum_\lambda \langle \psi_\lambda | V_{eff} | \psi_\lambda \rangle \\ &= 2\sum_\lambda \varepsilon_\lambda - \int dr \left[V(\vec{r}) + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \right] \rho(\vec{r}) \end{aligned} \quad (3.37)$$

Ainsi, l'énergie de l'état fondamentale devient d'après (3.33) :

$$E_V[\rho] = 2\sum_\lambda \varepsilon_\lambda - \int dr \left[\frac{1}{2} V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \right] \rho(\vec{r}) + E_{xc}[\rho]. \quad (3.38)$$

3.4.4 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 [1].

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 $1/|\vec{r} - \vec{r}'|$. 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.

Afin de résoudre les équations de Kohn Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont de ce fait été envisagées. Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

3.4.4.1 L'approximation de la densité locale (LDA) :

Dans l'approximation de la densité locale, il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme.

Connaissant la fonction $\varepsilon_{xc}(n)$ qui donne l'énergie d'échange-corrélation par particule pour le gaz homogène de densité n , nous définissons la partie d'échange-corrélation de l'énergie totale de l'état fondamental du système électronique [9] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) \rho(\vec{r}) \quad (3.39)$$

A partir de $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{d}{dn} [n \varepsilon_{xc}(n)]_n = \rho(\vec{r}) \quad (3.40)$$

$$\text{d'où : } \varepsilon_{xc}(n) = -\frac{3^{\frac{4}{3}}}{16\pi^{\frac{4}{3}}} \frac{e^2}{\varepsilon_0} n^{\frac{1}{3}} \equiv -an \frac{1}{3} \quad (3.41)$$

$$\text{de sorte que : } E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -a \int d\vec{r} \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) \quad \text{et} \quad V_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{4}{3} a \rho^{\frac{1}{3}}(\vec{r}) \quad (3.42)$$

3.4.4.2 L'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 (LSDA : Local Spin Density Approximation). Donc nous n'avons pas considéré la possibilité que $\rho_{\downarrow}(\vec{r}) \neq \rho_{\uparrow}(\vec{r})$, ce qui apparaît notamment en présence d'un champ magnétique H . Dans ce cas l'équation de Schrödinger à une particule (3.30) est remplacée par les deux équations ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) :

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \mu_B \sigma \cdot H + V_{eff,\sigma}(\vec{r}) \right] \psi_{\lambda\sigma}(\vec{r}) = \varepsilon_{\lambda\sigma} \psi_{\lambda\sigma}(\vec{r}) \quad (3.43)$$

L'équation (3.31) devient :

$$\rho_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_{\varepsilon_{\lambda\sigma} < \varepsilon_F} |\psi_{\lambda\sigma}(\vec{r})|^2 \quad (3.44)$$

Et le potentiel effectif (3.35) devient :

$$V_{eff,\sigma}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc,\sigma}[\rho(\vec{r})] \quad (3.45)$$

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

$$V_{xc,\sigma}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \frac{d}{dn} [n\varepsilon_{xc}(n)]_n = \rho_{\sigma}(\vec{r}) \quad (3.46)$$

Nous avons maintenant des équations autocohérent couplés à résoudre, car l'équation (3.46) pour $\sigma = \uparrow$ dépend de ρ_{\downarrow} à travers $V_{eff,\uparrow}(\vec{r})$ et réciproquement.

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

$$V_{xc,\sigma}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{1.222\text{Ry}}{r_s} \left[\beta(r_s) \pm \frac{1}{3} \frac{\delta(r_s)\zeta}{1 \pm 0.297\zeta} \right] \quad (3.47)$$

Où r_s caractérise la densité totale au point r selon $\frac{4}{3}\pi(r_s a_0)^3 = 1 / \rho(\vec{r})$,

$$\zeta = [\rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r})] / \rho(\vec{r})$$

décrit la polarisation de spin et le signe $+$ ($-$) s'applique pour Les fonctions β et δ sont :

$$\beta(r_s) = 1 + 0.0545r_s \ln \left(1 + \frac{1.14}{r_s} \right) \quad (3.48)$$

$$\delta(r_s) = 1 - 0.035r_s + \frac{1.36r_s}{1 + 10r_s} \quad (3.49)$$

3.4.4.3 L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Les améliorations de l'approche de LDA se doivent de considérer le gaz d'électrons sous sa forme réelle, i.e. 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 :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.50)$$

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

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs comparativement à la description fournie par la LDA, en particulier pour l'énergie de liaison des molécules et des solide De nombreuses paramétrisations ont été proposées tant pour l'échange que pour la corrélation telles que Perdew, Buck et Ernzerhf [11] (PBE) ainsi que Becke-Johnson (mBJ) qui donne de meilleur valeur pour le gap [12,13].

3.4.4.4 L'approximation LDA+U :

L'un des échecs les plus connus et les mieux documentés de la DFT est certainement représenté par les isolants de Mott, qui sont classés comme « matériaux fortement corrélés » (Strongly correlated materials). Les approximations ne permettent pas de prédire de manière significative le caractère isolant de ces matériaux et d'autres propriétés physiques, y compris leur structure cristalline à l'équilibre, leurs moments magnétiques, leur spectre de vibration...etc. Cet échec dans ces systèmes remonte à la tendance de ces approximations à délocaliser les électrons de valence et sur stabiliser les états fondamentaux métalliques [14].

LDA+U est l'une des approximations correctives les plus simples qui ont été formulées pour améliorer la précision de la DFT dans la description de l'état fondamental des systèmes corrélés.

Cette approche traite les états électroniques fortement corrélés, typiquement sont les orbitales métallisés localisées d ou f, le reste des électrons de valence sont traités au niveau des approximations standards LDA et GGA.

Dans LDA+U, l'énergie totale d'un système peut s'écrire comme suit :

$$E_{LDA+U}[\rho(\vec{r})] = E_{LDA}[\rho(\vec{r})] + E_{Hub}[\{n_{mm}^{I\sigma}\}] - E_{dc}[\{n^{I\sigma}\}] \quad (3.51)$$

Où σ indique l'indice du spin, $\rho(\vec{r})$ est la densité électronique pour les électrons du spin σ et $\{n^{I\sigma}\}$ est la matrice de densité des électrons d ou f de spin σ , m est le nombre quantique magnétique.

Le premier terme est l'énergie fonctionnelle standard LDA, le deuxième terme est l'énergie d'interaction coulombienne électron-électron.

Il est nécessaire d'éliminer de l'énergie fonctionnelle E_{LDA} de la DFT, la partie de l'énergie d'interaction déjà contenue dans E_{Hub} pour éviter les problèmes de double comptage (double-counting), qui est représenté dans l'équation par E_{dc} :

$$E_{dc}[\{n_{mm}^I\}] = \sum_I \left\{ \frac{U^I}{2} n^I (n^I - 1) - \frac{J^I}{2} [n^{I\uparrow} (n^{I\uparrow} - 1) + n^{I\downarrow} (n^{I\downarrow} - 1)] \right\} \quad (3.52)$$

Pour le terme du double comptage E_{dc} , différentes formulations ont été proposées. La première est « *fully-localized limite* » (FLL) était celle donnée dans l'équation et la deuxième est connue comme « *around-mean field* » (AMF) :

$$E_{dc}^{AMF} = \sum_I \frac{U^I}{2} n^I (n^I - \langle n^I \rangle) \quad (3.53)$$

3.4.4.5 Approximation de Becke-Jonshon modifiée (mBJ) :

La fonctionnelle de Tran et Blaha [15] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson, tandis que, cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs les plus souvent utilisés tel que la LDA et la PBE (la version du GGA pour les solides). Tran et Blaha proposent dans leur article une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson sous la forme :

$$V_{xc}^{mBJ}(\vec{r}) = c v_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \quad (3.54)$$

Avec :

$V_{xc}^{BR}(\vec{r})$: est le potentiel de Becke-Roussel.

$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2$: est la densité électronique.

$t_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}|^2$: est la densité d'énergie cinétique.

Le potentiel de Becke-Roussel [16] proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans Becke et Johnson pour le cas des atomes qu'ils sont quasiment identiques.

3.4.5 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 [1] :

$$\psi_\lambda = \sum C_{\lambda\alpha} \psi_\alpha(\vec{r}) \quad (3.55)$$

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

Le cycle auto-cohérent : D'abord on choisit une densité de charge électronique de départ (une superposition de potentiels atomiques) à partir de laquelle on calcule le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation dans l'approximation choisie (LDA, LSDA ou GGA), pour résoudre l'équation de K.S une première fois. Les N orbitales de plus basse énergie serviront à construire une nouvelle densité électronique qui permet de remonter au potentiel de Hartree par inversion de l'équation de Poisson, et au potentiel d'échange-corrélation dans l'approximation choisie. Une nouvelle densité est calculée avec toutes les contributions. S'il est suffisamment proche de la densité d'entrée l'algorithme se termine et nous obtenons les propriétés de l'état fondamental de la géométrie considérée, si non, on définit une nouvelle densité d'entrée à partir d'une combinaison de. Le potentiel ainsi généré sert de départ à une nouvelle itération. Cet algorithme itératif de résolution des équations de Kohn et Sham est représenté sur la figure (3.1) [9].

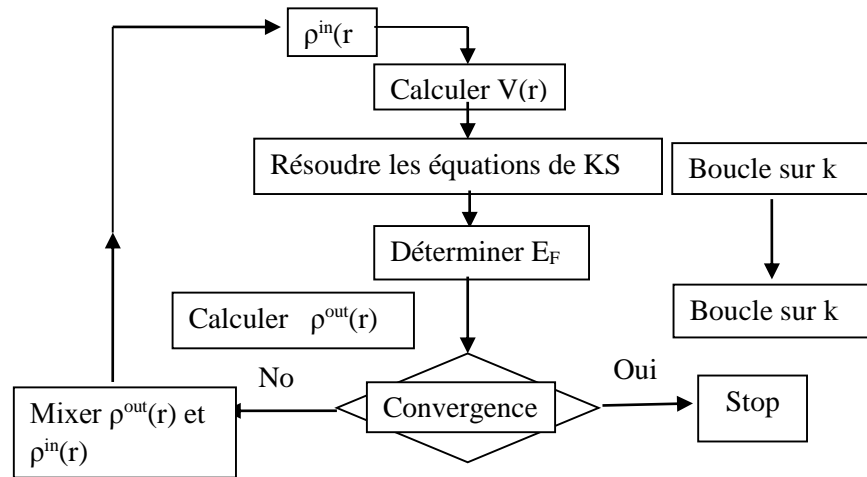


Figure 3.1 : Le cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

B) Méthodes de calcul :

Dans le but de prédire les propriétés électroniques des matériaux, diverses méthodes ont été employées en allant des méthodes classiques aux approches de la mécanique quantique. Ainsi plusieurs méthodes de calcul ont vu le jour, à savoir : Les méthodes empiriques, Les méthodes semi-empiriques et les méthodes de premier principe ou *ab initio*. Ces dernières demandent beaucoup de temps de calcul, mais leurs avantages c'est qu'ils ne nécessitent aucune donnée expérimentale dans les calculs. En vue de décrire correctement les fonctions d'ondes de l'électron du système étudié, il est nécessaire de choisir un ensemble approprié de fonctions de base simples avec lesquelles on peut écrire un développement de série de fonctions d'ondes électroniques.

L'application de la DFT revient à résoudre les équations de KS dans le potentiel effectif. Il y a trois types de bases de fonctions d'ondes : (1) combinaison linéaire d'orbitales atomiques (*linear combination of atomic orbitals* "LCAO"), (2) ondes planes augmentées linéarisées (*linearized augmented plane waves* "LAPW") et (3) ondes planes (*plane waves* "PW").

Alors il existe plusieurs méthodes approchées pour calculer les propriétés de l'état fondamental, à partir de la détermination de la structure des bandes.

Dans ce travail on s'intéresse à la méthode FP-LAPW (*Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave*).

3.5 Théorème de Bloch :

L'hamiltonien électronique total et toutes les quantités physiques décrivant le système périodique sont également caractérisés par l'invariance par translation du réseau d'où l'opérateur hamiltonien commute avec les opérateurs qui génèrent des translations à travers les points du réseau.

Cette propriété d'invariance par symétrie de translation a été décrite d'une façon plus avantageuse dans le théorème de Bloch qui stipule que toute fonction d'onde mono électronique d'un réseau cristallin $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ peut être exprimée comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ par une fonction de même périodicité que le potentiel périodique $U_{n\vec{k}}(\vec{r})$ [1] :

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.56)$$

$$\text{avec : } u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.57)$$

Où \vec{k} représente un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin du réseau réciproque du cristal et n correspond à l'indice de bande.

La base d'ondes planes est complète et orthonormée et de ce fait toute fonction continue normalisable peut être développée sur une base d'ondes planes. La fonction périodique $U_{n\vec{k}}(\vec{r})$ peut par conséquent être décomposée sur une base discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde appartiennent au réseau réciproque .

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n\vec{k}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad (3.58)$$

où \vec{K} et Ω représentent respectivement un vecteur du réseau réciproque et le volume de la cellule de simulation.

Le développement de $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ dans la même base est ainsi :

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n\vec{k}} e^{i(\vec{K}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \quad (3.59)$$

A partir de cette équation, les seules inconnues restant à déterminer sont les coefficients

$$c_{\vec{K}}^{n\vec{k}} .$$

Le théorème de Bloch permet ainsi de transformer le problème consistant à résoudre un nombre infini d'équations mono-électroniques en celui de la résolution d'un nombre fini d'équations mono-électroniques pour un nombre infini de points k dans un volume fini (zone de Brillouin).

3.6 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 :

$$\psi_{nk}(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{k}} c_{\vec{K}}^{n\vec{k}} e^{i(\vec{K}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \quad (3.60)$$

avec $n = 1, \dots, N_e$.

où \vec{K} et \vec{k} représentent, respectivement un vecteur du réseau réciproque et un vecteur d'onde de l'espace réciproque appartenant à la première zone de Brillouin.

Le nombre d'ondes planes, N_{pw} , peut en principe être obtenu à partir du nombre de vecteurs \vec{k} et \vec{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).

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k} + \vec{K}|^2 < E_{cut} \quad (3.61)$$

Qui impose l'expression suivante pour le nombre d'ondes planes N_{pw} :

$$N_{pw} = N_k \times \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (3.62)$$

Où $N_{\vec{k}}$ est le nombre de vecteurs \vec{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).

Une façon alternative de limiter le nombre d'ondes planes consiste à utiliser la valeur K_{\max} en imposant la condition $K < K_{\max}$ à l'ensemble du jeu de vecteurs \vec{K} (i.e. sphère de rayon K_{\max} centrée sur l'origine du réseau réciproque ; tous les vecteurs du réseau réciproque qui se situent dans cette sphère sont inclus dans la base).

3.7 La méthode APW :

L'élaboration de la méthode APW est basée sur l'observation de Slater [17] que :

- (i) 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 [1].
- (ii) entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde sont tous deux plus lisses.

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_{α} et (b) une « *région interstitielle* » délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (Figure 3.2) dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :

1. Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques Muffin-Tin (région I).
2. Des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

Soit :

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{r}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \text{pour } r > R_{\alpha} \quad (\text{i.e. } \vec{r} \in I) \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha} u_l^{\alpha}(r, E) Y_{lm}(\hat{r}) & \text{pour } r < R_{\alpha} \quad (\text{i.e. } \vec{r} \in MT) \end{cases} \quad (3.63)$$

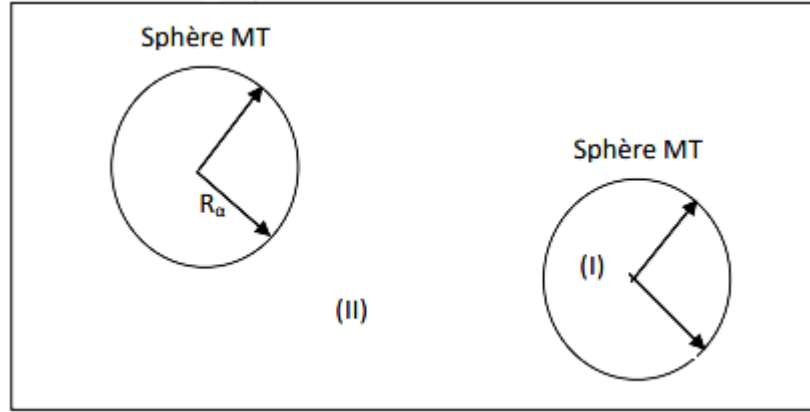


Figure 3.2 : Partition de l'espace selon la méthode APW : division de l'espace en région sphérique et interstitielle [18].

Où :

Ω : Le volume de la cellule unitaire de la simulation ;

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

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

A_{lm}^α : Les coefficients du développement en harmoniques sphériques ;

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

La fonction $u_l^\alpha(r, E)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour partie radiale dans le cas d'un atome libre α qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (3.64)$$

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

Les fonctions radiales définies selon cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère.

Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en remarquant que :

(i) les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.

(ii) les fonctions radiales sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique lorsque E_l est égale à une valeur propre.

Dans l'équation (3.64) les conditions de continuité de la fonction d'onde nous permettent de relier les coefficients A et C, en utilisant le développement de *Rayleigh* :

$$A_{lm}^\alpha = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_l^\alpha(R_\alpha)} \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} J_l(|\vec{k} + \vec{K}| R_\alpha) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{K}) \quad (3.65)$$

où J_l sont les fonctions de Bessel.

De ce fait, les coefficients A_{lm}^α sont complètement déterminés par les coefficients $C_{\vec{k}}$ et les paramètres E_l qui constituent les coefficients variationnels dans cette méthode. Les fonctions individuelles, étiquetées \vec{K} par deviennent ainsi des ondes planes ajustées à des fonctions radiales dans les sphères « *Muffin-Tin* » et correspondent de ce fait à des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves).

Les fonctions APW constituent des solutions de l'équation de Schrödinger mais uniquement pour l'énergie E_l . Pour quelques valeurs d'énergie, la fonction radiale $u_l^\alpha(r, E)$ peut s'annuler à la sphère MT et par conséquent, les coefficients A_{lm}^α peuvent diverger. On dit que la méthode APW manque de liberté variationnelle.

Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [19] et par Andersen [20]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivées par rapport à l'énergie, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

3.8 La méthode LAPW :

La méthode LAPW (linearised Augmented Plane Wave) développée par Andersen constitue 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, élaboré par Slater [1].

La méthode LAPW fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. Cette procédure reprend la partition de l'espace en deux zones. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à la méthode APW concerne le fait que les fonctions de bases dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales multipliés par des harmoniques sphériques, $u_l(r)Y_{lm}(\hat{r})$, et de leurs dérivées, $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(\hat{r})$, par rapport à l'énergie.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{u}_l(r) = ru_l(r) \quad (3.66)$$

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales u_l et \dot{u}_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'ondes ainsi augmentés deviennent les fonctions de base de LAPW :

$$\phi_{\vec{k}}^{\bar{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\bar{k})\cdot\vec{r}} & \text{pour } r \succ R_{\alpha} \quad (\text{i.e. } \vec{r} \in I) \\ \sum_{l,m} [A_{lm}^{\alpha} u_l(r) + B_{lm}^{\alpha} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(\hat{r}) & \text{pour } r \prec R_{\alpha} \quad (\text{i.e. } r \in MT) \end{cases} \quad (3.67)$$

Où B_{lm}^{α} sont les coefficients correspondant à la fonction \dot{u}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm}^{α} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptés que les fonctions APW. En effet si E_l diffère un peu de l'énergie de band E , une combinaison linéaire de u_l et \dot{u}_l reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Les potentiels non sphériques à l'intérieur de la sphère « *Muffin-Tin* » peuvent désormais être traités sans difficulté.

La précision d'une base d'onde plane est déterminée par k_{\max} . Il n'est pas incorrect d'utiliser ce même critère pour les méthodes APW et LAPW mais il est plus

précis, dans le cadre de ces formalismes, de considérer le produit $R_\alpha^{\min} \cdot k_{\max}$ dans lequel R_α^{\min} représente le plus petit rayon de MT.

3.9 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 3.3).

- i. **L'énergie cinétique** peut être traitée de façon non-relativiste dans le cas des éléments légers. Une formulation relativiste de l'énergie cinétique améliore les calculs entrepris pour des systèmes comportant des éléments lourds.
- ii. **Le choix du traitement de l'échange-corrélation** est relativement indépendant des conditions aux limites, de la forme du potentiel, et de la base choisie.
- iii. **Les bases de types orbitales localisée ou orbitales atomiques** (i.e. : numérique, de types Slater et de type Gaussienne) 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.
- iv. 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 $V_c(r)$.

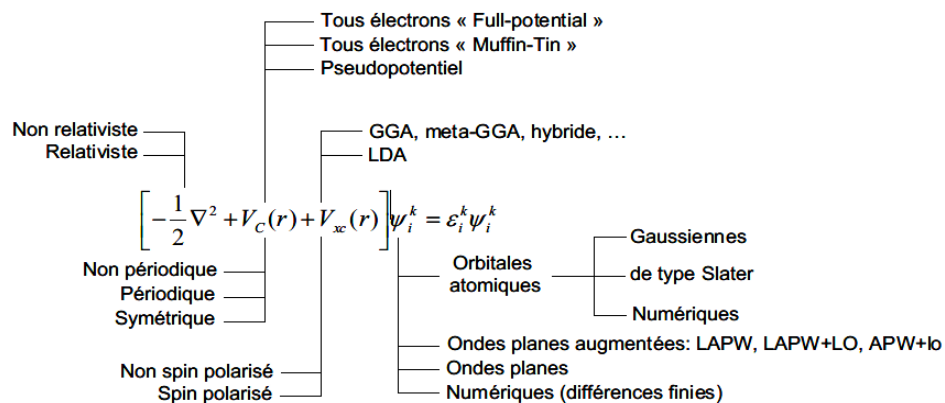


Figure 3.3 : Visualisation schématique des principaux choix d'implémentation dans la DFT.

a) **Potentiel coulombien :**

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

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (3.68)$$

Cette équation est diagonale dans l'espace réciproque :

$$V_c(K) = \frac{4\pi\rho(K)}{K^2} \quad (3.69)$$

L'intégration de l'équation (3.68) 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 [21] et qui combine les deux formulations (directe et réciproque) 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 :

$$\rho(r) = \sum_K \rho(K) e^{iK \cdot r} \quad (3.70)$$

Les ondes planes $e^{iK \cdot r}$ sont calculées à partir des fonctions de Bessel :

$$e^{iK \cdot r} = 4\pi \sum_{lm} i^l J_l(|r||K|) y_l^{m*}(K) y_l^m(r) \quad (3.71)$$

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 (3.68).

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

b) Potentiel d'échange et de corrélation :

En raison de caractère non-local du potentiel d'échange et de corrélation, nous devons calculer 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 $V_{xc}(K)$.

3.10 Conclusion :

Ce chapitre est fragmenté en deux parties :

- ✓ Dans la première partie, nous avons présenté la méthodologie qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Sa mise en œuvre est faite à l'aide du code de calcul WIEN2k. Cette méthode nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans la majeure partie des simulations.
- ✓ Dans la deuxième partie, nous avons cité les méthodes des premiers principes (ab-initio), tel que la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW, en décrivant leurs définitions et leurs principes.

Bibliographie

- [1] Thèse de doctorat, « *Application de la théorie de la fonctionnelle de la densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes* », présenté par C. FRAYRAT, université de BORDEAUX I, Ecole doctorale des sciences chimiques, (2005).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, **87**, (1927),457
- [3] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos.Soc*,**24**, (1928) ,89.
- [4] N.W. Ashcroft et N.D. Mermin (traduction par Franck BIET et Hamid KACHKHACHI), *Physique des solides*, (EDP sciences ,2002).
- [5] V. Z. Fock, *Phys. Rev*,**61** (1930),126.
- [6] H. Thomas, The calculassions of atomic elds, *In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **23**, (1927),542548.
- [7] EZ. Fermi, *Physical Review*, **48**, (1928),73.
- [8] LJ. Sham and W. Kohn, *Physical Review*, A **140**, (1965),1133.
- [9] Bernard Giovannini, *Cours de physique du solide avancée III & IV, Propriétés électroniques des métaux*, (2002).
- [10] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, B **140**, (1965), 1133.
- [11] J. P. Perdew, K. Burke, M. Emzerhof, *Phys. Rev. Lett*,**79**, (1997),1396.
- [12] F. Tran, P. Blaha and K. Schwars, *J. Phy. Condens. Matter*, **19**, (2007), 196208 (1–8).
- [13] A.D. Becke and E.R. Johnson, *J. Chem. Phys*, **124**, (2006), 174101 (1–13).
- [14] Matteo Cococcioni, « *The LDA+U Approach : A Simple Hubbard Correction for Correlated Ground States* », Université de Minnesota.
- [15] F. Tran, P. Blaha and K. Schwars, *J. Phy. Condens. Matter*, 19, pp. 196208 (1–8) (2007).
- [16] A.D. Becke and M.R. Roussel, *Phys. Rev*, **A39**, (1989), 3761-3767.
- [17] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 2, (McGraw Hill;1965).

[18] Mémoire de Magister, « *Etude a-b initio des propriétés structurales, électroniques des semi-conducteurs chalcopyrites CuGaX₂(X=S, Se)* », présentée par Hana Benzaghoul, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, (2012).

[19] S. Goedecker, K. Maschke, *Phys. Rev. B.* **42**, (1990), 8858.

[20] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B.* **12** (1975), 3060.

[21] M. Weinert, *J. Math. Phys.*, **22**, (1981), 222433.

4.1 Introduction :

Les métaux jouent un rôle très important dans la vie de tous les jours. Ces éléments occupent 90% de la classification périodique. Leur particularité est leurs orbitales d qui leur confèrent certaines propriétés particulières : couleur, magnétisme, conductivité.

Les 38 éléments chimiques de numéro atomique 21 à 30, 39 à 48, 72 à 80 et 104 à 112 sont appelés les métaux de transition. Ce nom provient de leur position dans le tableau périodique des éléments, qui représente l'addition successive d'un électron dans l'orbital d des atomes lorsqu'on passe de l'un à l'autre à travers la période (Figure 4.1).

On appelle élément de transition, les éléments dont l'état atomique possède un couche d (métaux de transition) ou f (lanthanides, actinides) partiellement remplie. Ces métaux de transition peuvent se présenter sous forme d'oxyde de métaux de transition

Transition Metals (d-block)

1 H																	2 He
3 Li	4 Be	Transition Metals (d-block)										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo
Lanthanides		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
Actinides		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

Figure 4.1 : Le tableau périodique des éléments chimiques [1].

Comme CoO, NiO... qui cristallisent dans une structure rocksalt, leurs propriétés de liaison sont liées aux interactions de recouvrement et à l'énergie électrostatique.

L'Oxyde de Nickel (NiO) est un matériau prometteur pour des applications différentes, telles que l'énergie solaire thermique absorbeurs, les piles à combustible, dispositifs d'affichage électrochromes et capteurs de gaz [2]. L'Oxyde de Nickel connu sous le nom de bunsénite à l'état naturel est un matériau de transition qui présente un caractère isolant à large gap de 4.3eV et un ordre antiferromagnétique à une température de Néel $T_N=523$ K [3]. Il se caractérise par une grande stabilité chimique [4] et thermodynamique [5], très résistant à l'oxydation. Il cristallise dans une structure cubique de type NaCl représentée dans la figure (4.2). Elle possède une maille élémentaire avec des paramètres $a= 4.1769$ Å [6] séparés par un angle de 90° . Elle appartient au groupe spatial $Fm3m$ [7], dans lesquels les atomes de nickel sont dans une coordination octaédrique avec six atomes d'oxygène, avec une densité volumique de 6.67g/cm^3 [8].

Il est parmi les métaux de transition qui forment une famille importante par leurs applications. La sous couche d pouvant contenir n total de 10 électrons et sa largeur étant de l'ordre de 5eV [9].

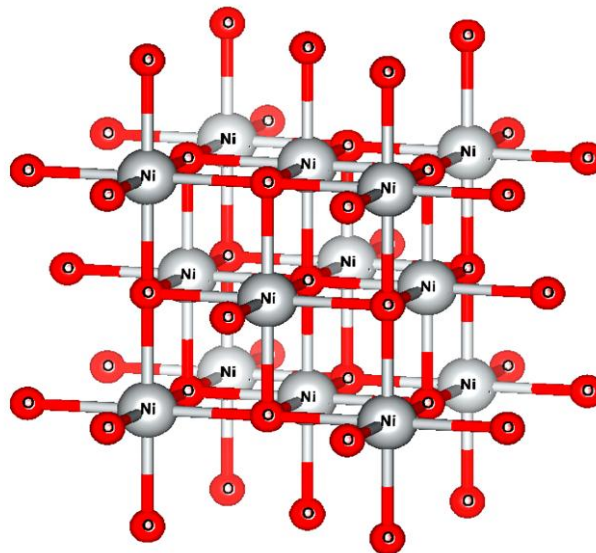


Figure 4.2 : Structure cristallographique d'oxyde de nickel.

En 1937, les hollandais Jan Hendrik de Boer et Evert Johannes Willem Verwey décident d'étudier l'oxyde de nickel. Leur surprise lorsqu'ils se rendent compte que ce

solide est isolant alors que la théorie des bandes prédit qu'il doit être conducteur. Les anglais Sir Nevill Francis Mott et Sir Rudolf Ernst Peierls cherchent alors à établir une théorie expliquant cela. Ils finissent par réaliser que la solution à ce problème vient d'un aspect qui était mis de côté dans la théorie des bandes par souci des implicité : c'est l'effet des fortes répulsions entre électrons. Si cette répulsion est suffisamment forte, il est alors possible que les électrons se gênent énormément dans leurs mouvements, créant ainsi un véritable "embouteillage électronique" les empêchant de conduire l'électricité. Un tel matériau isolant est alors appelé isolant de Mott, décrit par un ensemble de phénomènes totalement nouveaux appelé physique de Mott.

Dans ce chapitre, on s'intéresse à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'oxyde de nickel des ordres magnétiques : paramagnétique (PM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétiques (AF), en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) implémenté dans le code Wien2k [10], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La DFT ne permet pas de prédire l'état fondamental correct observé expérimentalement dans laquelle le NiO est considéré comme un métal ferromagnétique, tandis qu'il est un isolant antiferromagnétique. En effet, nous avons utilisé la DFT+U qui s'accord bien avec les résultats expérimentaux pour montrer la phase isolante du NiO.

4.2 Détail de calculs :

Dans ce travail nous avons effectué des calculs de type ab-initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'Oxyde de Nickel basés sur la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) et la densité combinée à des traitements statiques à champ moyen de la répulsion coulombienne sur site U(DFT+U), en utilisant la méthode des ondes planes augmenté linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) comme elle a été implémentée dans le code wien2k. L'énergie d'échange corrélation est calculé selon l'approximation du gradient généralisé avec la paramétrisation de Perdew-Burk-Erenzhof (PBEsol) [11].

L'effet de forte corrélation est décrit avec l'approche DFT+U, tel que l'approche de correction d'auto-interaction (self interaction) a été appliqué à tous les calculs DFT+U (DFT+U (sic)). Cette approche corrige approximativement l'erreur induite pour l'approximation du champ moyen de l'auto-interaction des électrons [12].

Nous avons considéré les états : $_{28}\text{Ni}(3d^8 4s^2) \text{ } _8\text{O}(2s^2 2p^4)$ comme étant les états de valence, dans lesquelles l'orbitale "d" de Ni et leur états " t_{2g} et e_g " étaient plus examinés à cause de leurs rôles cruciales dans le magnétisme. L'occupation des états " t_{2g} et e_g " dépend fortement à l'environnement de la structure cristalline (le nombre et le type de coordination).

Nous avons étudié le NiO dans la phase structurale cubique à faces centrées (c.f.c.) dans laquelle le paramètre du réseau a été fixé au paramètre expérimental $a=4.1769\text{\AA}$. Pour les rayons muffin-tin (R_{MT}) des atomes constitués le composé NiO, on a choisi 2 pour l'atome de Ni, 1.7 pour l'atome de O.

Pour avoir la transition métal-isolant, l'étude est faite dans les trois phases magnétiques : paramagnétique (PM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétiques (AF).

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 le maillage des points k 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 $R_{MTmin} \times Kmax$ ou $RKmax$.

Pour obtenir les bonnes valeurs de paramètre $Rkmax$ 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.

4.2.1 Test de convergence du nombre de points k :

Premièrement, on fixe le paramètre $Rkmax$ 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 (4.3) avec une précision égale à 10^{-4} .

Alors, à partir de cette étude pour la méthode FP-LAPW on constate que 4500 points spéciaux, dans la première zone de Brillouin donnent une convergence de. Les 4500 k-

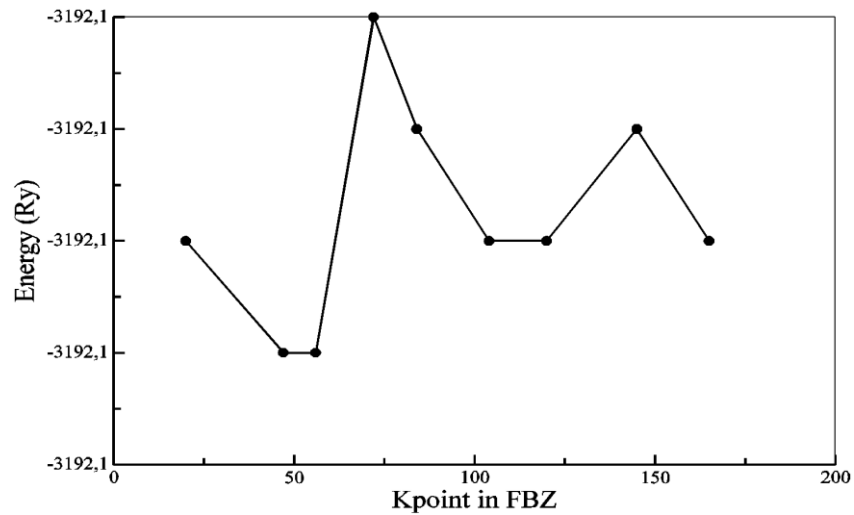


Figure 4.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k pour le NiO.

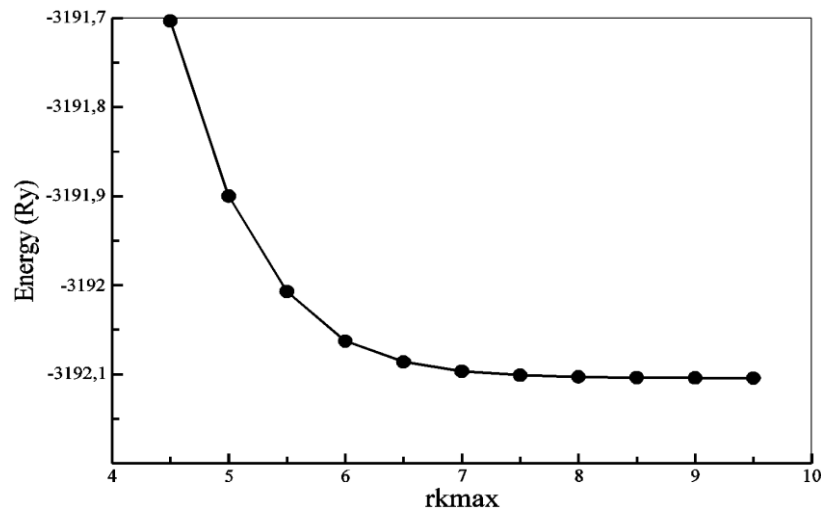


Figure 4.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points $Rkmax$ pour le NiO.

Points ne sont obtenues à partir d'une division de dans les trois directions k_x , k_y et k_z respectivement, qui génère 47 points dans la zone de Brillouin irréductible.

4.2.2 Test de convergence du paramètre $Rkmax$:

Une fois qu'on a choisis le nombre de points k convenable, on fixe ce dernier 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 (4.4), d'après cette figure nous avons donc choisi la valeur 9 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 le composé.

4.3 DFT :

Dans cette partie, on s'intéresse à l'étude des propriétés structurales et électroniques de NiO des ordres magnétiques, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) implémenté dans le code Wien2k [10], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

4.3.1 Phase paramagnétique :

L'Oxyde de Nickel à l'état naturel est un matériau présente un caractère isolant à large gap de 4.3eV dans l'ordre paramagnétique à des températures supérieures à la température de Néel $T_N=523$ K [3].

4.3.1.1 Propriétés structurales :

Pour déterminer les différentes propriétés de l'état fondamental, il est nécessaire de procéder à l'optimisation de l'énergie totale pour le système étudié. Cette étape nous permet de prédire la phase la plus stable dont le matériau se cristallise. Une fois l'équilibre hydrostatique atteint, on peut accéder aux différentes propriétés physiques (électroniques, élastiques, mécaniques, thermodynamiques et optiques). La procédure commune utilisée pour déterminer ces propriétés consiste à effectuer un calcul « *Self-consistant* » de l'énergie totale pour des différentes valeurs de volume prises au voisinage de la valeur expérimentale V_{exp} .

Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation empirique de Murnaghan [14], donnée par la formule suivante :

$$E(V) = \frac{BV}{B'} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'} - 1}{B' - 1} \right] + Cte \quad (4.1)$$

Où B et B' représentent le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression, respectivement. V_0 est le volume de l'état fondamental.

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

$$V = V_0 \left[1 + \frac{B'P}{B} \right]^{-\frac{1}{B'}} \quad (4.2)$$

Le module de compressibilité B est donné par l'équation (4.3) et sa première dérivée B' par rapport à la pression est déterminée à partir de l'équation (4.4) :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (4.3)$$

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (4.4)$$

La Figure (4.5), donne la variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'élément du NiO. Cette courbe est ajustée à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan afin de calculer le paramètre de maille (a), le module de compression B et sa dérivée B' .

Dans le tableau (4.1), nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau, le module de compression B et sa dérivée B' calculées de façon *ab initio* en utilisant l'approximations du potentiel échange-corrélation GGA-PBE, nous avons aussi inclus dans le tableau les valeurs expérimentales disponibles et d'autre calculs *ab initio* pour faciliter la comparaison. À partir du Tableau (4.1), on peut déduire que les résultats obtenus notamment la valeur du paramètre de maille le module de compression (B) et sa première dérivée par rapport à la pression (B') sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques.

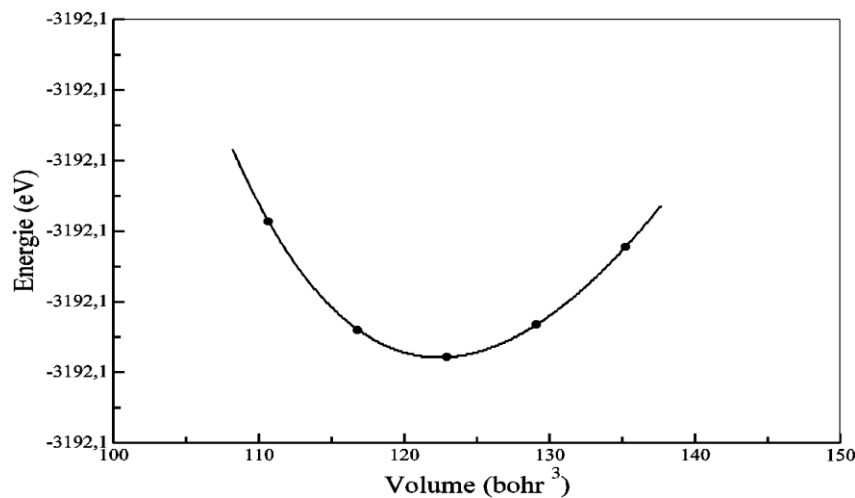


Figure 4.5 : La Variation de l'énergie totale en fonction du volume d'élément NiO.

Tableau 4.1 : Propriétés structurales de NiO.

	a (Å)	B (GPa)	B'
<i>Notre calcul</i>	4.1710	206.50	4.65
<i>Expérimental</i>	4.1769 ^[a]	187-238 ^[c]	-
<i>Autres</i>	4.1963 ^[b]	188.00 ^[b]	4.4 ^[d]

^[a] Réf [7].^[c] Réf [15].^[b] Réf [14].^[d] Réf [16].

4.3.1.2 Propriétés électroniques :

Les propriétés électroniques du solide (structure de bande, densité d'état) dépendent essentiellement de la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction, ainsi que de la valeur du gap. Ces derniers sont calculés pour le « NiO » à son état d'équilibre avec le paramètre de maille optimisé.

La densité d'état totale de NiO, dans l'ordre PM sans spin polarisé projetée entre -8 eV et 2 eV et déterminé par la GGA (PBE), est illustrée dans la figure 4.6 (a). D'après cette figure, le matériau a le caractère métallique dont le niveau de fermi situé dans une zone non nulle de la densité, ce qui caractérise l'aspect métallique.

Les résultats de la densité totale montrent l'existence des différentes régions : Une région comprise entre -8 et -6.5 eV et dominée principalement par la contribution des états de l'atome O.

Une région comprise entre -6.5 et -4 eV est dominée principalement par la contribution des états de l'atome O. On remarque aussi une hybridation dans la DOS des atomes qui constituent ce 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 chimiques entre les atomes de ce composé.

Une région comprise entre -2.8 et 1.3 eV et dominée principalement par la contribution des états de l'atome Ni. Le pic le plus élevé de la densité au voisinage de niveau de fermi est le pic de l'atome du nickel avec une largeur de bande de l'ordre de 4 eV. On remarque aussi dans cette région que la densité de O est faible par apport à Ni.

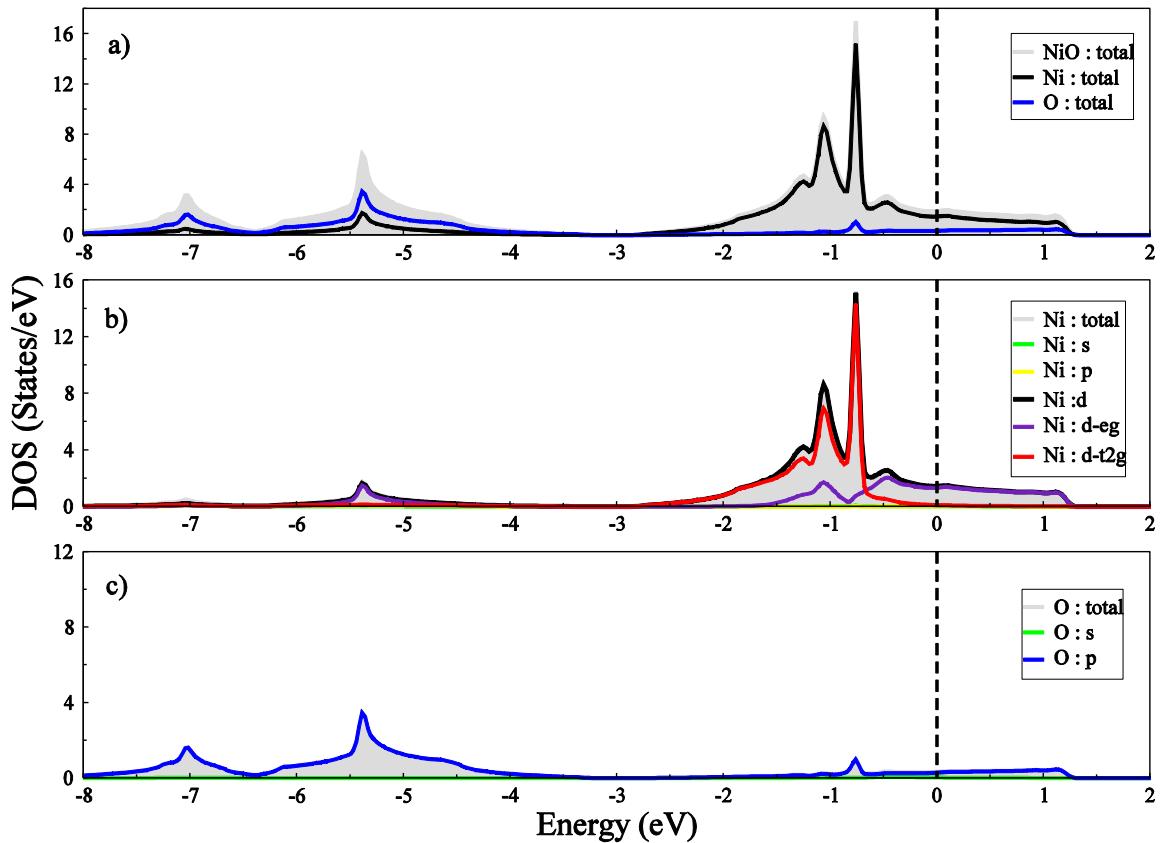


Figure 4.6 : La densité d'état totale de NiO dans l'ordre PM sans spin polarisé, le niveau de fermi est représenté par une ligne discrète verticale. (b) la densité d'état partielle de Ni. (c) la densité d'état partielle de O.

Au-dessus de niveau de Fermi, la structure correspondante à la bande de conduction est formée par un mélange des états des deux atomes qui constituent ce composé.

La figure 4.6 (b) donne la densité d'état partielle du Ni dans l'ordre PM sans spin polarisé projetée entre -8 eV et 2 eV. D'après cette figure, nous pouvons observer une très légère contribution d'état « s » et « p », et une grande contribution des états « d » qui dominant pratiquement la densité totale.

L'analyse détaillée de la densité d'état partielle du Ni montre que les états « d » se décomposent en deux orbitales différents sous l'effet du champ cristallin : les orbitales t_{2g} et les orbitales e_g séparés par Δ_{cf} d'ordre de 1.5 eV qui représente la division dû au champ cristallin.

D'après cette figure la nature itinérant des orbitales e_g où leurs largeurs de bande est prolongé sur l'intervalle [-1.5, 1.3], $W=3$ eV, par contre la nature localisé des orbitales

t_{2g} est très apparente avec une largeur de bande étroite l'ordre de $W=2.0\text{eV}$. les états de l'orbitale t_{2g} sont complètement occupées.

La figure 4.6 (c) donne la densité d'état partielle de l'oxygène dans l'ordre PM sans spin polarisé projetée entre -8 eV et 2 eV . D'après cette figure, nous pouvons observer une très légère contribution d'état « s » et une grande contribution des états « p » qui dominent pratiquement la densité totale.

D'après nos figures 4.6 (a), (b) et (c) on dit qu'il y a une hybridation d'orbitale « p » de l'atome O avec l'orbitale « d » de l'atome de Ni. Notamment entre l'orbitale « p » de l'atome O et l'orbitale « e_g » de l'atome de Ni dans la région comprise entre -6.5 et -4eV .

Les courbes de bandes d'énergie du « NiO », calculées le long des lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin irréductible dans la phase paramagnétique sont présentées sur la figure (4.7). D'après cette figure, on remarque que les états d'énergie inférieurs de la bande de conduction ne recouvrent pas avec les états d'énergie supérieurs de la bande de valence. En plus, la largeur de la bande interdite est nulle. D'après cette figure le matériau « NiO » est un semi métal.

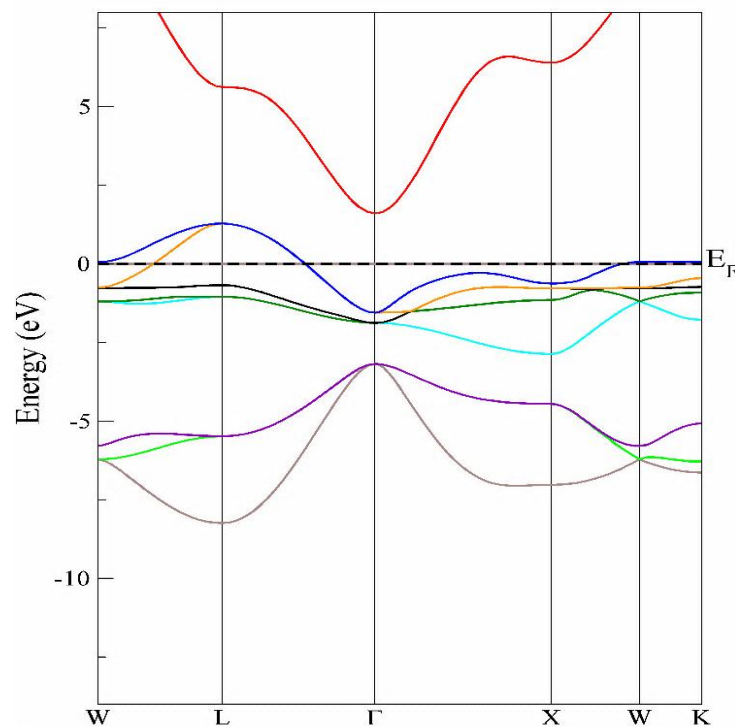


Figure 4.7 : Structure de bandes d'énergie du « NiO » de l'ordre PM sans spin polarisé calculée par GGA-PBEsol.

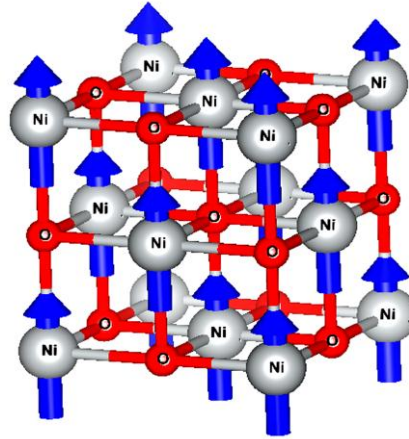


Figure 4.8 : Illustration schématique pour NiO dans la structure FM.

4.3.2 Phase ferromagnétique :

Dans cette partie nous avons étudié les propriétés électroniques de NiO en tenant compte de la polarisation en spin dans la phase ferromagnétique (*FM*) où les deux atomes de nickel sont équivalents (voir figure 4.8).

La densité d'état totale de NiO, dans l'ordre FM avec spin polarisé projetée entre -9 eV et 7 eV et déterminé par la GGA (PBE), est illustrée dans la figure 4.9(a). D'après cette figure, le matériau a le caractère métallique dont le niveau de Fermi situé dans une zone non nulle de la densité, ce qui caractérise l'aspect métallique.

Les résultats de la densité totale montrent l'existence des différentes régions pour la DOS majoritaire et la DOS minoritaire :

Une région dominée principalement par la contribution des états de l'atome O et comprise entre -8 et -6.3 eV pour la DOS majoritaire et -8 et -5.8 eV pour la DOS minoritaire. Une région dominée principalement par la contribution des états des deux atomes Ni_1 et Ni_2 comprise entre -3.5 et 0.5 eV pour la DOS majoritaire et -2.5 et 2.5 eV pour la DOS minoritaire. Les pics les plus élevés de la densité au voisinage de niveau de Fermi des atomes Ni_1 et Ni_2 sont identiques avec une largeur de bande de l'ordre de 5 eV. On remarque aussi dans cette région que la densité de O est faible par rapport à Ni_1 et Ni_2 .

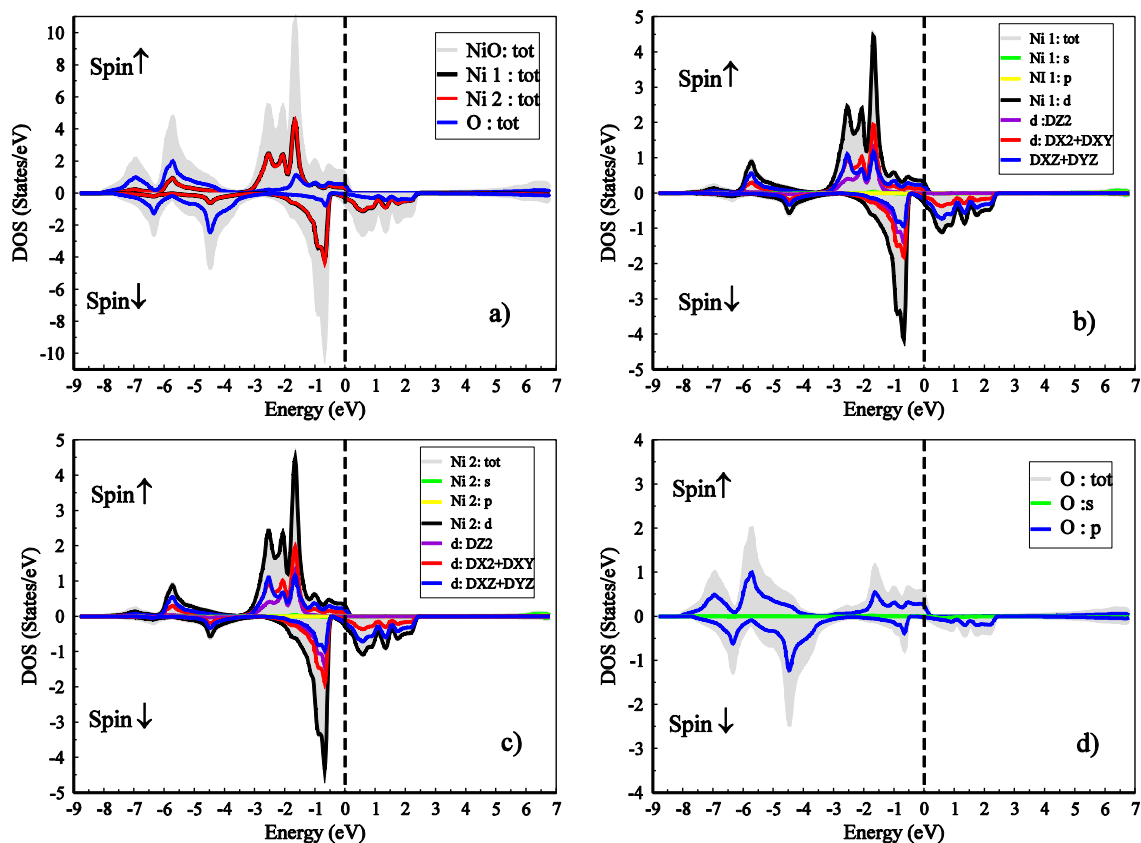


Figure 4.9: (a) La densité d'état totale de NiO dans l'ordre FM avec spin polarisé, le niveau de Fermi est représenté par une ligne discrète verticale. (b) la densité d'état partielle de Ni_1 . (c) la densité d'état partielle de Ni_2 . (d) la densité d'état partielle de O.

Au-dessus de niveau de Fermi, la structure correspondante à la bande de conduction est formée par un mélange des états des atomes « Ni_1 , Ni_2 et O ».

Les figures 4.9(b), 4.9(c) donne la densité d'état partielle du Ni_1 et Ni_2 respectivement dans l'ordre FM avec spin polarisé projetée entre -9 et 7 eV. Les deux atomes « Ni_1 et Ni_2 » sont équivalents ce qui implique que les densités d'états partielles sont similaires.

D'après ces figures, nous pouvons observer une très légère contribution d'état « s » et « p », et une grande contribution des états « d » qui dominant pratiquement la DOS totale.

L'analyse détaillée de la densité d'état partielle du Ni_1 montre que les états « d » se décomposent en deux orbitales différents sous l'effet du champ cristallin : les orbitales t_{2g} qui se pointent entre les axes x, y et z (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}), et les orbitales e_g qui se

pointent le long de ces axes (d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$) séparés par Δ_{cf} qui représente la division dû au champ cristallin (figure 4.10).

La figures 4.9(d) donne la densité d'état partielle de l'oxygène dans l'ordre FM avec spin polarisé projetée entre -9 et 7 eV et déterminé par la GGA (PBE).

D'après cette figure, nous pouvons observer une très légère contribution d'état « s » et une grande contribution des états « p » qui dominent pratiquement la DOS totale. D'après nos figures 4.9(b), (c) et (d) on dit qu'il y a une hybridation d'orbitale « p » de l'atome O avec les orbitales « d » des atomes Ni1 et Ni2. Plus précisément, entre

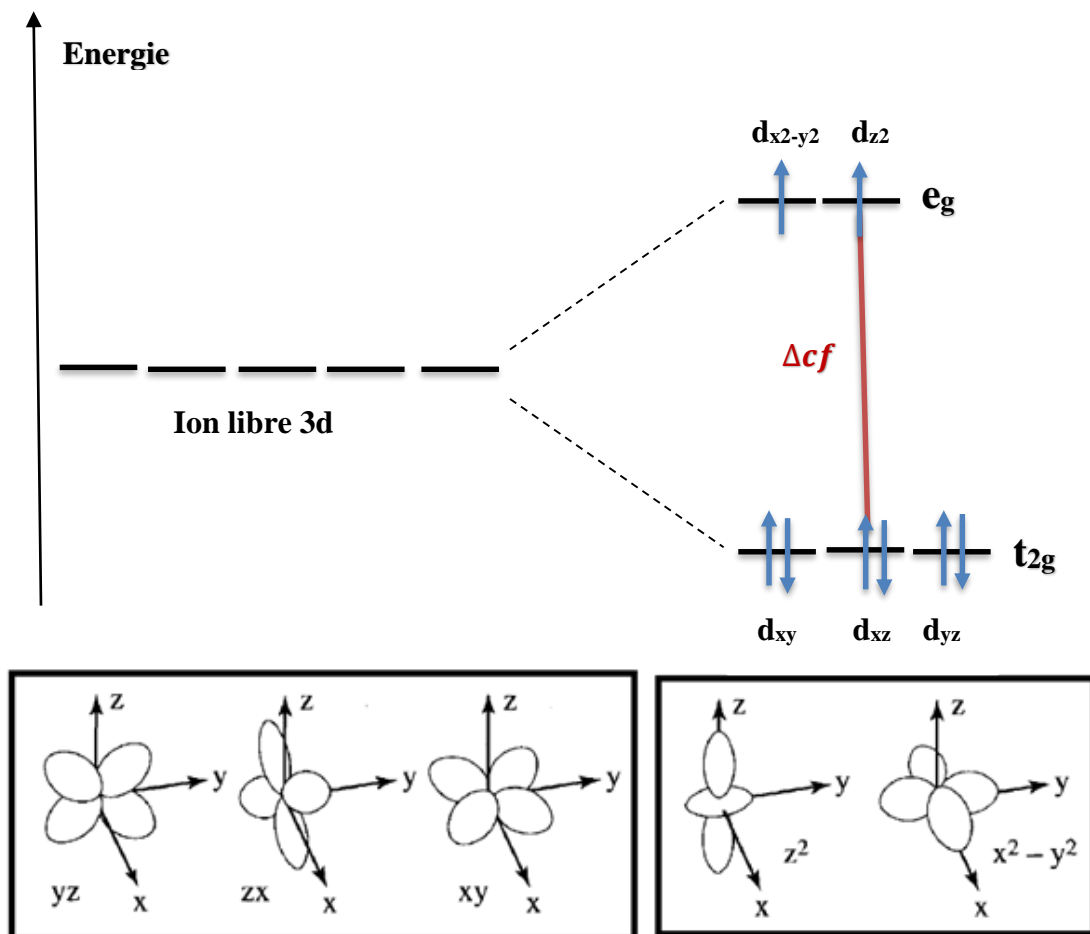


Figure 4.10: En haut Illustrations schématiques des orbitales (t_{2g} et e_g) de effet d'un champ cristallin dans un environnement octaédrique. En bas, la distribution de charges angulaire des orbitales (t_{2g} et e_g).

l'orbitale « p » de l'atome O et les orbitales « t_{2g} » des atomes Ni1 et Ni2 dans la région comprise entre -6.3 et -3.5 eV .

4.3.3 Phase antiferromagnétique:

Dans cette partie nous avons étudié les propriétés électroniques de NiO avec spin polarisé dans la phase antiferromagnétique (AF) dans la direction [111] où les deux atomes de nickel ne sont pas équivalents (Figure 4.11).

La densité d'état totale de NiO, dans l'ordre AF avec spin polarisé projetée entre -8 et 6.5 eV et déterminée par la GGA (PBE), est illustrée dans la figure 4.12 (a). D'après cette figure, le matériau a le caractère d'un isolant dont le niveau de Fermi est situé dans une zone nulle de la densité, ce qui caractérise l'aspect isolant.

Nous pouvons constater que les densités d'état totales présentent trois régions importantes dans la bande de valence :

Une région dominée principalement par la contribution des états de l'atome O et comprise entre -7 et -5.5 eV pour la DOS majoritaire.

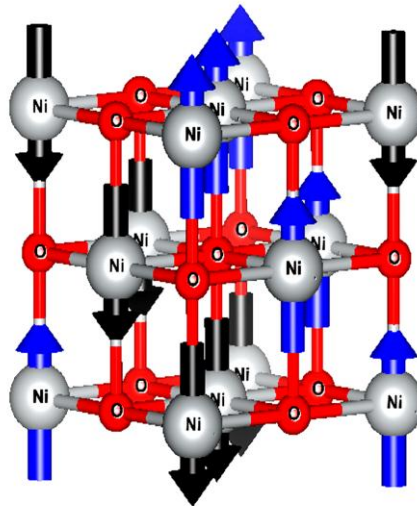


Figure 4.11 : Illustration schématique pour NiO dans les structures AF [111].

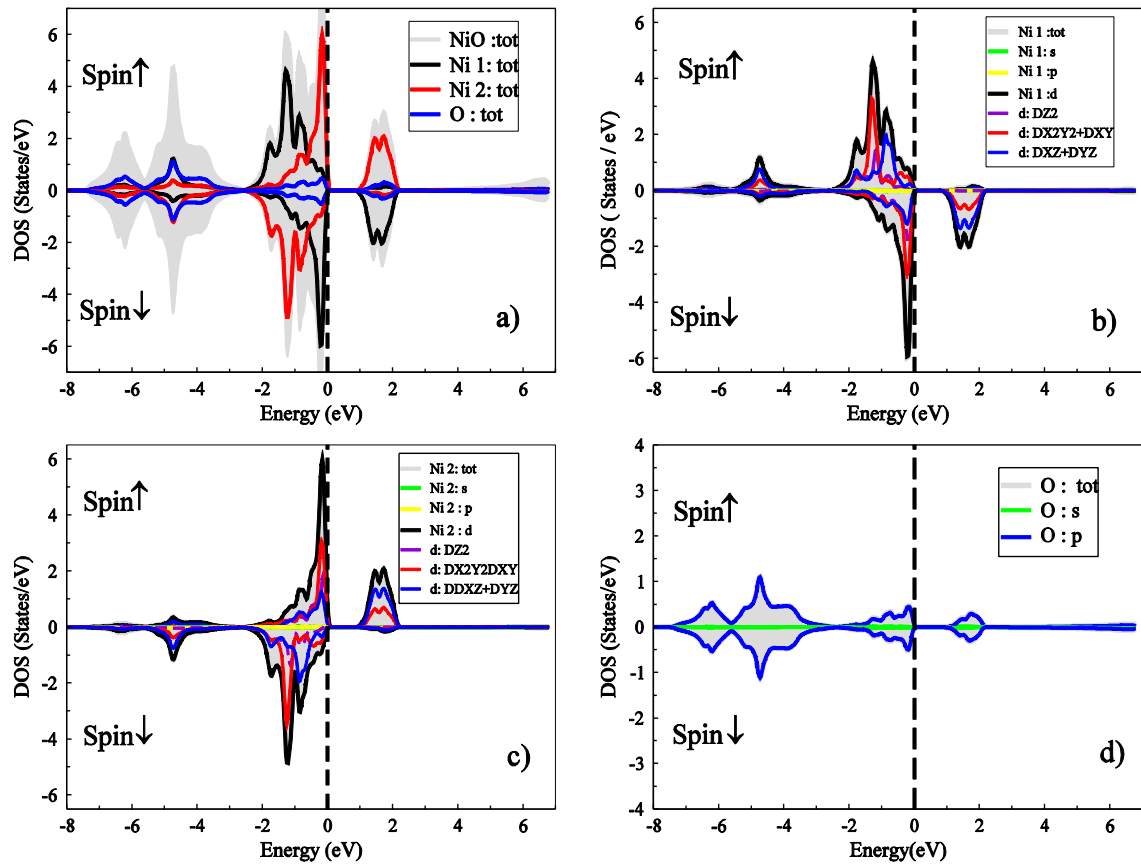


Figure 4.12 : (a) La densité d'état totale de NiO dans l'ordre AF [111] avec spin polarisé, le niveau de Fermi est représenté par une ligne discrète verticale. (b) la densité d'état partielle de Ni₁. (c) la densité d'état partielle de Ni₂. (d) la densité d'état partielle de O.

Une région dominée principalement par la contribution des états de l'atome O comprise entre -5.5 et $-3eV$ pour la DOS majoritaire. On remarque aussi une hybridation dans la DOS des atomes « Ni₁, Ni₂ et O », 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 chimiques entre les atomes de ce composé.

Une région dominée principalement par la contribution des états des deux atomes Ni₁ et Ni₂ comprise entre -2.5 et $0 eV$ pour la DOS majoritaire. Les pics les plus élevés de la densité au voisinage de niveau de Fermi des atomes Ni₁ et Ni₂ sont identiques avec une largeur de bande de l'ordre de $5 eV$. On remarque aussi dans cette région que la densité de O est faible par rapport à Ni₁ et Ni₂.

Comme le NiO est un antiferromagnétique (car il n'y a pas un shift entre les densités de spin up et down), alors on dit c'est le cas contraire pour la DOS minoritaire.

Au-dessus de niveau de Fermi, la structure correspondante à la bande de conduction contribue des états de l'atome Ni_1 pour la DOS majoritaire et des états de l'atome Ni_2 pour la DOS minoritaire.

Les figure 4.12 (b),(c) donnent la densité d'état partielle du Ni_1 et Ni_2 respectivement dans l'ordre AF avec spin polarisé projetée entre -8 et $6.5 eV$ et déterminé par la GGA (PBE).

D'après ces figures, nous pouvons observer une très légère contribution d'état « s » et « p », et une grande contribution des états « d » qui dominent pratiquement la DOS totale. Dans la bande de valence, les bandes occupées qui ont des pics de plus hautes énergies dans la DOS de spin up sont principalement dominées par les états t_{2g} et e_g de l'atome Ni_1 qui sont séparés par Δ_{cf} . Les bandes inoccupées dans la bande de conduction sont dominées par les états t_{2g} et e_g de l'atome Ni_2 comme le NiO est un antiferromagnétique (car il n'y a pas un shift entre les densités de spin up et down), alors on dit c'est le cas contraire pour la DOS de spin down.

La figure 4.12 (d). donne la densité d'état partielle de l'oxygène dans l'ordre AF avec spin polarisé projetée entre -8 et $6.5 eV$ et déterminé par la GGA (PBE). D'après cette figure, nous pouvons observer une très légère contribution d'état « s » et une grande contribution des états « p » qui dominent pratiquement la DOS totale.

D'après nos figures 4.12 (b),(c) et (d) on dit qu'il y a une hybridation d'orbitale « p » de l'atome O avec les orbitales « d » des atomes Ni_1 et Ni_2 . D'après nos figures, les orbitales p de spin up de l'atome O s'hybrident avec les orbitales d de spin down de l'atome Ni_2 , car ils ont des densités similaires, et les orbitales p de spin down de l'atome O s'hybrident avec les orbitales d de spin up de l'atome Ni_1 , car ils ont aussi des densités similaires. On dit donc qu'il y a une interaction de superéchange. Ce qui en accord avec la théorie de cette interaction, dans laquelle on dit que L'énergie liée à la délocalisation des électrons p sur les ions Ni_1 et Ni_2 dépend fortement de l'orientation respective des spins des deux électrons d (Figure 4.13).

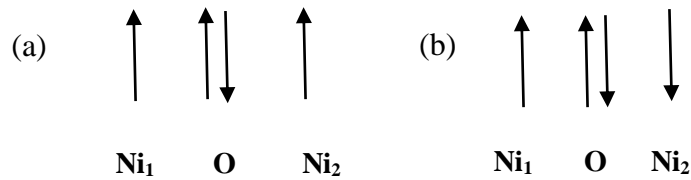


Figure 4.13 : Dans la configuration (a), seul un des électrons p de l'ion O^{2-} (dont le spin est \downarrow) peut se délocaliser, alors que dans la configuration (b) les deux électrons de l'ion O^{2-} peuvent se délocaliser, l'un sur Ni_1 , l'autre sur Ni_2 .

Les courbes de bandes d'énergie du « NiO », calculées le long des lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin irréductible dans la phase AF [111] avec spin polarisé par GGA-PBEsol sont présentées sur la Figure 4.14. D'après cette figure, on constate que le minimum de la bande de conduction (MBC) et le maximum de la bande de valence (MBV) situés au le même point W . Donc notre matériau est un isolant à gap direct.

À l'aide de la méthode FL-LAPW, les calculs de la structure de bandes ont montré que le NiO possède un gap direct de 1.5 eV qui ne concorde plus avec la valeur expérimentale 4 eV.

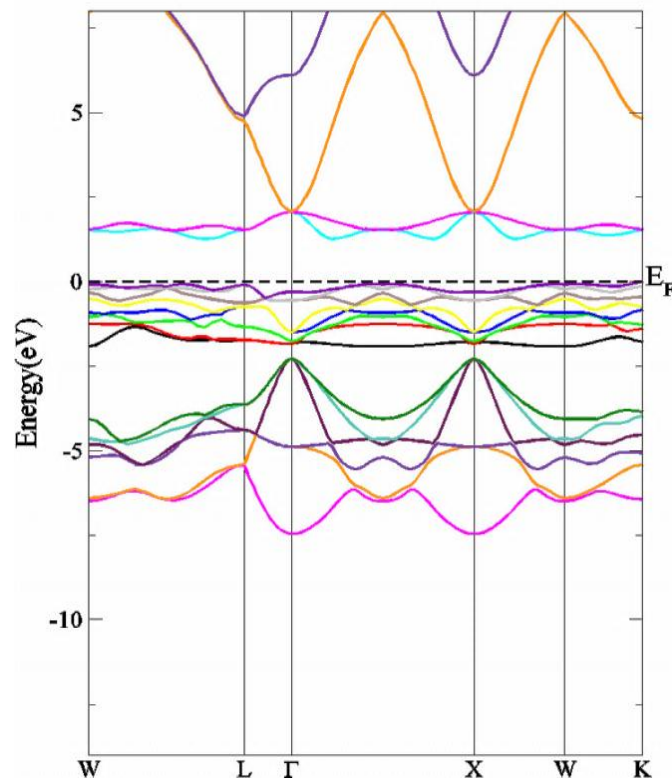


Figure 4.14 : Structure de bandes d'énergie du « NiO » dans l'ordre AF [111] avec spin calculée par GGA-PBEsol.

4.4 DFT+U :

Dans la section précédente nous avons constaté que les résultats de la DFT ne concordent pas bien avec l'expérimental dans laquelle notre composé est considéré comme un métal ferromagnétique, tandis qu'il est un isolant antiferromagnétique. Dans cette section nous avons éclairci ce problème en allant au-delà des méthodes traditionnelles de la structure de bande. De plus pour décrire correctement la forte corrélation d'électrons associée aux états Ni-3d, la DFT+U(SIC) a été utilisée. Dans leur implémentation, seul $U_{\text{eff}} = U - J$ est significatif où U est le paramètre de Hubbard de l'interaction de Colombres statique et J et le paramètre de couplage de Hund de l'interaction d'échange. Le paramètre ajust U le rôle de la répulsion efficace de coulomb qu'il ne représentait que pour les électrons fortement corrélés. Par conséquent nous avons varié la valeur U dans l'intervalle de 4 à 8 eV et $J=0$. Pour obtenir plus d'informations sur les effets de corrélation et nous considérons les mêmes phases PM et AF précédentes.

4.4.1 Phase paramagnétique :

La densité d'état totale de NiO, dans l'ordre PM sans spin polarisé projetée entre -9 et 3 eV et déterminé par la $GGA+U$ est illustrée dans la Figure 4.3 (a). D'après cette figure, le matériau a le caractère métallique dont le niveau de fermi situé dans une zone non nulle de la densité, ce qui caractérise l'aspect métallique.

Les résultats de la densité totale confirment l'existence des différentes régions :

Une région comprise entre -8.5 et -6.5 eV et dominée principalement par la contribution des états de l'atome O .

Une région comprise entre -6.5 et -4.5 eV et dominée principalement par la contribution des états de l'atome O . On remarque aussi une hybridation dans la DOS des atomes qui constituent ce 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 chimiques entre les atomes de ce composé.

Une région comprise entre -4.5 et 2.5 eV et dominée principalement par la contribution des états de l'atome Ni . Le pic le plus élevé de la densité est le pic de l'atome du nickel avec une largeur de bande de l'ordre de 2.5 eV. On remarque aussi dans cette région que la densité de O est faible par rapport à Ni .

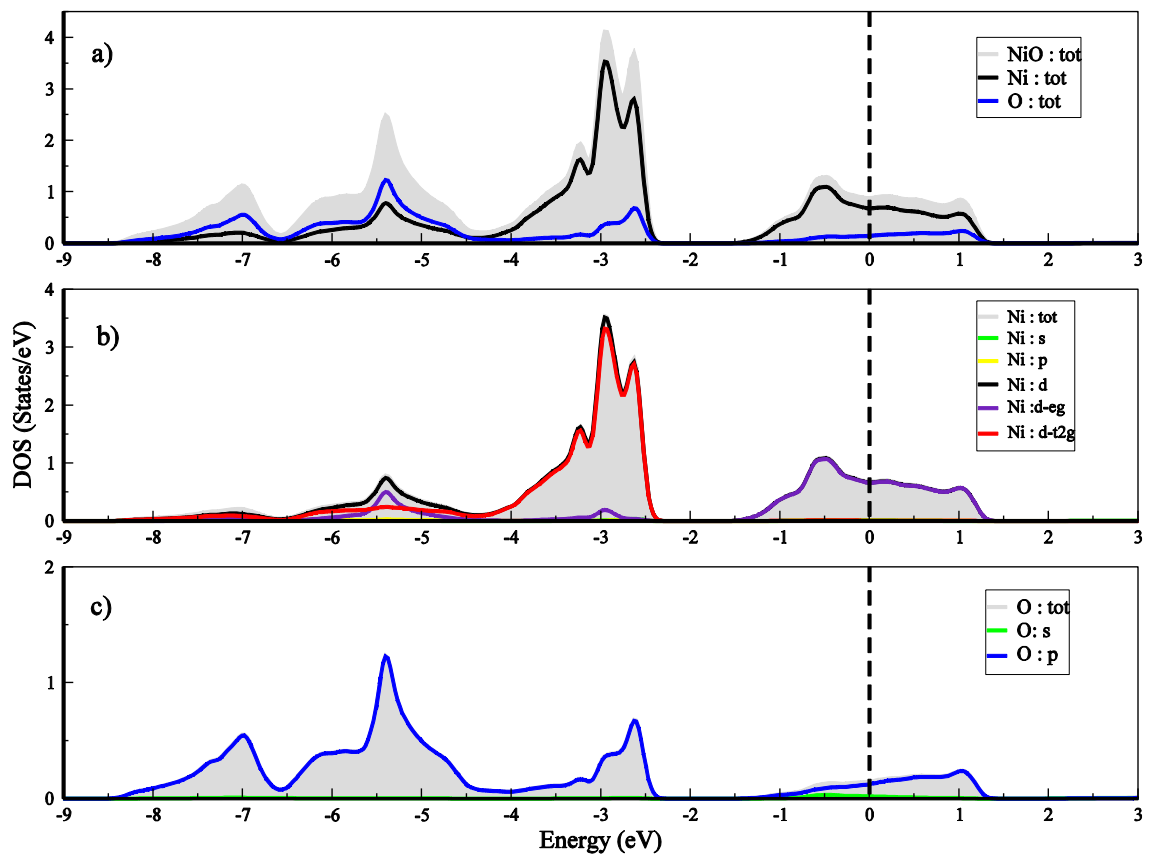


Figure 4.15: (a) La densité d'état totale de NiO dans l'ordre PM sans spin polarisé, le niveau de fermi est représenté par une ligne discrète verticale. (b) la densité d'état partielle de Ni. (c) la densité d'état partielle de O.

Au-dessus de niveau de Fermi, la structure correspondante à la bande de conduction est formée par un mélange des états des deux atomes qui constituent ce composé. La contribution des états de l'atome O est faible par rapport à Ni.

La figure 4.4 (b) donne la densité d'état partielle du Ni dans l'ordre PM sans spin polarisé projetée entre -9 et 3 eV et déterminé par la GGA+U. D'après cette figure, nous pouvons observer une très légère contribution d'état « s » et « p », et une grande contribution des états « d » qui dominent pratiquement la densité totale.

L'analyse détaillée de la densité d'état partielle du Ni montre que les états « d » se décomposent en deux orbitales différents sous l'effet du champ cristallin : les orbitales t_{2g} et les orbitales e_g séparés par Δ_{cf} d'ordre de 1 eV qui représente la division dû au champ cristallin.

D'après cette figure la nature itinérant des orbitales e_g où leurs largeurs de bande est prolongé sur l'intervalle $[-1.5, 1.3]$, $W = 2.8$ eV, par contre la nature localisé les orbitales t_{2g} est très apparente avec une largeur de bande étroite l'ordre de $W = 3.3$ eV.

La figure 4.5 (c) donne la densité d'état partielle de l'oxygène dans l'ordre PM sans spin polarisé projetée entre -9 et 3 eV et déterminé par la GGA+U. D'après cette figure, nous pouvons observer une très légère contribution d'état « s » et une grande contribution des états « p » qui dominent pratiquement la densité totale.

D'après nos figures 4.6 (a), (b) et (c) on dit qu'il y a une hybridation d'orbitale « p » de l'atome O avec l'orbitale « d » de l'atome de Ni. Plus précisément, entre l'orbitale « p » de l'atome O et l'orbitale « e_g » de l'atome de Ni dans la région comprise entre -6.5 et -4.5 eV.

Les courbes de bandes d'énergie du « NiO », calculées le long des lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin irréductible dans la phase paramagnétique par GGA+U sont présentées sur la figure 4.16. D'après cette figure, on remarque que les états d'énergie inférieurs de la bande de conduction ne recouvrent pas avec les états d'énergie supérieurs de la bande de valence. En plus, la largeur de la bande interdite est nulle. Donc notre matériau « NiO » est un semi métal.

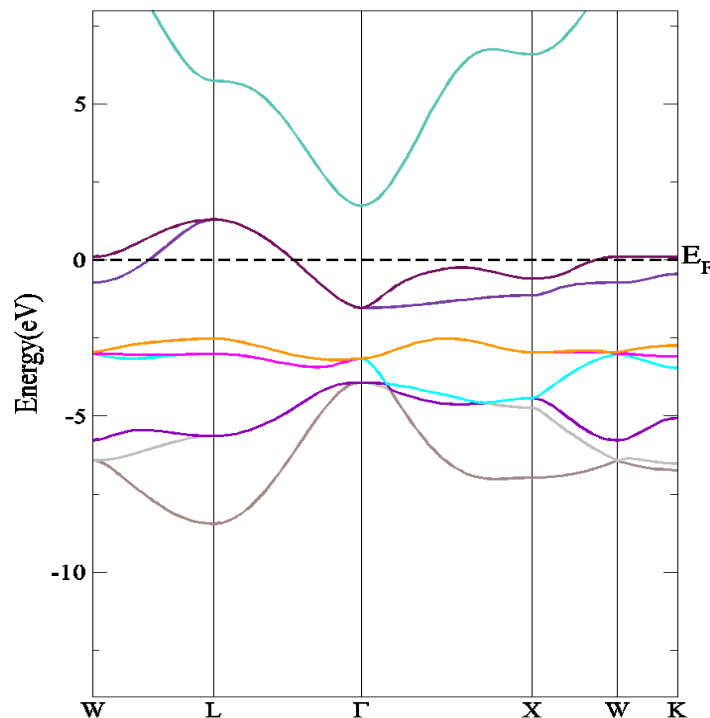


Figure 4.16: Structure de bandes d'énergie du « NiO » de l'ordre PM sans spin polarisé calculée par GGA+U.

4.4.2 Phase antiferromagnétique :

La figure (4.17) illustre les densités d'états totaux de NiO avec une augmentation de U projetée entre -7 et 6.5 eV et déterminé par la GGA+U dans la phase AF [111] en tenant compte de la polarisation en spin .

La figure (4.17) montre clairement que le matériau a le caractère d'un isolant dont le niveau de fermi situé dans une zone nulle de la densité. On remarque aussi que lorsque U augmente le gap s'élève à la valeur critique $U = 7$ eV .

Cette figure montre aussi que l'interaction d-d de coulomb divise les sous bande de Ni d-d ce que l'on appelle les bandes de Hubbard inférieur et supérieur conduisant à un gap de type b-d de Mott- Hubbard.

Les courbes de bandes d'énergie du « NiO », calculées le long des lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin irréductible dans la phase AF [111] avec spin polarisé par GGA+U sont présentées sur la Figure (4.18).

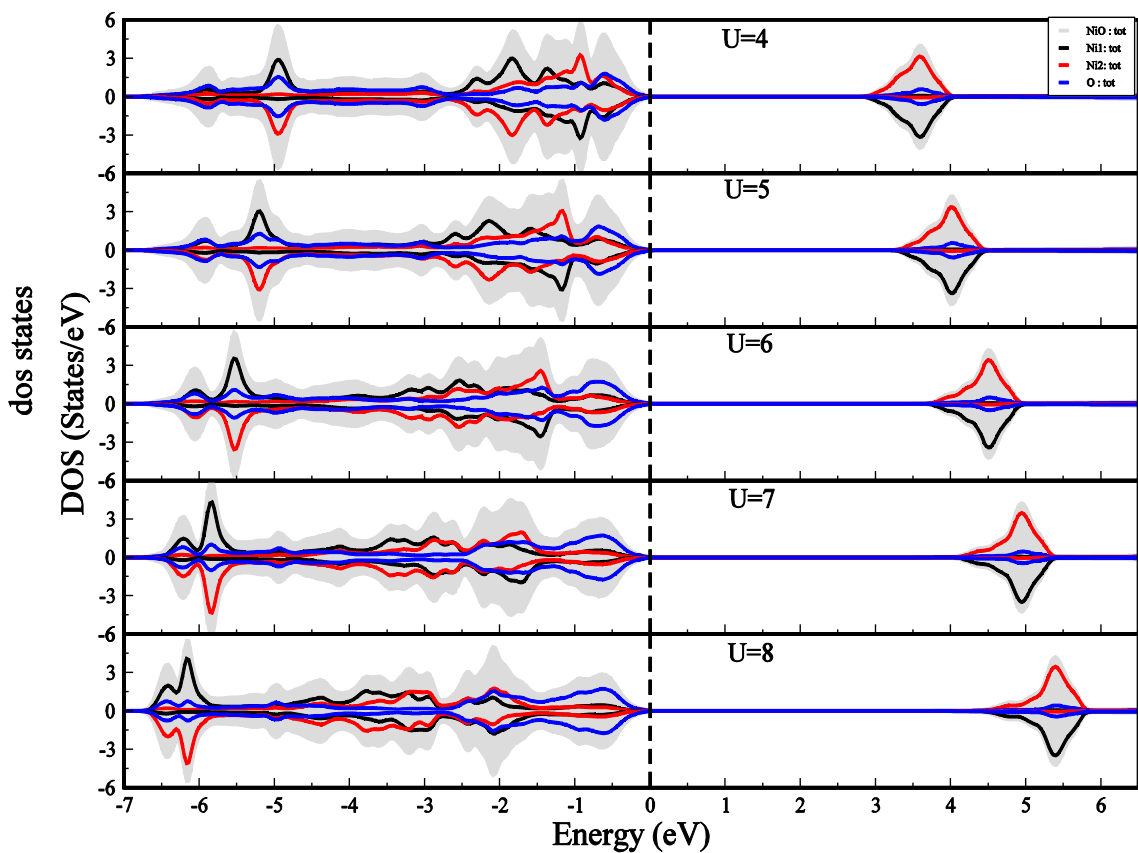


Figure 4.17 : La densité d'états totale de NiO dans l'ordre AF évoluée avec l'augmentation de U .

Les bandes de valence situées en dessous du niveau de Fermi et les bandes de conduction situées en dessus. Le vide entre ces deux bandes est appelé la bande interdite ou le gap d'énergie. D'après cette figure, on constate que le minimum de la bande de conduction (MBC) situé au point Γ et le maximum de la bande de valence (MBV) situé au point L . Donc notre matériau est un isolant à gap indirect.

À l'aide de la méthode FL-LAPW, les calculs de la structure de bandes ont montré que le NiO possède un gap indirect de 4 eV qui concorde avec la valeur expérimentale.

Le potentiel d'échange de Beck-Johnson modifié associé à la fonction de corrélation PBE, mise en œuvre par Tron et Blaha (TB-mBJ) [17,18], donne un très bon accord de bandes interdites avec l'expérience pour les isolants et les semi-conducteurs. Nous avons appliqué la méthode TB-mBJ au calcul de la structure de bande de NiO par rapport à la phase AF. Selon cette méthode un gap d'énergie de $E_{\text{gap}} = 4.3$ eV a été ouvert dans la phase AF comme prévu par les calculs DFT + U.

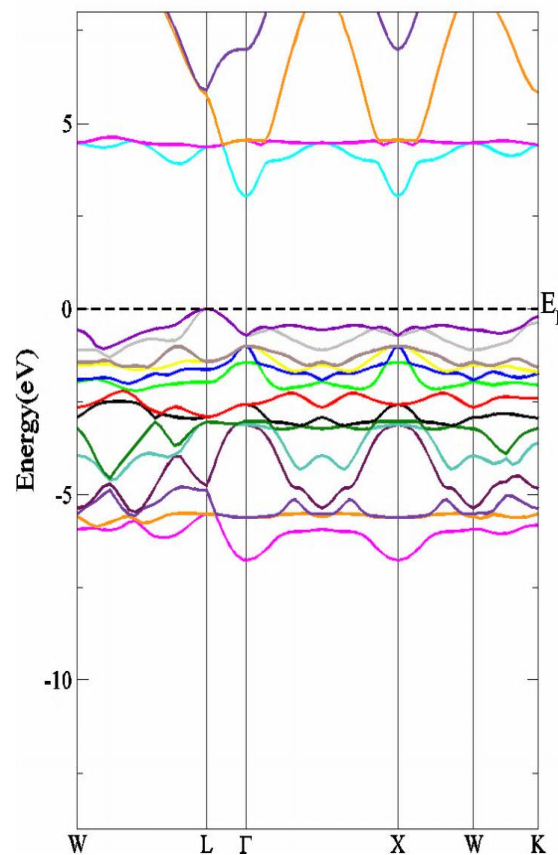


Figure 4.18 : Structure de bandes d'énergie du « NiO » dans l'ordre AF [111] avec spin calculée par GGA+U.

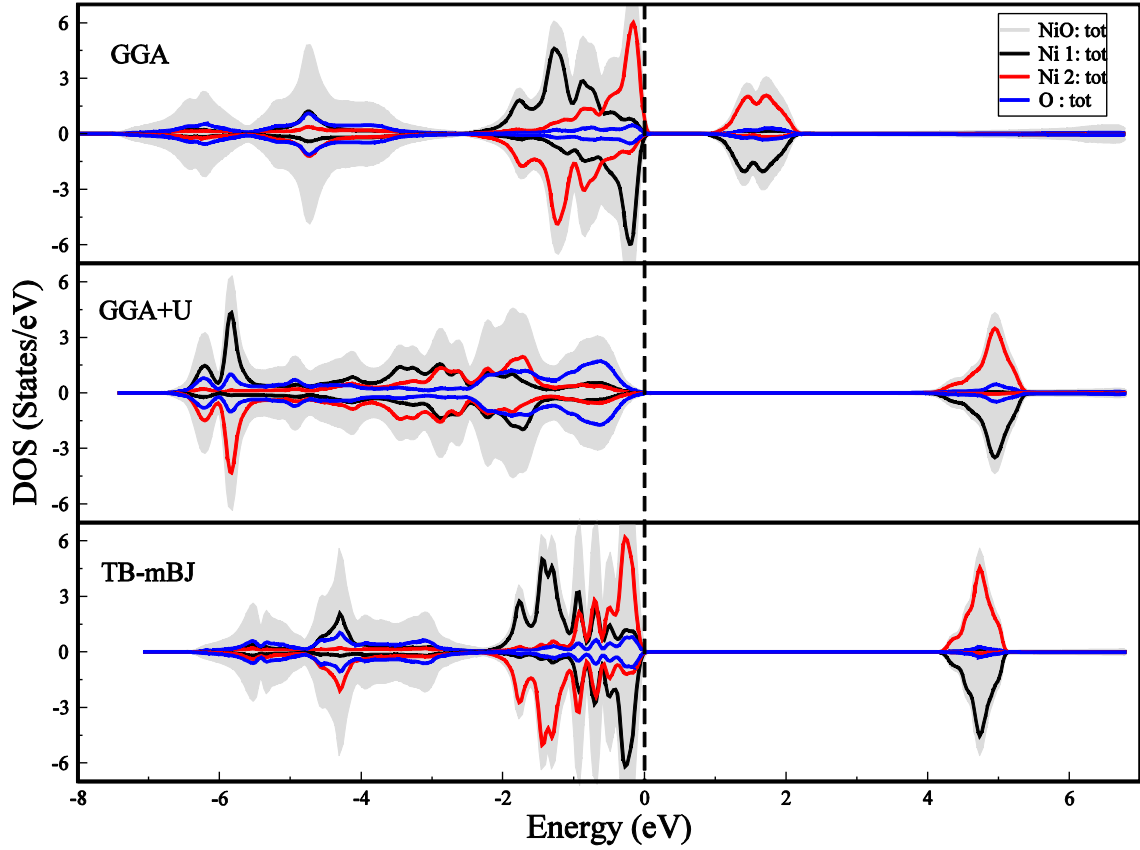


Figure 4.19 : La densité d'état totale de NiO dans l'ordre AF [111] avec spin polarisé déterminée par la GGA, GGA+U et TB-mBJ.

La figure (4.19) représente la densité d'état totale de NiO dans l'ordre AF [111] avec spin polarisé projetée entre -8 et 6.5 eV de déterminée par la GGA, GGA+U et TB-mBJ. La GGA donne une petite largeur de gap d'énergie d'ordre de 1.5 eV. L'utilisation de la GG+U cause l'augmentation de la largeur de gap d'énergie jusqu'à 4 eV et l'utilisation de TB-mBJ donne un très bon accord avec l'expérimental $E_g = 4.3$ eV (Tableau IV.2).

Le moment magnétique d'un système donné se compose de deux contributions distinctes issues de :

$$- \text{l'opérateur du moment de spin : } \hat{m}_s = \mu_B g_s \hat{S} \quad (4.5)$$

où \hat{S} est l'opérateur de spin, g_s est le facteur gyromagnétique de spin ($g_s = 2.0023$) et μ_B

est le magnéton de Bohr qui égale à $\frac{e\hbar}{2m_e}$.

$$- \text{l'opérateur du moment orbital : } \hat{m}_\ell = -\mu_B \hat{L} \quad (4.6)$$

où \hat{L} est l'opérateur du moment cinétique orbital.

Dans le cas des métaux 3d, le moment orbital ($m_\ell = \langle \hat{m}_\ell \rangle$) est négligeable devant le moment de spin ($m_s = \langle \hat{m}_s \rangle$). Celui du NiO vaut expérimentalement $m_l = 0.31 \mu_B$ [19] et celle du moment de spin $m_s = 1.77 \mu_B$. Dans notre travail, on calcule seulement le moment de spin, dont l'interaction spin-orbite, qui nous permet d'obtenir la valeur du moment orbital, n'est pas prise en compte. On trouve que le moment magnétique de spin calculé par TB-mBJ égal à $1.76 \mu_B$. D'après le tableau 4.2, cette valeur est en très bon accord avec l'expérimental.

Tableau 4.2 : Le gap d'énergie (eV) et le moment magnétique de spin $m(\mu_B)$ de « NiO » AF[111] calculé par la GGA, GGA+U et TB-Mbj en comparaison avec l'expérimental.

	<i>GGA (PBE)</i>	<i>GGA+U</i>	<i>TB-mBJ</i>	<i>Expérimental</i>
<i>Le gap d'énergie</i> (eV)	1.5	4	4.3	4.3
<i>Atome Ni</i>	1.37	1.74	1.76	1.77 ^[a] 1.90 ^[b]
<i>Atome O</i>	0.002	0	0	0

^[a] Réf [20].

^[b] Réf [21].

4.5 Conclusions :

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'oxyde de nickel des ordres magnétiques : paramagnétique (PM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétiques (AF), ainsi que le mécanisme de la transition métal isolant dans le NiO. Les calculs sont basés sur la méthode des ondes plan augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW). Nous avons constaté que l'approximation de gradient généralisé (GGA) ne permettrait pas de prédire la configuration correcte de l'état fondamental. Alors que la méthode DFT plus répulsion sur site U (GGA+U) près de l'ordre AF qui correspond bien à l'expérience. De plus, l'utilisation du potentiel d'échange de Beck-Johnson modifié mise en œuvre par Tron et Blaha (TB-mBJ) donne une valeur plus précise du gap d'énergie similaire à celle de l'expérimental.

Bibliographie

- [1] Wikimedia Commons disponible sur :
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Periodic_table.svg.
- [2] Stamataki, M., et al, *Physical Status Solidi A*, **205(8)**, (2008),2064-2068.
- [3] L. C. Bartel and B. Morosin, *Phys. Rev. B* **3**, (1971),1039.
- [4] J.D. Desai, Sun-Ki Min, Kwang-Deog Jung, Oh-Shim Joo, *J. Elsevier*, **253**, (2006),1781–1786.
- [5] Thèse de doctorat, « thèse conséquences de l'oxydation haute température sur injection de défaut et le comportement mécanique des métaux métalliques » présentée par S. PERUSIN, Université Toulouse, (2004).
- [6] R.W. Cairns, *Journal of the American Chemical Society*, **55**, (1933), 527–533.
- [7] Thèse de Doctorat, « *Elaboration, caractérisation et magnétisme de couches de NiO (111) sur Ni80Fe20/Cu (111)* », présenté par S. STANESCU, Université Louis Pasteur – Strasbourg I, (2002).
- [8] Mémoire de magister, « » H. BENZAROUK, Université badji Mokhtar Annaba, (2008).
- [9] S. Chakrabarty, K. Chatterjee, *J. Physics science*, **13**, (2009),245-250.
- [10] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K. H., Kvasnicka, D., &Luitz, J., « wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties », Université de technologie de Vienne, Vienne, (2001).
- [11] Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Constantin, L. A., ... & Burke, K., *PhysicalReviewLetters*, **100(13)**, (2008), 136406.
- [12] Anisimov, V. I., Solovyev, I. V., Korotin, M. A., Czyżyk, M. T., &Sawatzky, G. A. *Physical Review B*, **48(23)**, (1993), 16929.
- [13] F.D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci* ,**30**, (1944),244
- [14] Matteo Cococcioni, « *L'approche LDA + U : une simple correction de Hubbard pour les états fondamentaux corrélés* », Université de Minnesota.
- [15] Eto, T. et al, *Phys. Rev, B* **61 (22)**, (2000),14984–14988.
- [16] Thèse de doctorat, « *Ab-initio Studies of the Magnetic Properties of the 3d Transition-Metal Oxides and their Surfaces* », (2005).
- [17] Becke, A. D., & Johnson, E. R « *A simple effective potentiel for exchange* » (2006).
- [18] Tran, F., &Blaha, P, *Physical review letters*, **102(22)**, (2009), 226401.
- [19] Neubeck, W. et al, *J. Appl. Phys* ,**85 (8)**, (1999) ,4847–4849.
- [20] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substance*, (VCH- Cambrige, New York – Basel 1989).
- [21] V. Fernandez, C. Vettier, F. de Bergevin, C. Giles, and W. Neubeck, *J. Phys. Rev. B*, **57**, (1998),7870.

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'oxyde de nickel « NiO » dans les trois phases magnétiques : paramagnétique (PM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétiques (AF). L'étude a été réalisée par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code Wien2k, l'énergie d'échange corrélation est calculé selon l'approximation du gradient généralisé avec la paramétrisation de Perdew-Burk-Ernzerhof (PBEsol), de plus le potentiel modifié de Becke-Johnson (TB-mBJ) a été aussi appliqués pour améliorer les calculs électroniques de la structure de bande. La forte corrélation des électrons d est traitée par la (DFT+U).

L'analyse de la densité d'états est importante pour la connaissance des propriétés électroniques et magnétiques de ce composé et nous permettra de connaître la répartition et l'occupation des états électroniques par rapport au niveau de Fermi. Nous avons constaté que cette analyse faite par l'approximation de gradient généralisé ne permettrait pas de prédire la configuration correcte de l'état fondamental tel qu'il est considéré comme un métal ferromagnétique, tandis qu'il est un isolant antiferromagnétique. Alors que la méthode DFT plus la répulsion coulombienne sur site U (GGA+U) près de l'ordre AF qui correspond bien à l'expérience. Il est démontré que les effets de magnétisme et de corrélation sont importants dans la formation du gap d'énergie dans ce composé.

Nous avons appliqué la méthode TB-mBJ au calcul de la structure de bande de NiO dans l'ordre AF qui est l'ordre de l'état fondamentale, observé expérimentalement, et nous avons fait une comparaison entre les fonctionnelles GGA, GGA+U et TB-mBJ. Nous avons trouvé que la méthode TB-mBJ donne des résultats soient en bon accord avec les résultats expérimentaux par rapport à la GGA à cause de l'utilisation de l'échange non-local dans l'approximation TB-mBJ qui cause l'augmentation de la largeur de gap d'énergie. De plus, la valeur du moment magnétique de spin calculé par TB-mBJ est en bon accord avec celle de l'expérience contrairement aux approximations semi-local GGA et GGA+U.