



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



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique Théorique

Par :

M^{elle} GUENNICHE Noria

Sur le thème

**Etude par la théorie DFT des propriétés structurales,
électroniques et magnétiques du MnAs comme matériau
magnétocalorique**

Soutenue publiquement le 01/07/2018 devant le jury composé de :

Mr BRAHMI Badreddine Nabil	MCB à l'Université de Tlemcen	Président
Mr MERAD Abdelkrim	Professeur à l'Université de Tlemcen	Encadreur
Mr BOUFATAH Mohammed Réda	MAA à l'Université de Tlemcen	Examineur

*Laboratoire de Physique Théorique (LPT)
13000 Tlemcen - Algérie*

Remerciement

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

Je suis honoré et il m'est agréable d'adresser mes remerciements les plus sincères et ma reconnaissance à Monsieur MERAD Abdelkrim, Professeur à l'université de Tlemcen d'avoir dirigé ce mémoire, pour son soutien, sa confiance et ses précieux conseils qui m'ont été d'une grande utilité, sa disponibilité qu'il m'a accordée tout au long de ce mémoire.

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur, BRAHMI Badreddine Nabil, MCB à l'Université de Tlemcen d'avoir accepté de presider le jury .

Je remercie vivement Monsieur BOUFATAH Mohammed Réda, MAA à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté d'examiner le présent travail.

Je remercie tous particulièrement les enseignants qui ont attribué à ma formation durant l'année théorique et pendant la réalisation de ce travail.

Enfin mes remerciements s'adressent à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A mes chers parents qui m'ont soutenu pour leurs sacrifices, et
Encouragé durant ces années d'étude que dieu me les gardes.

A mon fiancé Said et sa famille Ali Belarbi .

A mes frères Mohammed et Djillali.

A toutes ma famille (Guenniche et seffani).

A toutes mes amies que j'ai eu la chance d'avoir à mes cotés.

Guenniche Nouria

Sommaire

Table des matières

Introduction générale.....	01
Chapitre I : Le composé MnAs.....	03
I.1 Introduction.....	03
I.2 Définition du composé MnAs.....	03
I.3 Structure cristalline du composé MnAs	04
I.4 Elaboration de MnAs	05
I.5 Propriétés physiques de MnAs.....	06
I .5.1 Propriétés structurales.....	06
I .5.1.1 Systèmes et appareillages utilisées.....	10
I .5.2 Propriétés magnétiques.....	12
I .5.2.1 Comparaison magnétiques entre MnAs et MnN...	13
I .5.2.2 Systèmes et appareillages utilisées.....	14
I.6 Domaines d'applications du composé MnAs.....	16
I .6.1 Effet spintronic.....	17
I .6.2 Réfrigération magnétique	17
I .6.2.1 Introduction	18
I .6.2.2 Effet magnétocalorique	18
I .6.2.3 Définition de la réfrigération magnétique	18
Conclusion.....	19
Références.....	20
ChapitreII: Cadre théorique(DFT).....	22
II.1 Introduction.....	22
II.2 L'équation de schrödinger.....	22
II.2.1 L'approximation de born-oppenheimer.....	23
II.2.2 L'approximation de Hartree-Fock.....	23
II.3 La théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT)	24
II.3.1 La théorème de Hohenberg et Kohn.....	25
II.3.2 L'approche de Kohn et Sham.....	25
II.3.3 La résolution des équations de Kohn et Sham.....	26
Conclusion.....	29
Références	30
ChapitreIII :Les méthodes ab initio :.....	31
III.1 Introduction.....	32
III.2 La fonctionnelle d'échange-corrélation	32

III.2.1 L'Approximation de la Densité Locale(LDA).....	33
III.2.2 L'Approximation du Gradient Généralisé(GGA).....	34
III.2.3 Approche correctif :Potentiel de Becke et Johnson Modifié mBJ.....	35
III.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées a potentiel totale (FP-LAPW) :.....	36
III.3.1 Introduction.....	36
III.3.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel totale (FP-LAPW) :.....	36
III.3.3 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	36
III.3.4 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées(LAPW).....	37
III.3.5La méthode des ondes planes augmentées linéarisées plus L'orbitale locale(LAPW+lo).....	38
III.3.6Le Concept de la méthode des ondes augmentées linéarisées à Potentiel total (FP-LAPW).....	39
III.4 Le code Wien2K.....	39
III.5 Autres méthodes ab initio :	
-VASP.....	40
-ABINIT,.....	41
Conclusion.....	41
Références	42
Chapitre IV : Résultats et Discussions.....	43
IV.1 Introduction.....	43
IV.2 Détail de calculs	43
IV.3 Description de la structure cristalline.....	44
IV.4 Propriétés structurales	45
IV.5 Propriétés magnétiques.....	48
IV.6. Propriétés électroniques.....	49
IV.6.1 Structure de bandes électroniques.....	49
IV.6.2 Densités d'états totale et partielles.....	52
Conclusion.....	53
Références.....	54
Conclusion générale.....	55

Listes des tableaux

Chapitre IV : Résultats et Discussion	Page
Tableau(I.1):Les différentes phases de MnAs selon la température.	4
Tableau (IV.1) :les valeurs calculées de paramètre de maille des différents équations et comparé avec d'autre résultats.	48

Listes des figures

Chapitre I:le composé MnAs .	Page
Figure(I-1) : le manganèse et la l'arséniure dans la nature.	03
Figure(I-2) :Les différentes phases de MnAs selon la température.	04 05
Figure(I-3): Structures cristallines de la phase hexagonale a-MnAs (à gauche) et de la phase orthorhombique b-MnAs (à droite) :	06 07
Figure(I-4) :préparation de l'échantillon MnAs.	08
Figure(I-5): diagramme de diffraction des rayons x de MnAs à la température ambiante.	08
Figure(I-6):diagramme de diffraction de rayon X de poudre de MnAs obtenue à la température de curie.	09
Figure(I- 7): diagramme de diffraction de rayon X de poudre de MnAs obtenue à la température 328°k.	10
Figure(I-8) :région de diagramme de rayons X de MnAs pour différents températures afin de montrer la transition de phase dans les détails.	11 11 12
Figure(I- 9): Les paramètre de maille en fonction de la température	13
Figure(I-10) :système X pert PRO MRD.	13
Figure(I- 11): système des rayons X rietveld.	14
Figure(I- 12): Courbe thermique d'hystérésis pour MnAs.	14
Figure(I- 13): Mesure de l'effet magnétocalorique (ΔS) avec variation du champ magnétique entre [0 T - 2T] et [0 T - 5T].	15
Figure(I-14):Magnétisation, par unité de cellule, pour les composés MnAs et MnN en fonction du paramètre de maille dans les deux approches LDA et GGA. Les flèches indiquent les paramètres du réseau d'équilibre.	16 16 17
Figure(I-15) : système MPMS-XL .	17
Figure (I-16): système de magnétomètre SQUID.	18
Figure(I- 17): schéma générale de spintronique.	18
Figure(I- 18):schéma générale de l'effet magnétocalorique.	19
<i>Figure(I-19):Schéma du principe de l'équivalence de la réfrigération magnétique avec la Réfrigération classique</i>	19
Chapitre II :cadre théorique	Page

Figure (II-1) : Le diagramme du calcul de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.	29
Chapitre III: Etudes ab initio	Page
Figure (III.1): Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT».	36
Figure (III.2) : l'organigramme des programme de Wien2K.	40
Chapitre IV :Résultats et discussions	Page
<i>Figure(IV.1) :Représentation de la structure cristalline de MnAs, (a) :la maille primitive ,(b) : la maille conventionelle</i>	46
<i>Figure (IV.2) : Evolution de l'energie totale de la structure MnAs en fonction de volume V</i>	50
<i>Figure (IV.3) : magnétisation par unité de cellules du composé MnAs dans Dans l'approche TB-mBJ.</i>	51
Figure (IV.4) : structure de bandes électroniques(majorité spin et minorité spin) calculée avec la méthode FP-LAPW avec approximation TB-mBJ. L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence	53
Figure (IV.5) : densités d'états totale et partielles du composé MnAs.	54

Introduction générale

Introduction générale :

La physique du solide a connu dans les cinquante dernières années un essor impressionnant à la fois dans le domaine de la théorie, des implémentations de cette théorie utilisant des outils et méthodes informatiques, font que la modélisation des composés réels (à structures éventuellement complexes) devient parfaitement envisageable avec des moyens et dans des délais qui restent « raisonnables » et plus précises, permettant d'obtenir avec une grande rapidité les propriétés de nombreux solides.

Parmi les méthodes qui ont grandement fait avancer la physique de solide, la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), qui a valu le prix de Nobel à Walter Kohn en 1998. Elle présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre, d'être prédictive sur l'ensemble des matériaux et enfin d'être utilisable sur des systèmes de très grandes tailles. Elle s'impose aujourd'hui au niveau de la recherche comme un outil très puissant, utilisé dans presque tous les domaines d'actualité de la physique tel que : l'effet magnéto-calorique et la spintronique. Des travaux sur des matériaux candidats pour ces domaines tel que : le géranium de manganèse (GeMn) en spintronique et (Fe_2P) en magnéto-calorique.

En particulier, l'Arséniure de Manganèse (MnAs) est un matériau connu comme un matériau de basse dans ces domaines. Le MnAs est un métal ferromagnétique de structure hexagonal et à base de température se transforme en structure orthorhombique, sa température de curie est autour de 318k.

Dans ce travail, nous allons utiliser la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) pour déterminer la structure du composé MnAs telle qu'elle est comprise dans le code Wien2K.

Dans le cadre de la théorie de densité fonctionnelle (DFT), nous avons traité les effets d'échange et de corrélation en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) puis l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Ce travail s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre présente une généralité sur le matériau MnAs tel que ses propriétés structurales, électroniques et magnétiques et ses applications physiques.

Dans le deuxième chapitre, nous concentrons particulièrement sur la méthode de calcul utilisées pour déterminer les propriétés de ce matériau: La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

En outre le troisième chapitre est basé sur les calculs ab initio et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).

Enfin le dernier chapitre consiste à interpréter les résultats obtenus issus des calculs de la structure de bandes électroniques, la densité d'états le moment magnétique, et l'énergie en fonction de paramètre de maille.

Ce manuscrit est clôturé par une conclusion générale dans laquelle les principaux résultats sont regroupés.

Chapitre I

Le composé MnAs

I.1. Introduction:

L'arséniure et le manganèse se sont des métaux qui existent dans la nature. L'arséniure est un métal blanc tirant sur le gris d'un éclat assez vif, dur, cassant à texture grenue, et composé de couches mamelonnées. Sa pesanteur spécifique est de 5.55. au chalumeau il brûle avec une flamme bleuâtre en répandant l'odeur d'ail. Le manganèse est un métal dur, voisin du fer, assez répandu dans la nature dans divers minerais. Il est très utilisé dans l'industrie du verre, la fabrication d'alliages résistant, de colorants et dans l'industrie chimique (manganates et permanganates). L'arséniure s'unit au manganèse par fusion et il devient plus blanc plus cassant et plus fusible. L'arséniure de manganèse rentre dans beaucoup d'applications physiques, tel que la réfrigération magnétique qui est basée sur des cycles magnétiques, lesquels permettent de tirer la partie de l'effet magnétocalorique et la spintronique. Dans ce premier chapitre nous présentons des études sur le composé MnAs (Arséniure de Manganèse) à base de la DFT, ainsi que ses propriétés structurales électroniques et magnétiques, en outre nous prenons en considération les systèmes et les appareillages utilisés pour l'étude de ce composé tel que système de MPMS-XL et le système de des rayons X rietveld et le système de magnétomètre SQUID....

Finalement, Nous présentons des exemples d'applications de MnAs tel que l'effet spintronique et la réfrigération magnétique qui décrit l'effet magnétocalorique .



Manganèse (Mn)

Arséniure (As)

FigureI-1 : le Manganèse et la l'Arséniure dans la nature.

I.2. Définition du composé MnAs:

Etudié depuis le début du XX^{ème} siècle, MnAs, est un métal ferromagnétique à basse température jusqu'à T_1 ($= 313\text{K}$).

A cette température T_1 : le ferromagnétisme disparaît de manière abrupte, une transition métal-isolant apparaît, ainsi qu'un pic de chaleur latente de 1.79 g/cal , et une réduction volumique d'environ 2% . De plus, la structure cristalline hexagonale de type NiAs (a-MnAs) devient orthorhombique de type MnP (b-MnAs) (Figure 2) à T_1 . Enfin, selon l'échauffement ou le refroidissement, la transition de phase « ab » montre un comportement hystérétique. Toutes ces caractéristiques indiquent clairement une transition de premier ordre à T_1 .

A partir de T_1 , la distorsion orthorhombique diminue avec la température jusqu'à ($T_2 = 398 \text{ K}$) où la structure redevient hexagonale de type NiAs (γ MnAs). Cette seconde transition de phase est par contre de second ordre puisqu'elle ne s'accompagne pas d'une discontinuité des paramètres de maille ni d'un pic de chaleur latente. Le Tableau résume les différentes phases présentes dans MnAs selon la température [2].

$\alpha - MnAs$	$\beta - MnAs$	$\gamma - MnAs$
$T_1 = 313 \text{ K}$ 1 ^{er} ordre	$T_2 = 398 \text{ K}$ 2 nd ordre	$T_2 = 398 \text{ K}$ 2 nd ordre
Hexagonale	orthorhombique	Hexagonale
Ferromagnétique	Paramagnétique	Paramagnétique

Tableau(I.1) :Les différentes phases de MnAs selon la température.

I.3. Structures cristallines de MnAs:

La Figure 2 montre les structures cristallines hexagonale et orthorhombique de MnAs. La phase ferromagnétique a-MnAs cristallise dans une structure hexagonale $B8_1$. Cette structure est décrite par des plans hexagonaux alternés de Mn et d'As. La maille hexagonale contient 2 atomes de Mn et 2 atomes d'As. Les paramètres de maille mesurés à 293 K sont $a_{hex} = 0.3724$ et $c_{hex} = 0.5706 \text{ nm}$. La phase b-MnAs de symétrie orthorhombique $B3_1$ peut être considérée comme quasi-hexagonale car elle implique de très légers déplacements des atomes par rapport à leur position dans la phase $B8_1$. La maille $B3_1$ est 2 fois plus grande que la maille hexagonale et contient 4 atomes de Mn et 4 atomes d'As. La distorsion orthorhombique est maximale juste au-dessus de T_1 et les paramètres de maille mesurés à 328 K sont $a_{orth} = 0.572$,

$b_{orth} = 0.3676$ et $c_{orth} = 0.6379$ nm. On peut noter que les vecteurs: a_{orth} , c_{hex} et b_{orth} , a_{hex} sont 2 à 2 colinéaires.

Les atomes sont légèrement écartés de leur position de symétrie hexagonale selon, a_{orth} et c_{orth} . Les atomes de Mn sont déplacés principalement selon C_{orth} pour former des chaînes en zig-zag de plus courtes interdistances Mn-Mn.

Ces chaînes en zig-zag sont séparées d'une distance Mn-Mn plus grande que dans la phase hexagonale. Les atomes d'As sont déplacés le long de l'axe a_{orth} pour compenser les déplacements des atomes de Mn et conserver les distances Mn-As [3].

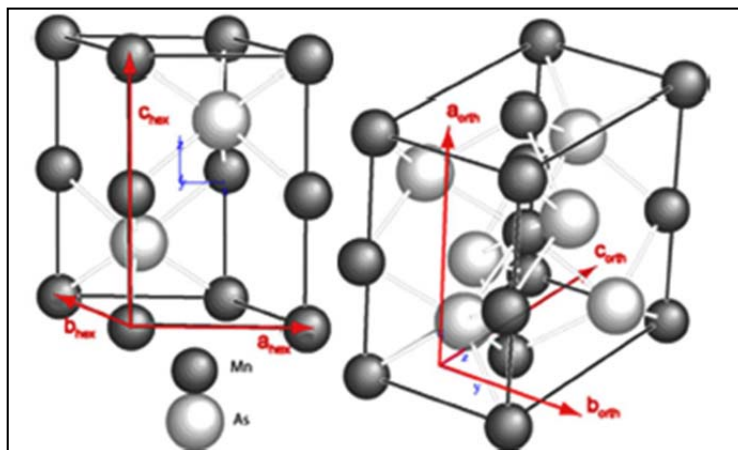
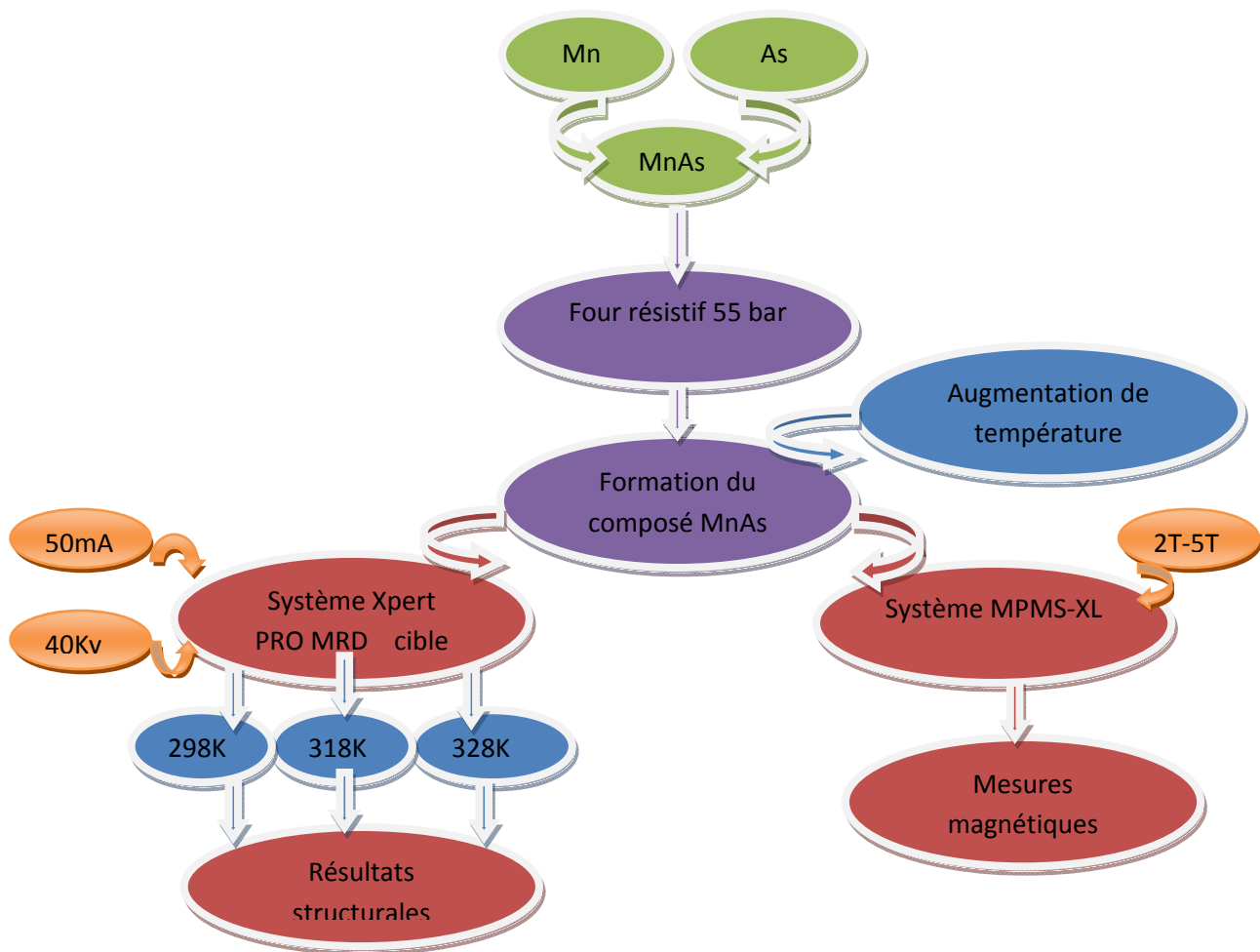


Figure I-3: Structures cristallines de la phase hexagonale a-MnAs (à gauche) et de la phase orthorhombique b-MnAs (à droite) :

I .4.Elaboration de MnAs:

L'échantillon de MnAs a été préparé en suivant une procédure développée dans le laboratoire [4] en utilisant un four résistif à haute pression, on a besoin des échantillons de manganèse et d'arséniure de pureté 99.999 % et à cause de l'augmentation de la température de four on obtient l'échantillon MnAs.

L'échantillon subira une série d'expériences à l'aide des systèmes de mesures pour obtenir des résultats structurales et magnétiques. La figure suivante présente l'élaboration de MnAs [4].



FigureI-4 : Préparation de l'échantillon MnAs.

I.5 . Propriétés physiques de MnAs:

Dans cette partie nous présentons les propriétés de l'arséniure de manganèse, MnAs, métal ferromagnétique que nous souhaitons utiliser comme un matériau magnéto-calorique, on présente le composé de manière générale, notamment les structures et les propriétés des différentes phases en présence.

I.5.1. Propriétés structurales:

Dans cette partie, nous présentons une étude structurale de la transition de phase dans le composé MnAs induite par la température à l'aide de rayons X et le système Xpert PRO MRD y compris la mesure de l'effet magnéto-calorique dans trois phases :

1.Phase hexagonale:

Dans la phase hexagonale (température ambiante): prouve que l'échantillon à la température ambiante est monophasé avec la structure hexagonale de type NiAs dans l'état ferromagnétique. L'échantillon possède les opérations de symétrie hexagonale, et l'amélioration pour cette phase = 12.7 %.

les paramètres de maille obtenues étaient : $a = 3.73 \text{ \AA}$ et $c = 5.700 \text{ \AA}$, ils sont en très bon accord par rapport aux valeurs qui sont déjà publiées ($a = 3.70 \text{ \AA}$ et $c = 5.70 \text{ \AA}$).

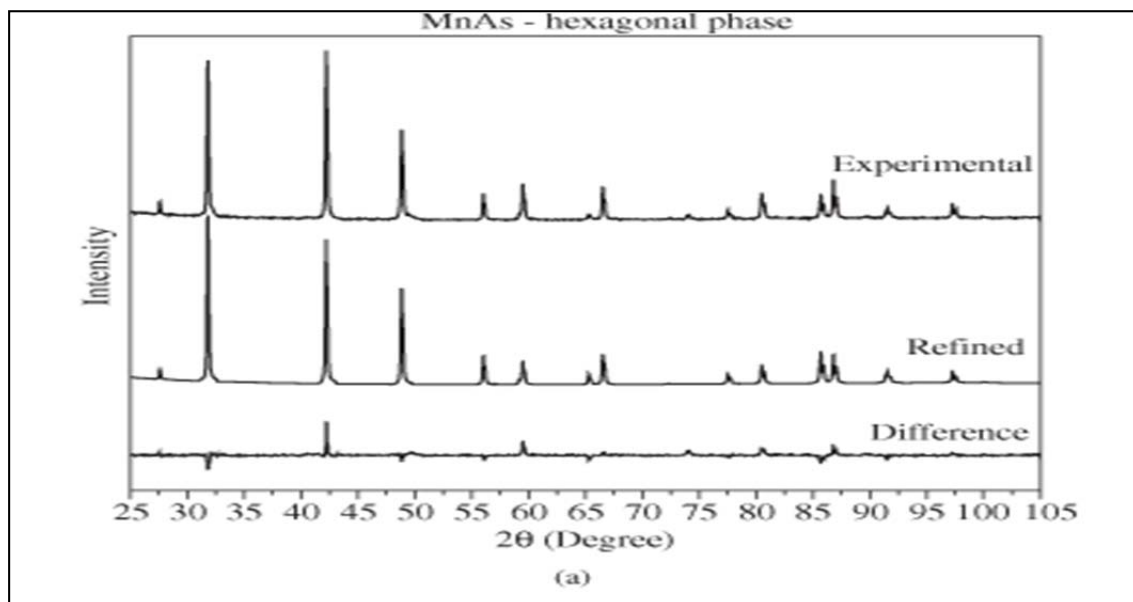
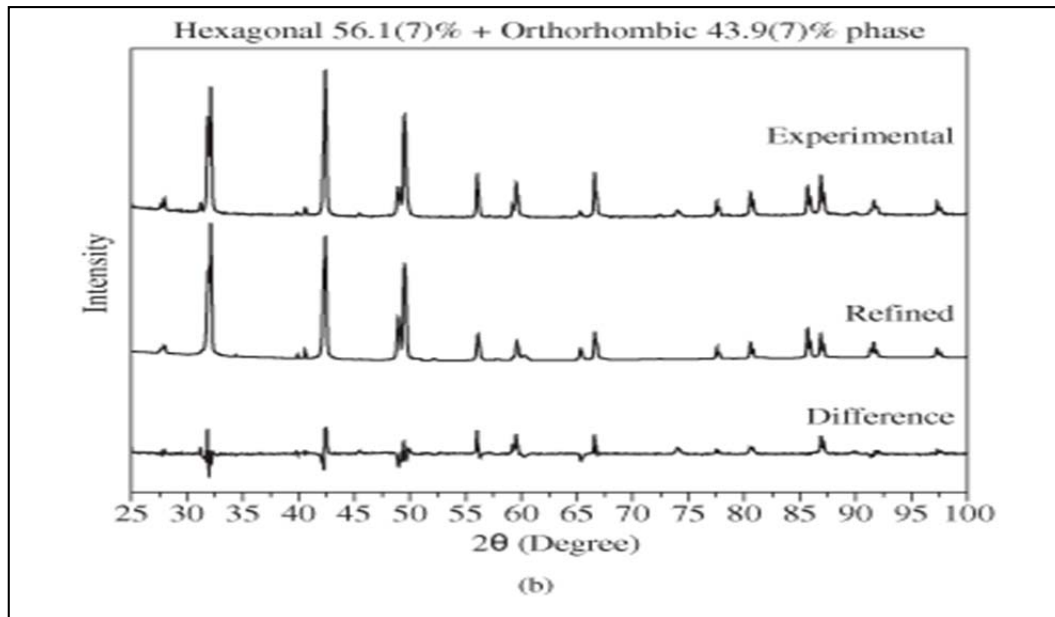


Figure I-5: Diagramme de diffraction des rayons x de MnAs à la température ambiante[1].

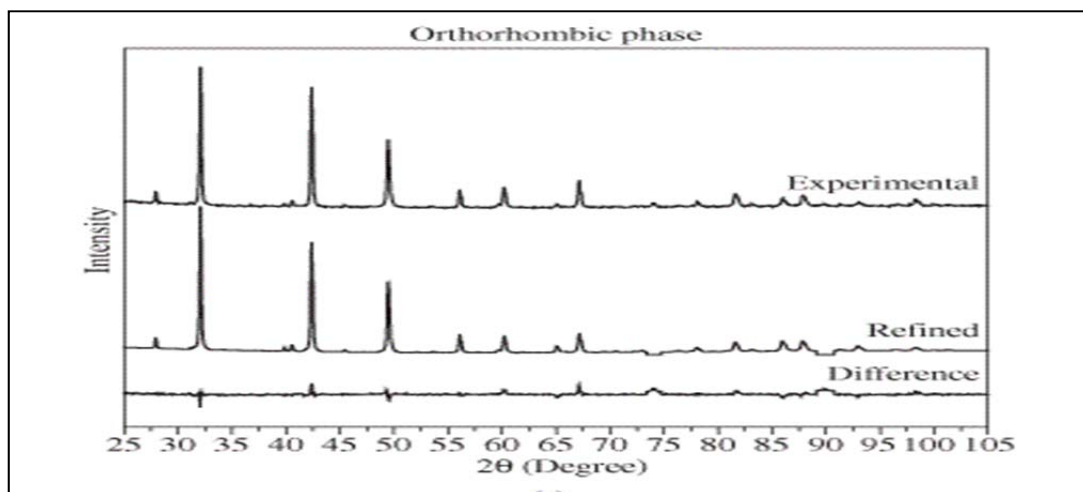
2.Transition de phase :

D'après le diagramme on conclut les résultats suivants: le diagramme montre que la diffraction obtenue pendant la transition de phase autour de 318 K, montrant la coexistence des phases hexagonale et orthorhombique. L'analyse de l'échantillon de MnAs autour de la température de transition ($T_{\text{Curie}} = 318 \text{ K}$) a clairement montré la coexistence des deux phases, mesurés en tant que 56.1 % hexagonale et 43.9 % orthorhombique.



FigureI-6 :Diagramme de diffraction de rayon X de poudre de MnAs obtenue à la température de curie[2].

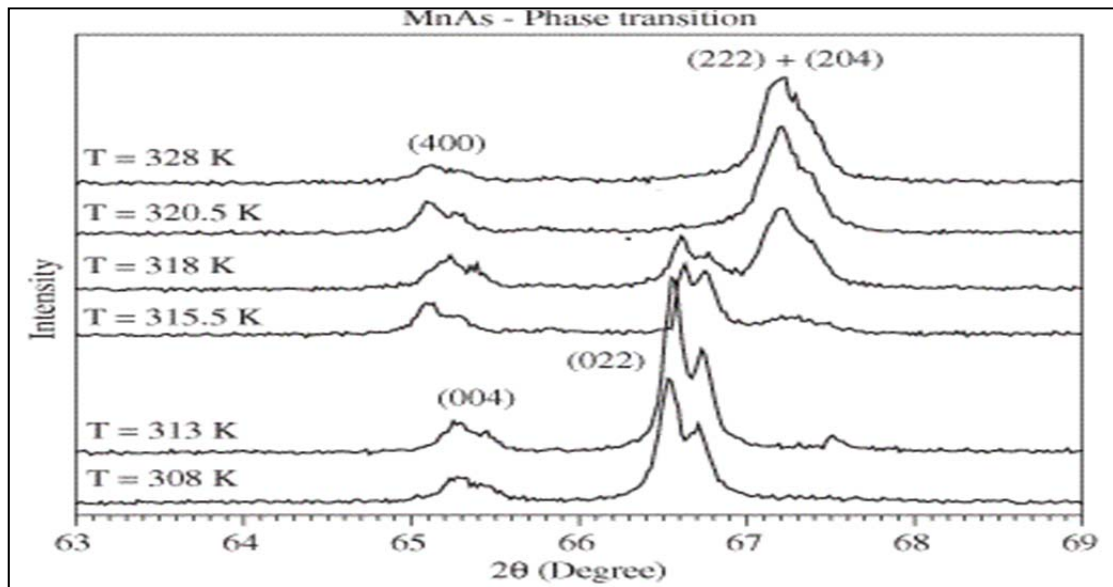
3.Phase orthorhombique :



FigureI- 7: Diagramme de diffraction de rayon X de poudre de MnAs obtenue à la température 328°k[3].

Dans cette phase on conclue :

Les résultats obtenus à température ($T=328K$) : prouve que l'échantillons a le type de structure orthorhombique de MnP. L'amélioration de Rietveld pour la phase orthorhombique, $R_{wp} = 11\%$, est et les paramètres de maille obtenus pour cette phase étaient : $a = 5.720\text{Å}$, $b = 3.691\text{Å}$ et $c = 6.375\text{Å}$. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs qui sont déjà publié.



FigureI-8 :Région de diagramme de rayons X de MnAs pour différents températures afin de montrer la transition de phase dans les détails[4].

D'après le graphe précédant on peut également observer la coexistence des deux phases entre $T = 318$ K (présence d'une petite contribution) et $T=328$ k, quand la transition est déjà terminée. Ces résultats ont été utilisés dans la détermination des paramètres de réseau pour les deux phases ainsi comme les volumes de cellules unitaires, qui sont représentés sur la figure suivante en tant que fonction de la température.

4. Les paramètres de maille :

La figure suivante montre que le paramètre « b » essentiellement ne change pas pendant la transition, tandis que le paramètre « c », bien que variant lentement avec la température, présente clairement la transition autour de 318 K. Le paramètre « a » montre un saut marqué à la température de transition. Ce saut de a et la variation de l'axe « c », déterminent ensemble le comportement du volume de la maille unitaire de MnAs. Il est important de souligner qu'il s'agit en fait de l'augmentation de 100 % du volume de la maille unitaire au cours de la transition hexagonale-orthorhombique qui caractérise la transformation structurelle de premier ordre de MnAs.

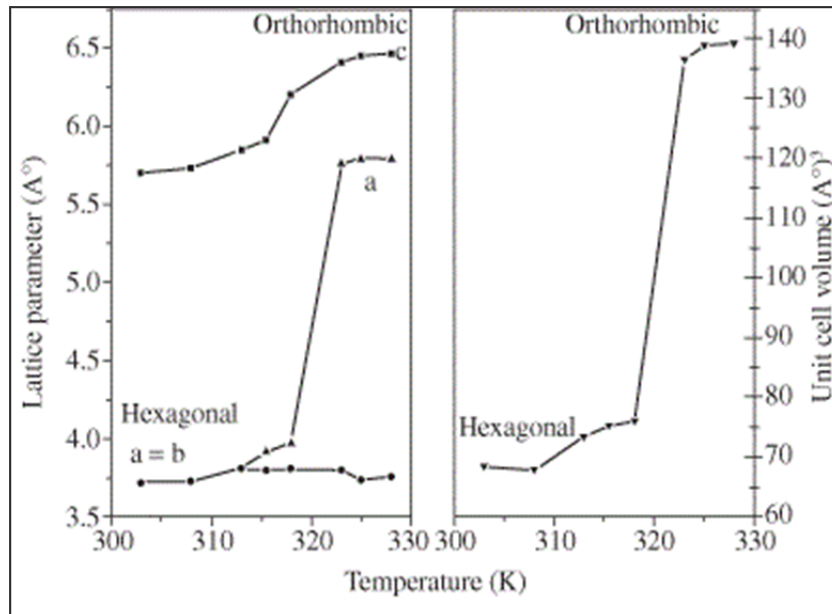


Figure I- 9 : Les paramètres de maille en fonction de la température[5].

I.5.1.1. Systèmes et appareillages utilisés:

Pour obtenir expérimentalement les résultats structurales on a besoin des deux systèmes suivants [5] :

- **Système de Philips X pert PRO MRD:**

Le système de diffraction de recherche de matériaux X pert Pro utilise une approche de système modulaire pour fournir des performances sans compromis pour des applications allant de la caractérisation de routine à des investigations de recherche approfondies. Le système offre une solution de diffraction des rayons X avancées et innovante de la recherche au développement de processus et au contrôle de processus. La technologie utilisée fait évoluer tout le champ système vers toutes les options existantes et le nouveau développement en matériel et logiciel à venir.



FigureI-10 : Système X pert PRO MRD.

- **Système des rayons X rietveld:**

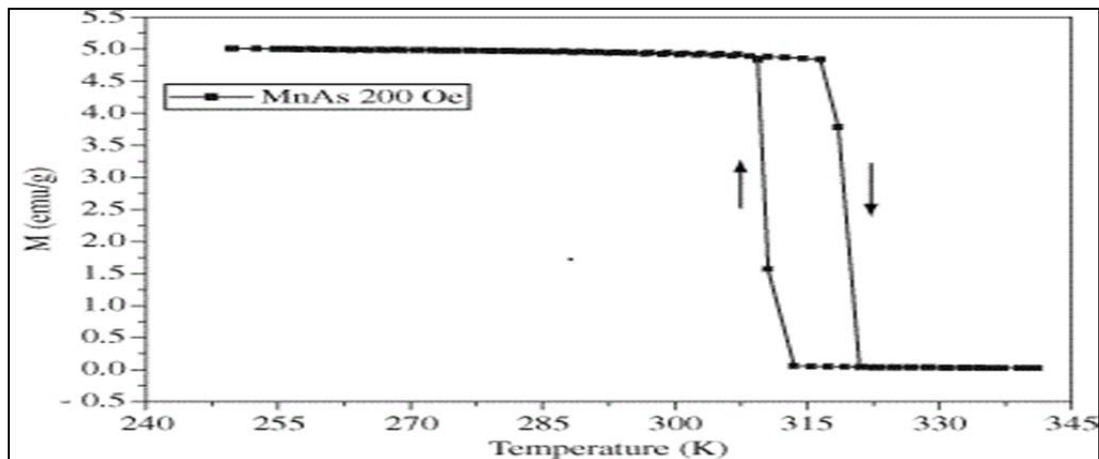
Le rayon X est un rayonnement électromagnétique composé de photons de 5 picomètres à 10 nanomètres. Utilisé dans la cristallographie et l'imagerie médicale, il fut découvert en 1895 par le physicien Wilhelm Röntgen[8].



FigureI- 11: Système des rayons X rietveld.

I.5.2. Propriétés magnétiques:

Des mesures d'aimantation en fonction du champ appliqué ont été faites à basse température dans le but de définir le moment magnétique à saturation pour l'échantillon[6].



FigureI- 12: Courbe thermique d'hystérésis pour MnAs.

Le graphe précédant nous donne des résultats magnétiques suivants : Les mesures magnétiques de l'échantillon donnent une saturation magnétisation à 4 K de 3,2 mB avec la température de transition de 318 K pour l'augmentation de la température et 311 K avec diminution température, comme le montre la figure 11. Ces températures de transition ont été obtenues comme étant le minimum dans les dérivés de l'aimantation des courbes de température. Nous voyons à partir de cette figure que la transition magnétique est également de premier ordre, après la transition structurale décrit ci-dessus. L'effet magnétocalorique a été mesuré pour cet échantillon MnAs pour les variations de champs de 2T et 5 T [9].

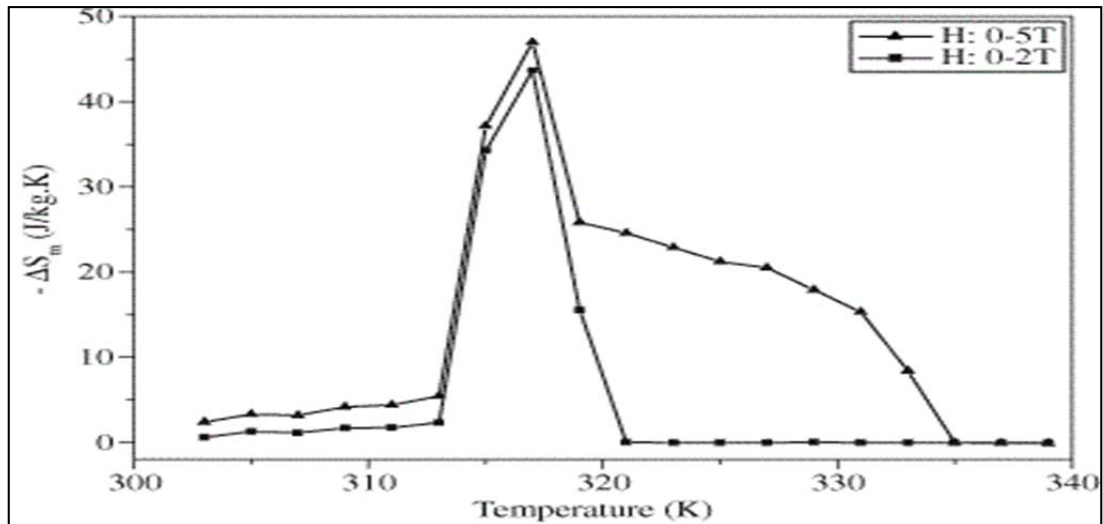


Figure I- 13: Mesure de l'effet magnétocalorique (ΔS) avec variation du champ magnétique entre [0 T - 2T] et [0 T - 5T][6].

Le Figure montre qu'une valeur maximale de 47 J / (kg.K) a été obtenue pour $-\Delta S$ pour une variation du champ magnétique de 5 T. Ces résultats sont en excellents accord avec les valeurs prises de la littérature. Ces valeurs de l'effet magnétocalorique sont dans la gamme géante, et sont caractéristiques du matériau présentant des transitions magnétiques de premier ordre, normalement couplés au premier ordre des transitions structurales, comme celui-ci de la structure hexagonale à la structure orthorhombique de MnAs [10].

I.5.2.1 Comparaison magnétique entre MnAs et MnN:

Le but de cette partie est donner une comparaison des propriétés magnétiques de MnAs et MnN dans la structure zinc blende hypothétique (ZB). Bien que le ZB ne soit pas l'état fondamental de la structure pour ces deux matériaux, on trouve intéressant d'étudier-les dans la structure ZB, puisque les atomes Mn sont trouver dans le même environnement local que dans les alliages dilués. Le tétraèdre de la coordination des atomes Mn semble jouer un rôle important dans la compréhension des propriétés du DMS. Par conséquent, nous étudions les composés MnAs et MnN dans la structure ZB afin d'avoir une meilleure compréhension de la nature de la liaison chimique de Mn de coordonnées tétraédriques. La figure suivante, monte le comportement du moment magnétique de la maille en fonction du paramètre de maille. On peut voir que les moments magnétiques pour MnN sont nuls à

l'équilibre les paramètres de maille ($a_0=4,19 \text{ \AA}$ (LDA), et $4,30 \text{ \AA}$ (GGA)); pour MnAs les moments magnétiques sont $2\mu_B$ et $4\mu_B$ respectivement aux paramètres du réseau d'équilibre $a_0=5,32 \text{ \AA}$ (LDA) et $5,71 \text{ \AA}$ (GGA). Il est remarquable que l'aimantation subisse de grands changements induits par de petits changements dans les paramètres du réseau. Les valeurs LDA toujours ont tendance à être plus bas que les GGA. Dans les deux approches, il est prédit que les expansions (compressions) ont tendance à tourner le matériau plus ferromagnétique (paramagnétique). Dans le cas de MnN la phase ferromagnétique devrait apparaître expansions modérées du paramètre du réseau d'équilibre. Ce comportement devrait être compréhensible en regardant la structure de bande et la densité d'états. Nous notons que le couplage magnétique entre l'atome Mn et l'atome As ou l'atome N est toujours antiferromagnétique. On peut voir sur la figure suivante que les moments magnétiques augmentent au fur et à mesure que les paramètres du réseau augmentent et tendent à saturer à la valeur $4,0 \text{ T}$ dans les deux cas. La saturation de l'aimantation à la valeur $4,0 \text{ T}$ [11].

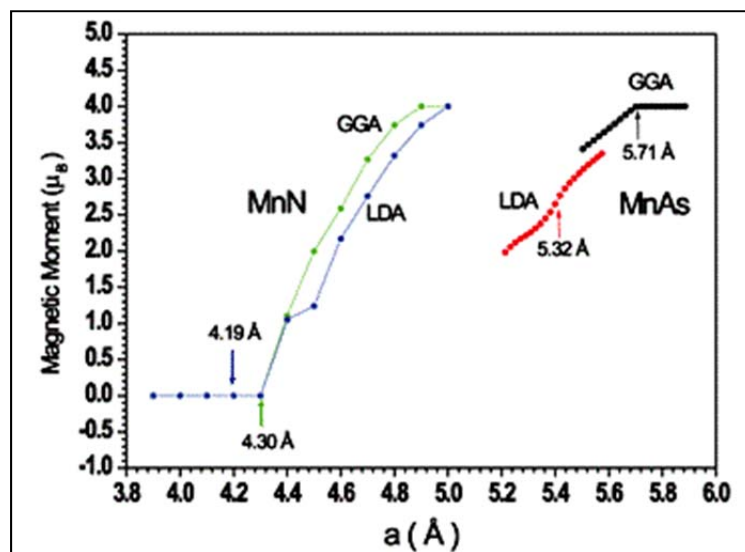


Figure I-14: Magnétisation, par unité de cellule, pour les composés MnAs et MnN en fonction du paramètre de maille dans les deux approches LDA et GGA. Les flèches indiquent les paramètres du réseau d'équilibre[6].

I.5.2.2 Systèmes et appareillages utilisés pour l'application magnétique:

Les études magnétiques ont été réalisées à l'aide des deux systèmes suivants :

- **Système MPMS-XL:**

Appelé système de mesure de la propriété magnétique [12].

Fin 2014, l'IRM a installé un nouveau système de mesures des propriétés magnétiques des matériaux (MPMS: Magnetic Properties Measurement System) de type SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) en son Centre de Physique du Globe à Dourbes (Viroinval). Le Centre de Physique considère le MPMS33 comme un instrument d'importance stratégique afin de se positionner comme pôle d'excellence dans le domaine de la recherche scientifique au niveau de la mesure des propriétés magnétiques des matériaux en Belgique. Cela nous permettra d'attirer des projets de recherche dans différents secteurs d'activités, et de jouer ainsi un rôle moteur de l'innovation en Belgique, ce qui est un des objectifs du projet Magnetic Valley dans le cadre duquel cette acquisition a été réalisée[13].



Figure I-15 : Système MPMS-XL[6] .

- **Le magnétomètre SQUID:**

Les dispositifs d'interférence quantique supraconducteurs (SQUID) [14] sont souvent utilisés pour mesurer minuscules moments magnétiques avec une sensibilité extrêmement élevée. Le capteur SQUID est un anneau composé de deux moitiés supraconductrices avec deux isolants des barrières au milieu pour former deux jonctions Josephson parallèles. La grande sensibilité est associée à la mesure de changements dans le champ magnétique associés à un quantum de flux, c.-à-d. le flux est quantifié en unités: $\Phi_0 = h/2e = 2.067833636 \cdot 10^{-15}$ Wb, Si un courant de polarisation constant est maintenu dans le SQUID, la tension mesurée oscille avec les changements de phase aux deux jonctions, qui dépend de la variation de la Flux magnétique. En comptant les oscillations, on peut évaluer le changement de flux qui a eu lieu. En fait, le capteur SQUID est situé à l'extérieur de l'espace échantillon. Il est utilisé comme convertisseur courant-tension hautement sensible. La tension mesurée est donc proportionnelle à l'aimantation.

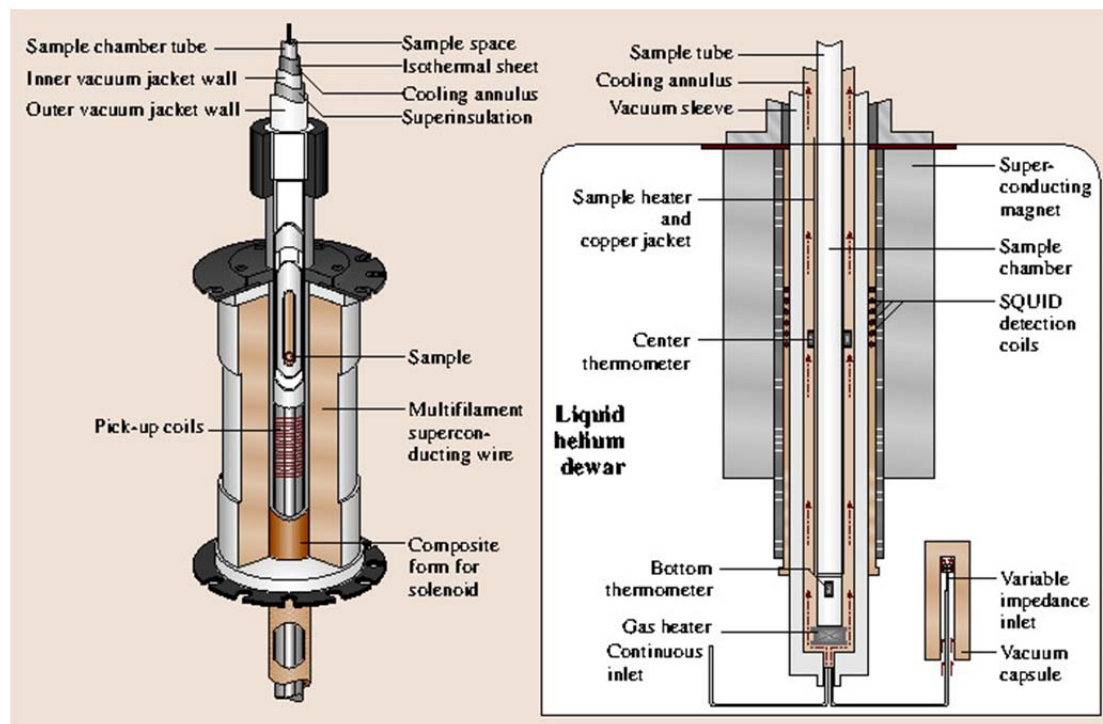


Figure I-16: Système de magnétomètre SQUID[8].

I.6 Domaines d'applications technologiques de MnAs:

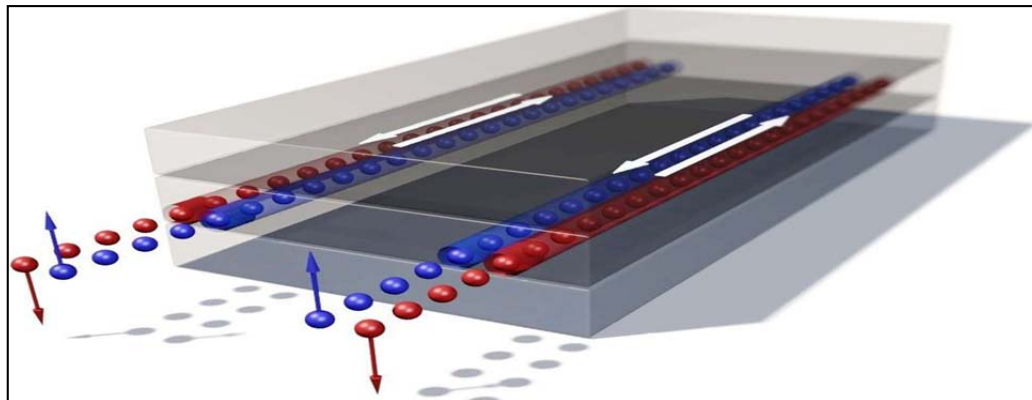
L'Arséniure de manganèse possède plusieurs applications technologiques tel que : la réfrigération magnétique, la spintronique, l'effet électro calorique.

Dans ce chapitre on prend les applications les plus répandues telles que la spintronique et la réfrigération magnétique qui décrit l'effet magnétocalorique.

I.6.1 Effet spintronique:

I.6.1.1.Définition:

La spintronique ou l'électronique de spin est une nouvelle discipline exploitant une propriété magnétique et quantique de l'électron appelée spin. Elle permet une miniaturisation plus poussée des circuits électroniques et la réalisation d'ordinateurs quantiques traitant l'information grâce à des subits [15].



FigureI- 17: Schéma générale de spintronique[9].

I.6.2 Réfrigération magnétique:

Les besoins en réfrigération et climatisation n'ont cessé de croître durant les dernières décennies. Les exigences environnementales et les normes écologiques actuelles limitent les technologies classiques, notamment les techniques thermodynamiques. La recherche sur les futures technologies de réfrigération s'oriente vers d'autres principes : la réfrigération thermoélectrique, la réfrigération thermoacoustique et la réfrigération magnétocalorique. Toutes ces technologies utilisent des propriétés et phénomènes physiques propres aux matériaux. Autour de la température ambiante, la réfrigération magnétique laisse entrevoir de nombreuses applications industrielles: réfrigération domestique ou industrielle, climatisation de bâtiment ou de véhicule, refroidissement de systèmes

portables (électronique, médical, etc.). Les avantages économiques, écologiques et environnementaux sont multiples : absence de polluant atmosphérique et de bruit et surtout un rendement énergétique nettement supérieur à celui de l'effet Peltier ou d'un cycle thermodynamique classique. C'est un thème de recherche tout à fait nouveau qui a émergé depuis quelques années aux États-Unis, au Japon, au Canada, au Brésil, aux Pays-Bas, en Espagne, en France, et qui est encore très peu connu. Il peut être abordé à des échelles multiples, du « fondamental » à l'« appliqué », et peut faire interagir des spécialistes des matériaux, du magnétisme, de la thermique et de l'électrotechnique. Cette synthèse de la recherche actuelle sur la réfrigération magnétique autour de la température ambiante décrit tout d'abord l'effet magnétocalorique (EMC) [16].

I.6.2.2. Effet magnétocalorique:

L'effet magnétocalorique est une propriété intrinsèque des matériaux magnétiques qui se traduit par une variation de température réversible de la substance sous l'action d'un champ magnétique. Cet effet est maximal autour de la température ordre-désordre (température de Curie ou température De Néel). En effet, au voisinage de cette température critique, les variations de l'aimantation sont importantes et se traduisent par de fortes évolutions de l'entropie magnétique du matériau, entraînant une modification de sa température. Cet effet fut mis en évidence dans le fer par Warburg en 1881 et c'est seulement en 1918 que Weiss et Piccard l'ont expliqué théoriquement et lui ont donné le nom d'effet magnétocalorique [17].

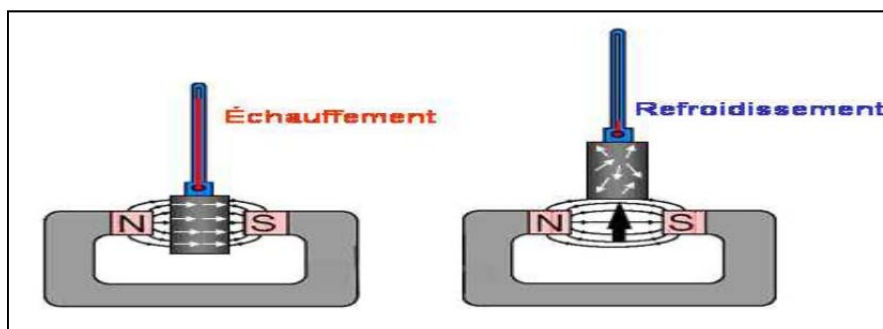


Figure I- 18: Schéma générale de l'effet magnétocalorique [9].

I.6.2.3. Définition de la réfrigération magnétique:

La réfrigération magnétique exploite l'EMC en mettant en œuvre un cycle magnétothermique équivalent à celui de la réfrigération conventionnelle. Si l'on se réfère aux cycles traditionnels de réfrigération qui subit un gaz, ils sont composés de quatre étapes essentielles [18] :

- La compression, qui entraîne l'élévation en température d'un gaz.
- La condensation, phase pendant laquelle ont lieu les échanges thermiques entre le gaz et un milieu externe (refroidissement).
- La détente, phase pendant laquelle se détend et se refroidit le gaz.
- L'évaporation, phase pendant laquelle on lie les échanges thermiques entre le gaz et un milieu externe (réchauffement).

Dans le cas de la réfrigération magnétique, quatre phases sont également définies. Cependant, c'est le matériau qui subit le cycle, et non pas le gaz. L'aimantation du matériau assure son échauffement et inversement avec sa désaimantation. L'analogie avec la réfrigération classique est décrite sur le Figure suivant.

L'extraction de l'énergie contenue dans le matériau est assurée par un fluide caloporteur, généralement de l'eau, du fait de sa grande capacité calorifique.

Afin de comprendre la thermodynamique de la réfrigération magnétique, il est important de définir les différents cycles magnétiques existants [19].

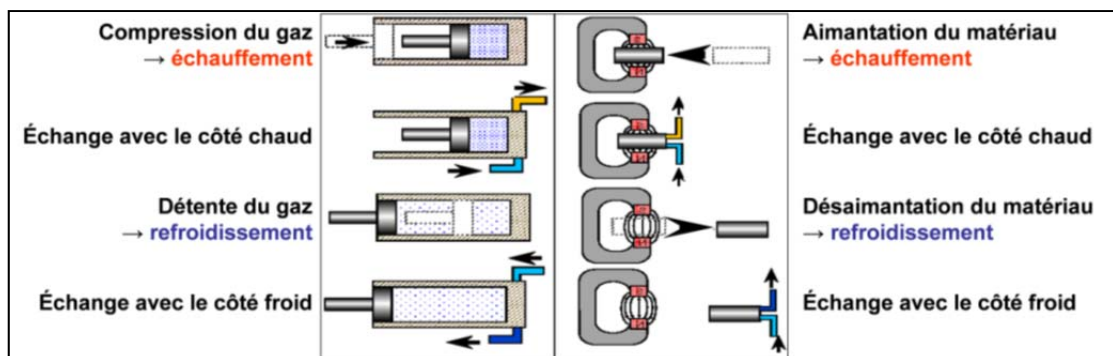


Figure I-19: Schéma du principe de l'équivalence de la réfrigération magnétique avec la Réfrigération classique [10].

Conclusion:

Dans ce chapitre on a présenté l'arséniure de manganèse (MnAs) dans sa phase ferromagnétique métallique qui existe dans sa structure cristalline Zinc blende. Nous avons décrit ses propriétés structurales, électroniques et magnétiques à travers des études théoriques et expérimentales réalisées ultérieurement. Finalement on a distingué le domaine d'application de ce

métal et on a pris les applications les plus répandues telles que la réfrigération magnétique qui exploite l'effet magnétocalorique, et l'effet spintronique.

Références :

- [1] M. Najac, J. Gosk, M. Kaminska, A. Twardowski, T. Szyszko, and S. Podsiadlo, *Appl. Phys. Lett.* **79** (15), 2432 (2001).
- [2] M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, N. A. Theodoropoulou, K. T. McCarthy, and A. F. Hebard, *Appl. Phys. Lett.* **79** (9), 1312 (2001).
- [3] M. L. Reed, N. A. El-Masry, H. H. Stadelmaier, M. K. Ritums, M. J. Reed, C. A. Parker, J. C. Roberts, and S. M. Bedair, *Appl. Phys. Lett.* **79** (21), 3473 (2001).
- [4] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, S. N. G. Chu, and R. G. Wilson, *Appl. Phys. Lett.* **78** (22), 3475 (2001).
- [5] Y. Shon, Y. H. Kwon, S. U. Yuldashev, J. H. Leem, C. S. Park, D. J. Fu, H. J. Kim, T. W. Kang, and X. J. Fan, *Appl. Phys. Lett.* **81** (10), 1845 (2002).
- [6] A. F. Guillermet, G. Grimvall, *Phys. Rev. B* **40**, 10582 (1989).
- [7] L. Kronik, M. Jain, and J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **66**, 041203 (R) (2002).
- [8] E. Kulatov, H. Nakayama, H. Mariette, H. Ohta, and Yu. A. Uspenskii, *Phys. Rev. B* **66**, 045203 (2002).
- [9] M. Shirai, T. Ogwa, I. Kitagawa, and N. Suzuki, *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181**.
- [9]. Wilson RH, Kasper JS. Crystal Structure of MnAs Above 40 Degrees C. *Acta Crystallographica*. 1964; 17(2):95-101.
- [10] Goodenough JB, Kafalas JA. High-Pressure Study of First-Order Phase Transition in MnAs. *Physical Review*. 1967; 157(2):389-395.
- [11] Suzuki T, Ido H. Relation Between Structural and Magnetic-Properties of Compound $MnAs_{1-x}P_x$ ($0 \leq x \leq 0.275$). *Journal of the Physical Society of Japan*. 1982; 51(10):3149-3156.
- [11] Zieba A, Shapira Y, Foner S. Magnetic Phase-Diagram of MnAs - Effect of Magnetic-Field on Structural and Magnetic Transitions. *Physics Letters*. 1982; A91(5):243-245.
- [12] Sanvito S, Hill NA. Ground state of half-metallic zinc-blende MnAs. *Physical Review B*. 2000; 62(23):15553-15560.
- [13] Ishikawa F, Koyama K, Watanabe K, et al. X ray diffraction study of the structural phase transition in MnAs under high magnetic fields. *Physica B-Condensed Matter*. 2004; 346: 408-412.
- [14] Dan'kov SY, Tishin AM, Pecharsky VK, et al. Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium. *Physical Review B*.
- [15] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4494 (1997).
- [16] H. Wada and Y. Tanabe, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3302 (2001). 3H. Wada, T. Morikawa, K. Taniguchi, T. Shibata, Y. Yamada, and Y. Akishige, *Physica B* **328**, 114 (2003).
- [17] Tegus, E. Brück, K. H. J. Buschow, and F. R. de Boer, *Nature London* **415**, 150 (2002).

[18]F. Hu, B. Shen, J. Sun, Z. Cheng, G. Rao, and X. Zhang, Appl. Phys. Lett. **78**, 3675 _2001.

Chapitre II

Cadre théorique DFT

II.1 Introduction :

La théorie quantique des solides a pour objet l'étude des propriétés physiques des solides à partir de leurs constituants microscopiques. Il s'agit de décrire et ou de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure microscopique, et des interactions entre particules élémentaires, les ions et les électrons qui le composent.

La description quantique d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de *Schrödinger*. Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile. Néanmoins, ce problème est impossible à résoudre de manière exacte, pour cette raison, des approximations doivent être faites.

II.2 Equation de Schrödinger :

La structure géométrique, les modes de vibration ainsi que d'autres observables décrivent de la structure électronique du système étudié à « N électrons » et « M noyaux ». La mécanique classique reste insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette structure électronique se déduit de l'équation de Schrödinger multi-électronique indépendante du temps :

$$E\psi = H\psi \quad (\text{II-1})$$

Où :

H : est l'Hamiltonien du système.

ψ : la fonction d'onde du système (fonction propre).

E : l'énergie totale du système.

L'hamiltonien d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction (répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons)) est donné par la relation suivante :

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

Soit :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{II-3})$$

i et j indiquent les électrons, A et B indiquent les noyaux, M_A et Z_A sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré, R_{Aj} , r_{ij} et R_{AB} sont respectivement les distances : noyau/électron, électron/électron et noyau/noyau.

Ces formules utilisées sont exprimées unité atomiques (u.a).

$$(\hbar^2 = e^2 = 4\pi\epsilon = 1)$$

L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle.

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_n = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{ne} = -\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.}$$

$$V_{ee} = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

$$V_{nn} = \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

La solution de l'équation de Schrödinger d'un système complexe conduit à la résolution d'un problème à N corps. Dans ce cas il faut envisager différentes niveaux d'approximations pour contourner ce problème.

II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de *Born* et *Oppenheimer* [1] permet de simplifier l'équation de *Schrödinger* en supposant que le mouvement des électrons peut être séparé du mouvement des noyaux. Les noyaux sont bien plus lourds que les électrons et par conséquent on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_T = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II-4})$$

Cette approche considère que les électrons se déplacent dans le champ de noyaux fixes et ceci ne suffit pas de résoudre l'équation de *Schrödinger* à cause de la dépendance des mouvements des électrons et la présence des interactions. Cette approximation est appelée également approximation adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau.

II.2.2 Approximations de Hartree et Hartree-Fock :

L'une des premières tentatives de résoudre l'équation de *Schrödinger* est proposée par *Hartree*. Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée

$$\Psi = \Psi_1(\vec{r}_1) + \Psi_1(\vec{r}_2) + \Psi_1(\vec{r}_3) \dots \dots \dots \Psi_1(\vec{r}_N) \quad (\text{II-5})$$

L'approximation *Hartree* est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes[2] :

- La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.

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

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour corriger ce défaut, *Fock* a proposé le principe d'exclusion de *Pauli*, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de *Slater* composé de spinorbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde[3].

$$\Psi^{HF}(X_1 \dots \dots X_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(X_1) & \dots & \dots & \varphi_N(X_1) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \varphi_1(X_N) & \dots & \dots & \varphi_N(X_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-6})$$

où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

Il est à noter que les méthodes précédentes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides.

II.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

Pour résoudre l'équation de *Schrödinger* avec N électrons, on doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations[4]. Il existe une théorie plus moderne, probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) permettant d'obtenir la densité électronique ρ [5]. Cette méthode est basée sur le postulat proposé par *Thomas* et *Fermi* qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur.

Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange et de corrélation qui surgissent entre les électrons. Cependant, ce défaut fut corrigé par *Dirac*, qui a introduit l'approximation d'échange de la densité électronique [6].

II.3.1 Théorème de Hohenberg-Kohn :

Les fondements du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT) sont basés sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn [7].

Le premier théorème établit la correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho(r)$ et le potentiel externe V_{ext} . En conséquence, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, telle que :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-7})$$

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. C'est le résultat fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

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

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II-8})$$

Où :

ρ_0 : La densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F[(\rho(\vec{r}))] \int V_{ex}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{II-9})$$

Où :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle \quad (\text{II-10})$$

Soulignons que la fonctionnelle $F[\rho]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de *Hohenberg et Kohn* ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho]$.

II.3.2 Approche de Kohn et Sham :

Kohn et Sham [8] ont développé une approche (basée sur la DFT) dans laquelle ils ramènent le système réel composé de N électrons interagissant à un système fictif de N électrons indépendants de même densité électronique que le système réel. En effet, l'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle, pour un système sans interaction sont connues. Pour le système fictif, les théorèmes de *Hohenberg et Kohn* s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $F[\rho(\vec{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-11})$$

Où : $T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction, $E_H[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme de Hartree, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ le terme qui comprend les effets de l'échange et corrélation, et $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de *Schrödinger* « mono électroniques ». Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes. Les équations de *Kohn et Sham* sont les suivantes :

- La première donne la définition du potentiel effectif ressenti par les électrons :

$$J_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ex} + \int \frac{\rho(r')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ic}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-12})$$

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

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-13})$$

La seconde équation utilise le potentiel V_{eff} estimé dans les N équations de *Schrödinger* afin d'obtenir les Φ_i :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff} \right] |\Phi_i\rangle = \varepsilon_i |\Phi_i\rangle, \quad i=1 \dots \dots \dots N \quad (\text{II-14})$$

La troisième équation donne l'expression de la densité électronique en fonction des N fonctions d'onde φ_i obtenues :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-15})$$

Vu leur interdépendance, ces trois équations doivent être résolues de manière auto-cohérente.

En débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $V_{eff}[\rho(\vec{r})]$ est obtenu pour lequel l'équation (II.11) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée.

A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).

II.3.3 Résolution des équations de Kohn-Sham :

Pour résoudre les équations de *Kohn-Sham*, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelée orbitales de *Kohn-Sham (KS)*[9] :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \Phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II-16})$$

Les $\Phi_i(\vec{r})$ sont les fonctions de la base et les C_{ij} sont les coefficients du développement en série de $\Phi_i(\vec{r})$. Ces coefficients sont les seules variables du problème, puisque la densité ne dépend que des orbitales de *Kohn* et *Sham*. En utilisant le principe de variation *el*, les solutions des équations de *KS* permettent de déterminer les C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent bien évidemment l'énergie totale. La résolution des équations de *KS* pour les points de symétrie dans la première zone de *Brillouin* permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (1). On

commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire [10] :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{II-17})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.15).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante[11] :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II-18})$$

Où i représente la i ème itération et α un paramètre de mixage. Ainsi, la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après[12].

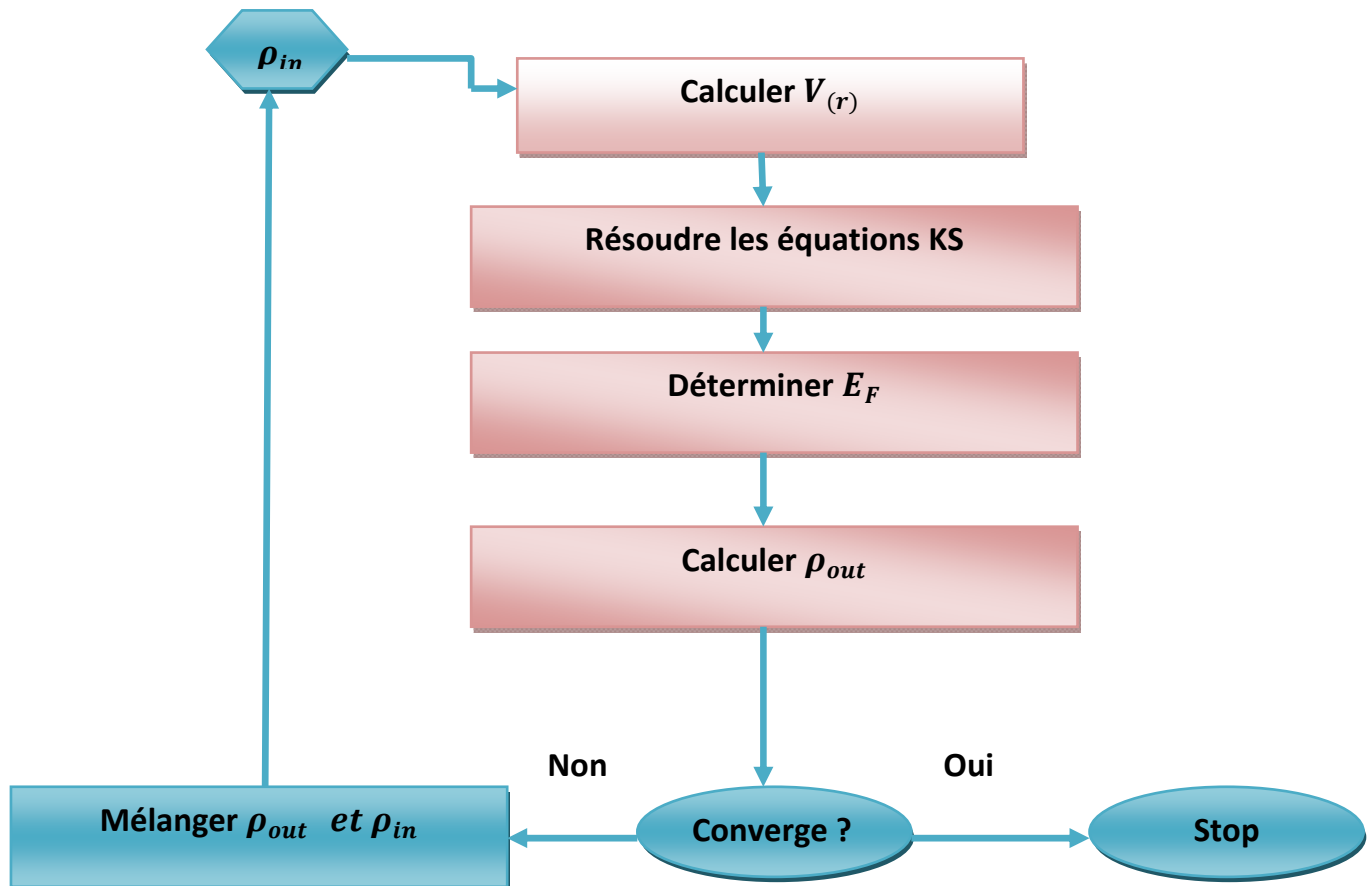


Figure II-1 : Le diagramme du calcul de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.

Conclusion :

La théorie de la fonctionnelle de la densité s'est rapidement imposée comme un moyen relativement rapide et fiable pour simuler les propriétés électroniques et structurales pour l'ensemble des éléments du tableau périodique allant de la molécule au cristal [13].

Dans ce chapitre, nous avons présenté la théorie DFT et nous avons discuté surtout les points essentiels et relatifs à notre travail.

De nos jours la DFT est un outil puissant qui présente un grand succès dans des nombreuses applications. Dans le cadre de la DFT, il existe des 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 et aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux[14].

Les études ab-initio menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, elles ont donné des résultats fiables en les comparants avec les mesures expérimentales.

Parmi ces méthodes, la méthode des ondes planes augmentées linéarités (FP-LAPW) et la méthode des orbitales muffin-tin linéarités (FP-LMTO) qui sont décrite dans le chapitre suivant [15].

Références :

- [1] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, (1927) 457.
- [2] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, (1928) 89.
- [3] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, (1930) 795.
- [4] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, (1930) 376.
- [5] Thèse de Sari-hassoun.
- [6] P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas -Fermi atom" Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26: (1930) 376-385.
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 864, (1964) 136.
- [8] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. B 140, (1965) 1133.
- [9] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (1985), (Plenum, NewYork)
- [10] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, (1988) 3098.
- [11] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, (1992), 6671.
- [12] E. P. Wigner, Trans. R. Faraday Soc., 34, (1938) 678.
- [13] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, Can. J. Phys. 58, (1980), 1200.
- [14] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, (1981) 5048.
- [15] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, (1980) 566.

Chapitre III

Les méthodes ab initio

III.1 Introduction :

Il existe plusieurs méthodes de calcul pour déterminer les propriétés physiques des matériaux solides, classées en trois catégories selon les données utilisées (des données expérimentales ou théoriques).

- ❖ Les méthodes empiriques qui utilisent les données expérimentales.
- ❖ Les méthodes semi-empiriques qui résolvent l'équation de Schrödinger pour les systèmes à plusieurs électrons dans lesquelles les calculs sont ajustés par rapport aux données expérimentales et théoriques
- ❖ Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement des données de base dites fondamentales.

Cette dernière catégorie est basée sur la résolution de l'équation de Kohn et Sham de façon autocohérente. Plusieurs méthodes sont développées numériquement dans le cadre de calcul ab-initio, à savoir, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) et la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées à potentiel total (FP-LMTO : Full Potential Linearized Muffin Tins Orbitals) qui permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul qui seront présentées dans les paragraphes suivants [1].

III.2 Fonctionnelle d'échange-corrélation :

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

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : L'effet d'échange, encore appelé corrélation de fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de *Hartree-Fock* le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde ϕ [2].

La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de 'self-interaction', qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons [3].

L'approche de *Kohn-Sham* impose au terme d'échange- corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde [4].

A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et de corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations qui sont *LDA* et *GGA*.

III.2.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité local (*Local Density Approximation LDA*) considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point r dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point r . Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(r)$, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité $[\rho(\vec{r})]$.

L'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$, s'exprime alors de la manière suivante [5] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d3\vec{r} \quad (\text{III.1})$$

où $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons, de densité ρ . Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III.2})$$

Enfin, le terme $E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ de la relation (III.1) peut être approximé par une somme de deux contributions (cas linéaire), l'une correspondant au terme d'échange, l'autre au terme de corrélation [6] :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III.3})$$

Où le terme d'échange, terme dit « d'échange de *Dirac* » et donné par :

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II.4})$$

La partie corrélation $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ quant à elle, ne peut pas être exprimée de manière exacte. Pour cela, des paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par *Wigner*, *Vosko-Wilk-Nussair*, *Perdew-Zunger* à l'aide de calculs Monte Carlo quantiques variationnels (*Variational Quantum Monte-Carlo VQMC*) effectué par *Ceperley* et *Alder*.

En revanche, il existe plusieurs paramétrisations pour la (GGA) dont celles de *Perdew et al* (1991) et *Perdew et al* (1996) et les versions les plus utilisées sont celles de *Perdew et Wang* et *Perdew*. Dans ce travail, on a systématiquement préféré la formulation de *Wu et Kohn* (WC) d'où la construction est transparente et libre de paramètres[7].

III.2.2 Approximation de Gradient généralisé GGA :

La plupart des corrections qui ont été introduites à la (LDA) reposent sur l'idée qui consiste à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, *generalized Gradient Approximations*), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient[8] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon[\rho(\vec{r}) \nabla \rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{III.5})$$

ou $\varepsilon[\rho(\vec{r}) \nabla \rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. En revanche, il existe plusieurs paramétrisations pour la (GGA) dont celles de *Perdew et al* (1991) et *Perdew et al* (1996) et les versions les plus utilisées sont celles de *Perdew et Wang* et *Perdew*. Dans ce travail, on a systématiquement préféré la formulation de *Wu et Kohn* (WC) d'où la construction est transparente et libre de paramètres[9].

III.2.3 Approche correctif : Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ :

Dans la plupart des cas, les approximations LDA et GGA sous-estiment la valeur de l'énergie de gap comparée à celle trouvée expérimentalement. Cette sous-estimation peut aller jusqu'à 50%. Afin d'améliorer ces résultats, des approches sont proposées parmi celle-ci une nouvelle version de potentiel d'échange Becke et Johnson modifié mBJ ou aussi potentiel TB : Tran-Blaha,

est proposée pour la première fois par Becke et Johnson [10], a été récemment publié par Tran et Blaha implémenté de manière cohérente ou self consistent dans le code ab initio Wien2K [11]. Ce dernier est basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel totale et de l'orbitale (FP-(L)APW+lo) pour résoudre les équations Kohn-Sham pour les systèmes périodiques.

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha sous la forme suivante :

$$U_{x,\sigma}^{mBJ}(\mathbf{r}) = cU_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad (\text{III.6})$$

D'où :

L'indice σ est la notion de spin

III.3 Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées :

III.3.1 Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de *Kohn-Sham*. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elles on trouve les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (*LCAO*) , qui permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonalisées (*OPW*) et leurs dérivées sont applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (*APW*) Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen: Ondes planes augmentées linéarisées (*LAPW*) et orbitales « muffin-tin » linéarisées (*LMTO*), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul [10].

III.3.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (*LAPW*) est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (*APW*) de Slater (1937-1964) donc, avant d'entamer cette nouvelle méthode,

on commence tout d'abord par un petit rappel sur la méthode (APW) et ces motivations dans la méthode (LAPW)[11].

III.3.3 Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater a développé en 1937 la nouvelle méthode APW (*Augmented Plane Wave*) dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation *Muffin-tin* pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions :

La première région est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est à dire ils varient fortement, donc, dans cette région qui est définie par des sphères «*Muffin-Tin*» (MT) de rayon R_α , le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales «solution de l'équation de *Schrödinger*».

La deuxième région c'est la région interstitielle (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes [12].

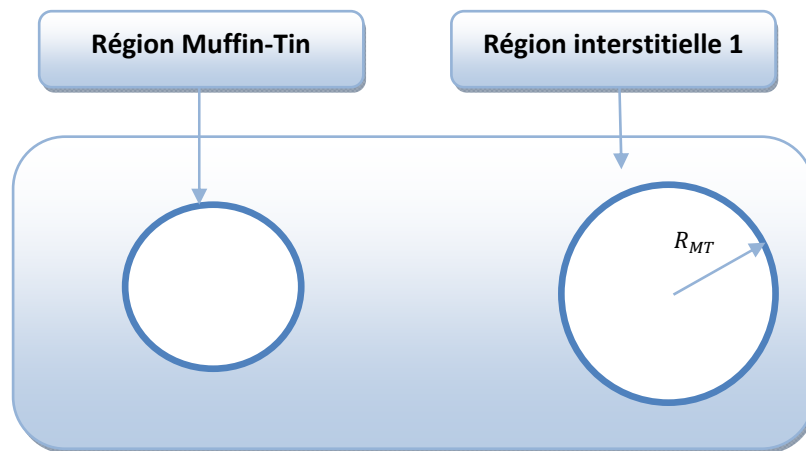


Figure III.1: Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT».

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III. 7})$$

où R_α est le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} . $U_l(r)$ est la

solution régulière de l'équation de *Schrödinger* pour la partie radiale et donnée par[13] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(\vec{r}) = 0 \quad (\text{III.8})$$

Où E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ est le potentiel *Muffin-Tin*. Les fonctions radiales définies par l'équation (III.8) sont automatiquement orthogonales à chaque état propre du même hamiltonien qui disparaît sur la limite de la sphère.

III.3.4 Méthode des ondes planes linéarisées (LAPW) :

La méthode *LAPW* est une méthode destinée à résoudre les équations de *Kohn* et *Sham* pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, en introduisant des bases spécialement adaptées au problème[20]. Dans la méthode *LAPW* les bases à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales $U_l(\vec{r}) Y_{lm}$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(\vec{r}) Y_{lm}$ [21]. Les fonctions U sont définies exactement comme dans la méthode (*APW*) avec E_l fixe (Equation8). La dérivée de U_l par rapport à l'énergie satisfait à l'équation suivante [22]:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}) - E_l \right\} R u_l(\vec{r}) = R \dot{u}_l(\vec{r}) \quad (\text{III.9})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère *MT*, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (*LAPW*) de la méthode (*FP-LAPW*)[23] :

$$\Phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C r \exp(i(G + K)) & r > R_\alpha \\ (A_{lm} \dot{U}_{lm}(\vec{r}) + B_{lm} U_l(\vec{r})) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

Où B_{lm} sont les coefficients de la dérivée de fonction par rapport à l'énergie, tel que la A_{lm} pour les fonctions \dot{U}_l . On remarque que dans la méthode (*LAPW*), on utilise toujours des ondes planes dans la région interstitielle (comme dans la méthode *APW*), par contre à l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentées (*LAPW's*) qui possèdent plus de liberté variationnelle que les ondes planes augmentées (*APW's*) dans la

méthode (*APW*). Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l par[24] :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)U_l'(E_l, r) + o[(E - E_l)^2] \quad (\text{III. 11})$$

Où :

$[(E - E_l)^2]$: l'erreur quadratique énergétique

Dans cette méthode, l'erreur introduite dans le calcul de la fonction et l'énergie, est de l'ordre de $[E - E_l]^2$ et $[E - E_l]^4$ respectivement. Les ondes planes augmentées linéairement (*LAPW*) forment une bonne base sous un intervalle d'énergie relativement large. Ainsi que, toutes les bandes de valence peuvent être traitées typiquement avec une seule valeur de E_l . Dans le cas où ceci est impossible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode (*APW*). En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée U_l' sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère *MT* ne se posera pas dans la méthode (*LAPW*)[25].

Takeda et *Kubler* ont proposé une généralisation de la méthode (*LAPW*) dans laquelle *N* fonctions radiales et leurs (*N*-1) dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode *LAPW* standard pour *N*=2 et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour *N*>2 les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode (*FP-LAPW*), Standard. *Singh* a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de *cut-off* des ondes planes[26].

III.3.5 Méthode LAPW+LO :

Le développement de la méthode (*LAPW*) en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. *Singh* a donné ces orbitales, notées « *LO* » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions[27] :

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l'(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III.14})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définie précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence[28].

III.3.6 Concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW*) aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de *Fourier* dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom *Full-Potential* [29]. Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante[30] :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{-ti\theta} & r \in I \\ \sum_{ml} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r \in S_\alpha \end{cases} \quad (\text{III. 15})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{-kr} & r \in I \\ \sum_{ml} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r \in S_\alpha \end{cases} \quad (\text{III. 16})$$

III.4 Code de calculs Wien2k :

Une implémentation réussie de la méthode (*FP-LAPW*) est le programme *Wien2k*, un code développé par *Blaha, Schwartz et Luiz*. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique, les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques et même les molécules[31].

Le code *Wien2k* est constitué de différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du *Wien2k* sont illustrés dans le diagramme suivant (Figure 3).

- ❖ NN : est un programme qui énumère les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer la valeur du rayon atomique de la sphère[32]
- ❖ LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul

de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

- ❖ SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- ❖ KGEN : Il génère une maille k dans la zone de *Brillouin*.
- ❖ DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes[32] :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1 : Calcul les valeurs et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du coeur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

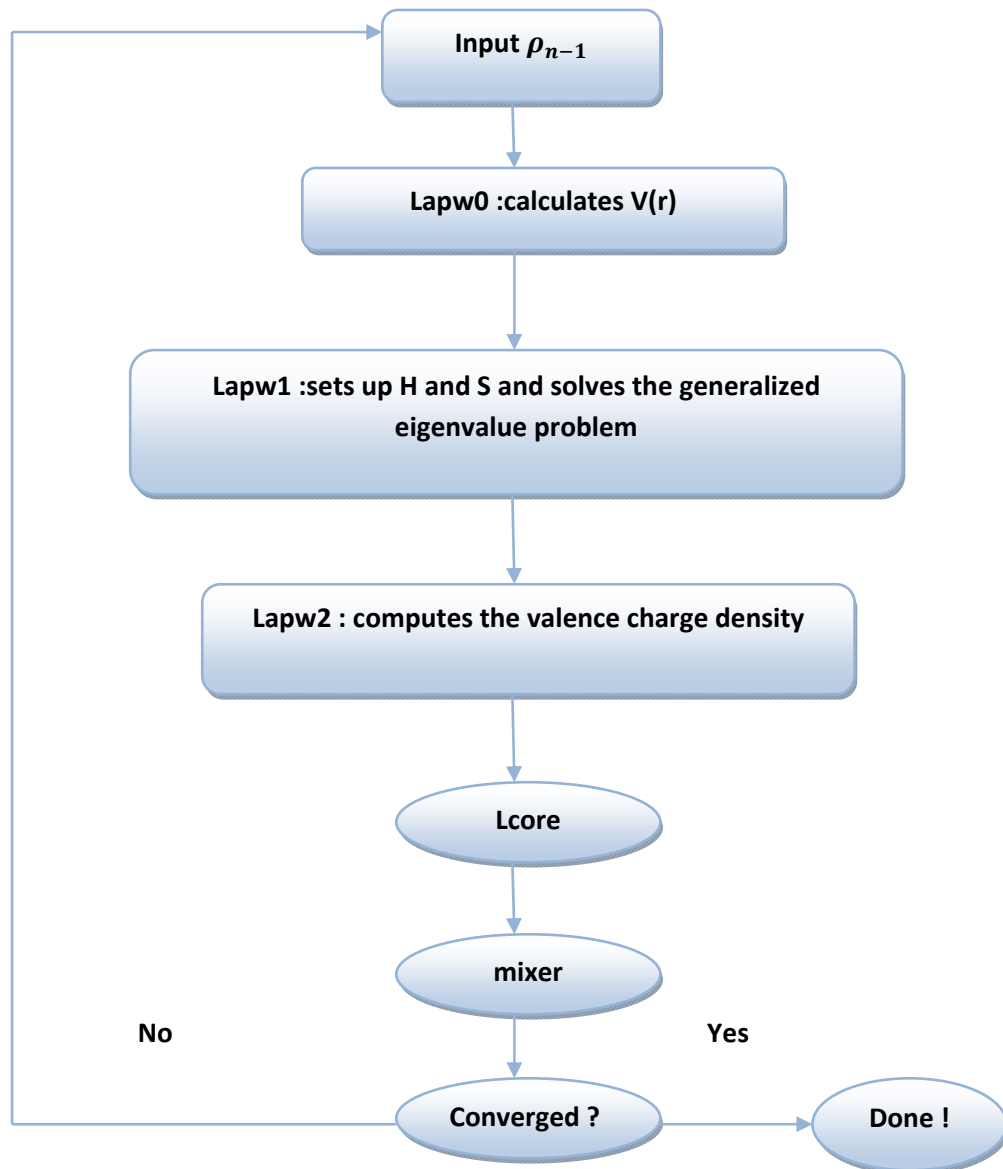


Figure III. 2 : l'organigramme des programmes de Wien2K.

Code de calcul VASP :

VASP est un code permettant de mener à bien des simulations de dynamique moléculaire quantique qui permet de résoudre :

- Les calculs statiques (Calcul d'énergie, Optimisation de la structure, Propriétés électroniques : DOS, charges, bandes d'énergie, Propriétés spectroscopique : déplacement de pic de coeur, spectre IR)
- Les calculs de dynamique moléculaire.

Les caractéristiques du code VASP sont comme suit :

- Résolution de l'équation de Schrödinger via la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

- Base d'ondes planes
- Utilisation de pseudo potentiels
- Utilisation de conditions aux limites périodiques (3D uniquement).

Code de calcul ABINIT :

ABINIT est un code dont le programme principal permet de calculer *ab initio* les propriétés (quantiques) d'un système d'électrons et de noyaux. En particulier, grâce au calcul des forces s'exerçant sur les atomes, il est possible de faire évoluer le système dans le temps, simulant ainsi la dynamique du système. Cette méthode s'appelle la « Dynamique Moléculaire Quantique ».

Conclusion :

Nous avons décrit dans ce chapitre les différentes approches théoriques pour la résolution de l'équation de Schrödinger nommées les méthodes ab initio basées sur la DFT [33].

La théorie de la densité fonctionnelle (DFT), permettant grâce à son utilisation de déterminer l'état fondamental du système étudié.

Plusieurs approximations sont utilisées : l'une sur la fonctionnelle d'échange et de corrélation, et la seconde sur le pseudo-potentiel. Nous avons opté pour les études DFT des fonctionnelles GGA et LDA, qui offrent une description plus proche de la réalité. Malgré des disparités au niveau du paramètre de maille, et de la valeur du moment magnétique, on aura accès aux propriétés physiques du système étudié à savoir les propriétés structurales et électroniques. Une étude théorique détaillée sera proposée à ces propriétés dans le chapitre qui suit [34].

Références :

- [1] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 43, (1992) 6671.
- [2] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, (1996) 3865.
- [3] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, (1986) 8800.
- [4] J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [5] Memoire Brahim.
- [6] F. Bloch, Z. Phys. 52, (1928) 555.
- [7] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. (1965) 8.
- [8] Mémoire de Benarbia.
- [9] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, (1937) 846.
- [10] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, (1975) 3060.
- [11] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43, (1991) 1993.
- [12] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4, (1992) 7451.
- [13] O. H. Nielsen and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett 50, (1983) 697.
- [14] W. C. Topp and J. J. Hopfield, Phys. Rev. B 7, (1974) 1295.
- [15] V. Heine and M. J. G. Lee. Phys. Rev. Lett 27, (1970) 811.
- [16] W. C. Topp and J. J. Hopfield, Phys. Rev. B 7, 1295 (1974).
- [17] J. C. Phillips, Phys. Rev. 112, 685 (1958).
- [18] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 16, 5212 (1977).
- [19] R. Zeller, P. Lang, B. Drittler, and P. H. Dederichs, in application of multiple scattering theory to Materials Science, W. H. butler, P. H. Dederichs, A. gonis, and R. Weaver, MRS Symposia Proceedings No. 253, 357 (Materials research Society, Pittsburgh, 1992).
- [20] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, (1975) 2041.
- [21] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, (1979) 661.
- [22] D. Singh, Phys. Rev. B 43, (1991) 6388.
- [23] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, (1991) 7451.
- [33] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, (1990) 8858.
- [34] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, (1991) 1441.

Chapitre IV

Résultats et Discussion

IV.1 Introduction :

Dans le cadre de la DFT, les méthodes de type ab initio possèdent la puissance et la particularité de prédire des différentes propriétés physiques des matériaux solides. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales, et de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux.

L'objectif de ce chapitre est dédié à la présentation de nos différents résultats numériques pour le matériau MnAs dans la structure Zinc-blende, nous mettons l'accent sur la détermination de l'énergie totale correspondante ainsi que les différents paramètres structuraux, et d'étendre l'étude par la suite aux propriétés magnétiques et électroniques de l'état fondamental pour ce composé en se basant sur l'énergie totale.

Pour cela, nous utilisons la méthode FP-LAPW que nous avons décrit au chapitre précédent où nous traitons le terme d'échange-corrélation par l'approximation LDA et GGA et en introduisant le fameux potentiel mBJ. Celles-ci sont implémentées dans le code de calcul Wien2K. Nous comparons nos résultats obtenus avec d'autres études expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature[1].

IV.2 Détails de calculs :

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés physiques de l'Arséniure de Manganèse (propriétés structurales, électroniques et magnétiques) dans la structure Zinc blende en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarités à potentiel totale plus orbitale locale (LAPW+Lo) implémentée dans le code Wien2K, telle que l'énergie échange-corrélation des électrons décrite par l'approximation GGA. Les fonctions de base est effectué jusqu'à $L_{\max}=10$, les positions atomiques de la maille élémentaire dans la structure zinc blende sont respectivement les atomes Mn en position (0.0.0) et les atomes As en position $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Les configurations électroniques sont prises pour les deux atomes comme suit :

Mn (25é): $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^7$

As (33é) : $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^{10} 4S^2 4P^3$.

Les rayons atomiques des sphères muffin-tin R_{MT} que nous avons utilisées sont : $R_{MT}(Mn)=2.09$, $R_{MT}(As)=1.99$. Après l'initialisation des données, nous obtenons l'énergie totale par le biais d'un calcul self consistent. Ce qui nous permet de déterminer par la suite les propriétés physiques de MnAs.

IV.3 Description de la structure cristalline :

L'Arséniure de Manganèse est un métal ferromagnétique qui se cristallise dans la structure Zinc blende et appartient au groupe d'espace $F\bar{4}3m$. Cette structure correspond au réseau cubique à face centrée. L'atome Mn situé en position (0,0,0) et l'atome As se situent en position $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Chaque atome de (As) est entouré de quatre atomes de (Mn)[2].

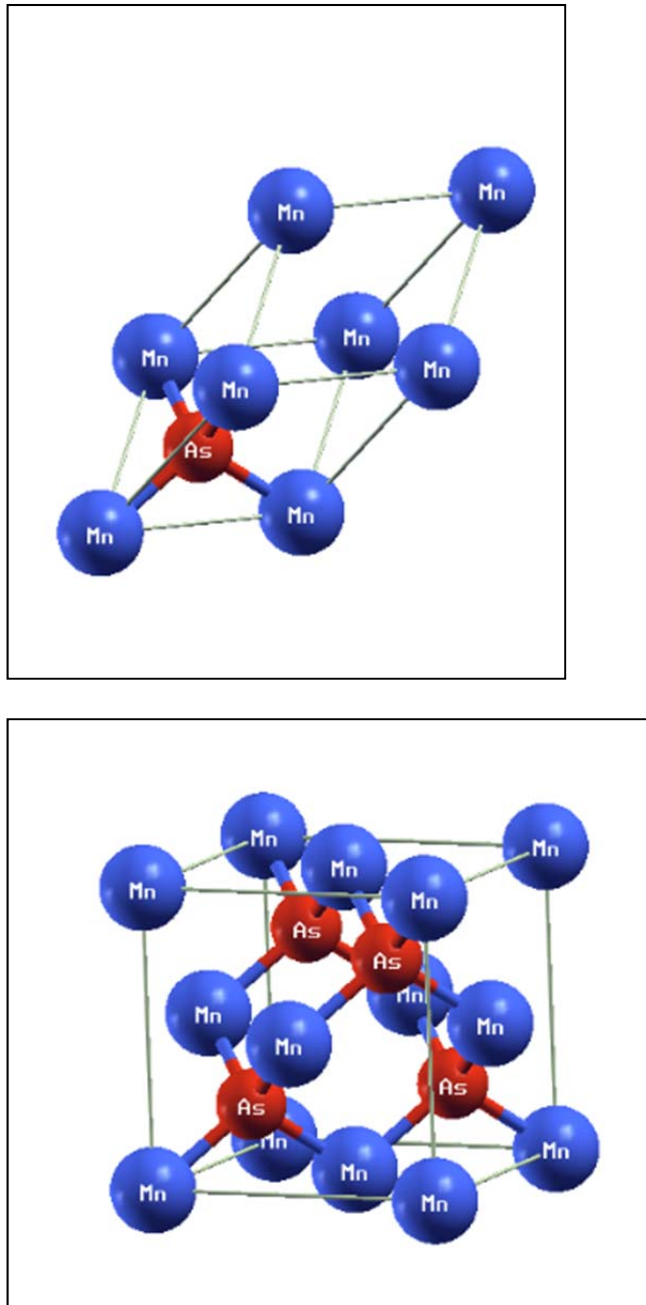


figure IV.1 :Représentation de la structure cristalline de MnAs, (a) :la maille primitive (b) : la maille conventionnel

IV.4 Propriétés structurales de MnAs :

Pour déterminer les différentes propriétés de l'état fondamental, il est impératif de procéder à l'optimisation de la structure du système étudié. Cette étape nous permet de prédire la phase la plus stable du matériau.

Une fois l'équilibre atteint, on peut accéder aux différentes propriétés (électroniques, élastiques, mécaniques, thermodynamiques et optiques) par la suite.

La procédure commune utilisée pour déterminer ces propriétés consiste à effectuer un calcul « Self consistent » de l'énergie totale pour les différentes valeurs de la constante du réseau a .

Par la suite, la détermination de ces propriétés telles que le paramètre du réseau d'équilibre théorique, le module de compression et sa dérivée sont évalués par l'extrapolation de l'énergie totale obtenue E_{tot} en fonction du volume, et pour faire une comparaison on a utilisé les équations empiriques suivantes[3] :

❖ Equation de Murnaghan : qui est donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = K_0 V_0 \left[\frac{1}{K'_0 (K'_0 - 1)} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1 - K'_0} + \frac{1}{K'_0} \frac{V}{V_0} - \frac{1}{K'_0 - 1} \right] \quad (\text{IV.1})$$

Où $E(V)$ représente l'énergie de l'état fondamental avec un volume de cellule V et V_0 est le volume de la cellule unité à une pression nulle. Le volume V_0 et l'énergie E_0 sont donnés par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$ et le module de compressibilité B_0 est déterminé par la courbure à V_0 .

La mesure du module de compression nous permet de connaître la rigidité du cristal, c'est-à-dire l'énergie requise pour produire une déformation du cristal ; plus ce que module est grand, plus ce cristal est rigide. Le module de compression B est déterminé par :

$$B = V \frac{\delta^2 E}{\delta^2 V^2}$$

❖ Equation de Birch Murnaghan :

Cette équation porte le nom d'Albert Francis Bircher et de Francis Dominici Murnaghan. Le premier a proposé cette équation dans une publication en 1947, en se basant sur les travaux du second Bircher-Murnaghan est basée sur l'hypothèse que l'énergie de déformation d'un solide soumis à la compression peut être exprimée comme une série de Taylor. Il y a un certain nombre de définitions différentes, chacun conduisant à une relation différente entre P et V . Le Bircher-Monaghan Eos(Beos) est le plus largement utilisé par les minéralogistes Eos.

On utilise couramment l'équation au troisième ordre qui s'écrit [4]:

$$E(V)=E_0 + \frac{9V_0K_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 K'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (\text{IV.2})$$

❖ L'équation d'état de Vinet-Rose :

L'équation d'état de Vinet, c'est une des nombreuses équations d'état qui décrit la relation entre le volume d'un corps et la pression à laquelle il est soumis. L'équation de Vinet est parfois qualifiée comme équation d'état universelle et très souvent appelé « Universel Eos » (Vinet 1986, 1987), il convient de noter que l'Eos de Vinet n'est pas destinés à des matériaux avec des degrés de liberté importants.

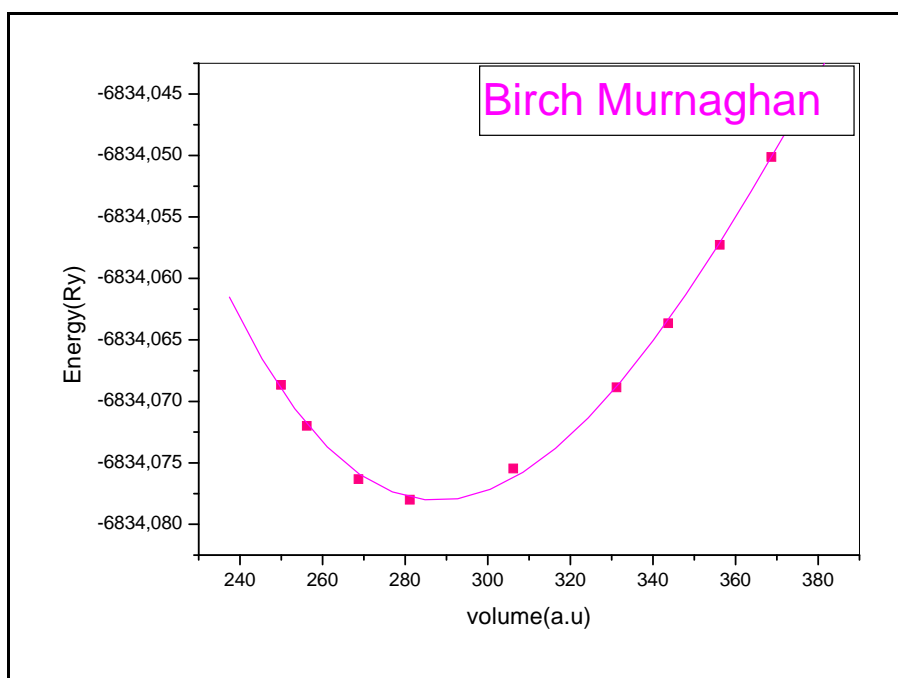
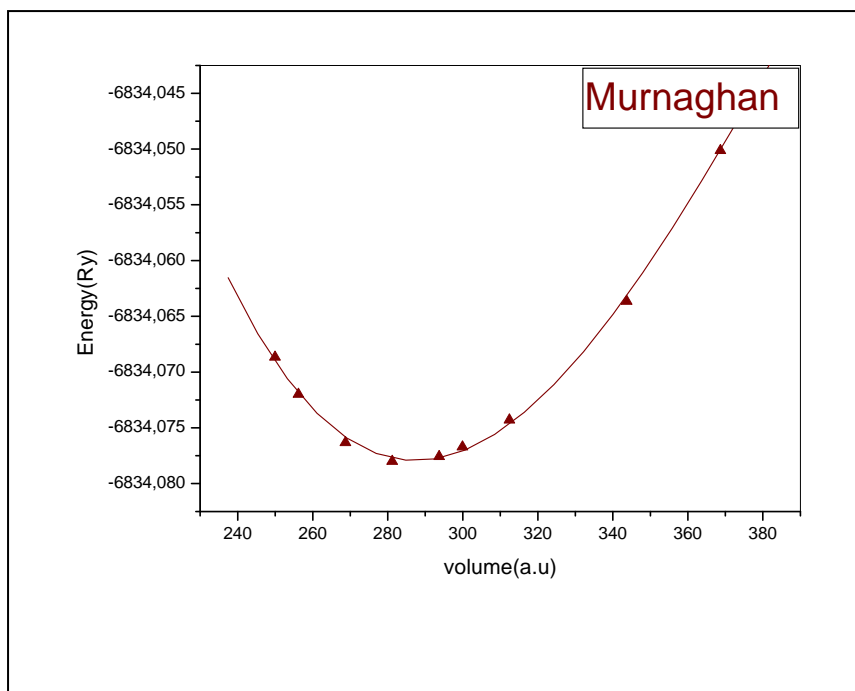
L'énergie interne, E(V), est obtenu par intégration de la pression :

$$E(V)=E_0 + \frac{-4V_0K_0}{B'_0-1} \left[1 - \frac{3}{2}(K'_0-1) \left[1 - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{1/3} \right]^1 * \exp \left[1 - \frac{3}{2}(K'_0-1) \left[1 - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{1/3} \right]^1 \right] \right] + E_c \quad (\text{IV.3})$$

L'optimisation structurale dans la structure MnAs est simple car on a que le paramètre du réseau a . Elle s'effectue, en faisant varier l'énergie totale en fonction du volume V. Les résultats obtenus sont comparé à d'autres études théoriques et expérimentales et elles sont représentées sur les figures suivantes :

Résultats	Notre calculs			Autres calculs
	Murnaghan	Birch Murnaghan	Vinet Rose	Murnaghan
V_0	286.5453	286.7251	286.7130	286.7050
B(GPa)	47.2995	47.6408	47.2099	47.6005
B'	2.7897	2.5524	2.5524	2.7064
E_0	-6834.077945	-6834.077958	-6834.077932	-6834.077940
$a(\text{Å})$	5.5380	5.5391	5.5391	5.5382

Tableau IV.1 : Les valeurs calculées de paramètre de maille des différents équations et comparé avec d'autre résultats.



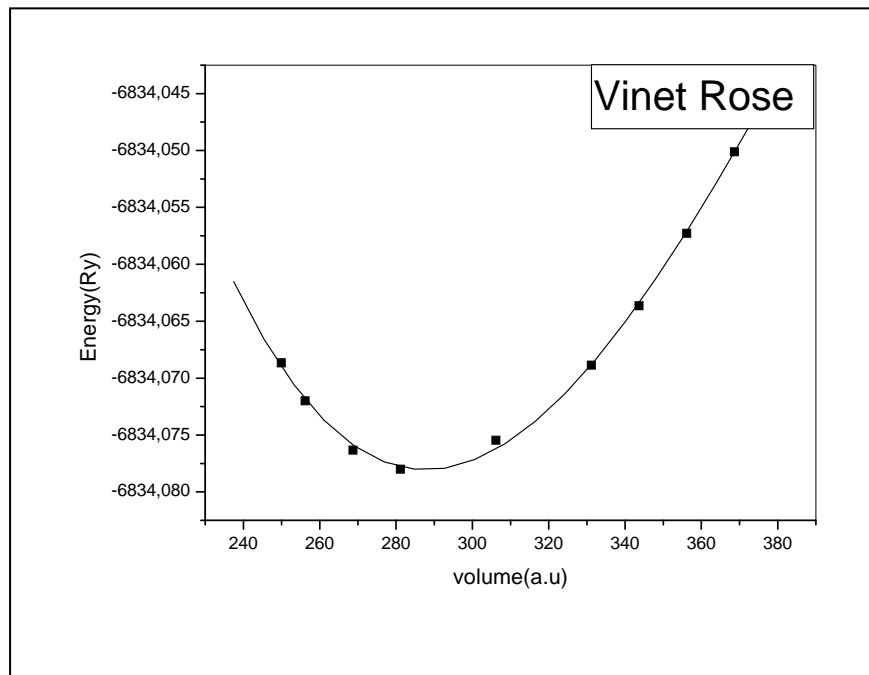


Figure IV .2 : Evolution de l'énergie totale de la structure MnAs en fonction du volume V

Les résultats obtenus indiquent que le paramètre de maille correspondant à l'énergie minimale du système est de 5.54 Å. La figure précédente présente les résultats des valeurs de paramètre de maille ainsi que les valeurs du module de compressibilité et sa dérivée comparées aux valeurs expérimentales, et théoriques, utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Par comparaison avec les résultats expérimentaux, nous notons que notre calcul surestime légèrement les constantes de réseau par rapport à la valeur expérimentale et reste en bon accord avec les résultats théoriques.

IV.5 Propriétés magnétiques de MnAs :

Dans la Figure suivante nous montrons le comportement du moment magnétique de la cellule en fonction du paramètre de maille. On peut voir que le moment magnétique pour MnAs est $4\mu_B$ respectivement aux paramètres du réseau d'équilibre $a_0 = 5,538$ Å (GGA) pour une valeur de moment magnétique $\mu_B = 3.68$. Il est remarquable que l'aimantation subisse de grands changements induits par de petits changements dans les paramètres du réseau. Il est prédit que les expansions (compressions) ont tendance à tourner les matériaux plus ferromagnétiques (paramagnétiques). Nous notons que le couplage magnétique entre l'atome Mn et l'atome As est toujours

antiferromagnétique. On peut voir sur la Figure (IV.2) que les moments magnétiques augmentent au fur et à mesure que les paramètres du réseau augmentent et tendent à saturer à la valeur $4\mu_B$. La saturation de l'aimantation à la valeur $4\mu_B$. Peut être compris sur la base d'un modèle de transfert de charge de Mn aux coquilles 4p (As) des voisins. Ce transfert de charge n'est pas complet en raison de la forte interaction provenant de l'hybridation p-d. Comme la cellule unité est élargie cette hybridation est réduite et l'atome de Mn tend à une configuration avec quatre électrons de valence qui, suivant la règle de Hund, atteint un moment magnétique de $4\mu_B$ d'autre part les paramètres du réseau augmentent au fur et au mesure la polarisation de spin tourne pour être efficace et cela se reflète dans les structures de bande électroniques et la densité d'état.

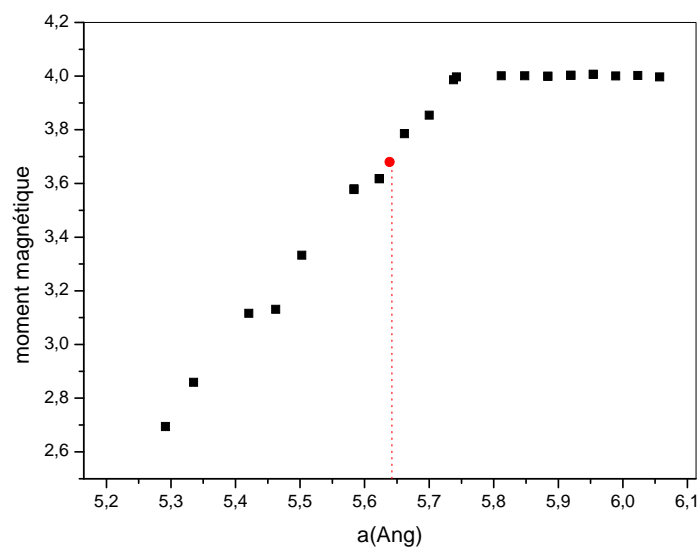


Figure IV.3 : Magnétisation par unité de cellules du composé MnAs dans l'approche TB-mBJ.

IV.6 Propriétés électroniques du composé MnAs :

IV.6.1 Structure de bandes électroniques :

Les structures de bandes du composé étudié ont été calculées avec les paramètres de maille théoriques. Les figures suivantes représentent les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la structure zinc blende. Les structures sont obtenues par la résolution des équations de Kohn-Sham (avec le formalisme du GGA) au moyen de la méthode FP-LAPW pour MnAs.

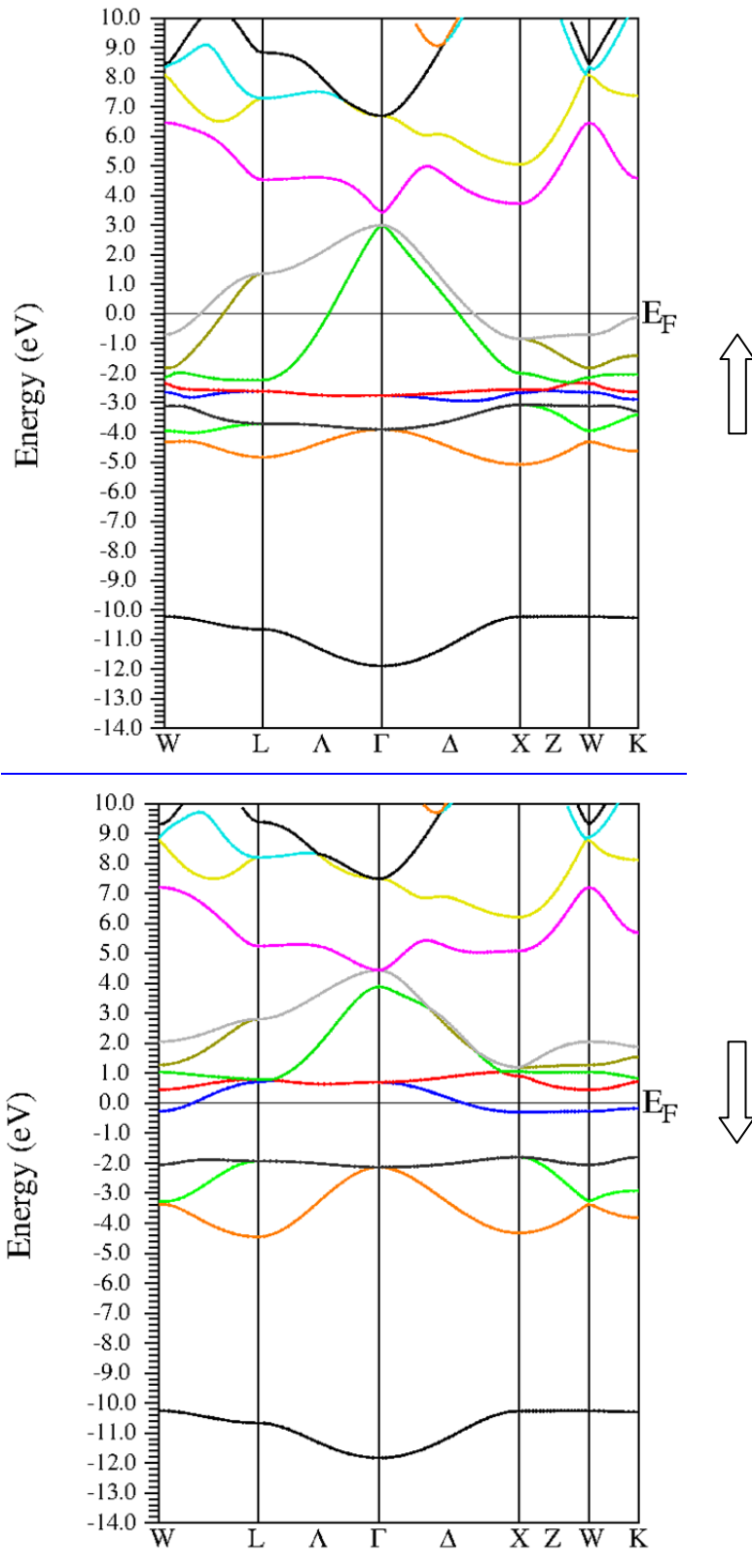


Figure IV.4 : Structures de bandes électroniques (majorité spin et minorité spin) calculées avec la méthode FP-LAPW avec approximation TB-mBJ. L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence

IV.6.2 Densités d'états électroniques (total et partiels) :

Pour bien comprendre la structure de bande, nous avons déterminé la densité d'états totale (DOST) et partielle(DOSP), représentant les états électroniques possédant une énergie donnée dans la structure de la bande du matériau MnAs. Les résultats obtenus des densités s d'états totales sont illustrées sur les figures (IV.5).Le niveau de Fermi étant pris comme origine des énergies.

Les figures illustrent les structures de bande de la densité d'état pour le composé MnAs au niveau du paramètre de réseau d'équilibre et calculé dans l'approche mBJ-GGA. La structure de bande présente le niveau provenant des états atomiques Γ_1 (As-4s) ; Γ_{15p} (As-4p) ; Γ_{12} (Mn-3d) et Γ_{15d} (Mn-3d). Les systèmes de spin minoritaire et majoritaire ont des structures de bandes différentes. Pour le système (spin minoritaire) la bande inférieure Γ_{15p} est d'origine (As-4p) et les bandes Γ_{12} et Γ_{15d} sont vides. Pour le système (spin majoritaire) la faible bande Γ_{15d} est d'origine (Mn-3d). La bande Γ_{12} est occupée et la bande Γ_{15p} est moitié remplie. Les calculs détaillés montrent que : lorsque les mailles unitaires évoluent des géométries compressées aux géométries étendues, les structures de bande calculées changent différemment en fonction de la polarisation de spin. Les calculs GGA donnent également des résultats qualitatifs similaires. Tant que le paramètre de réseau varie de $a = 4,80\text{\AA}$ à 5.90\AA , le système à rotation majoritaire garde un caractère métallique avec le niveau de Fermi se trouvant successivement plus haut à travers la bande 15p. Pendant ce temps, le système (minorité-spin) évolue d'un caractère métallique dans lequel le niveau de Fermi se trouve dans le milieu de la bande Γ_{12} vers un caractère isolant dans lequel le niveau de Fermi se situe dans l'écart entre les bandes 15p et la bande Γ_{12} .

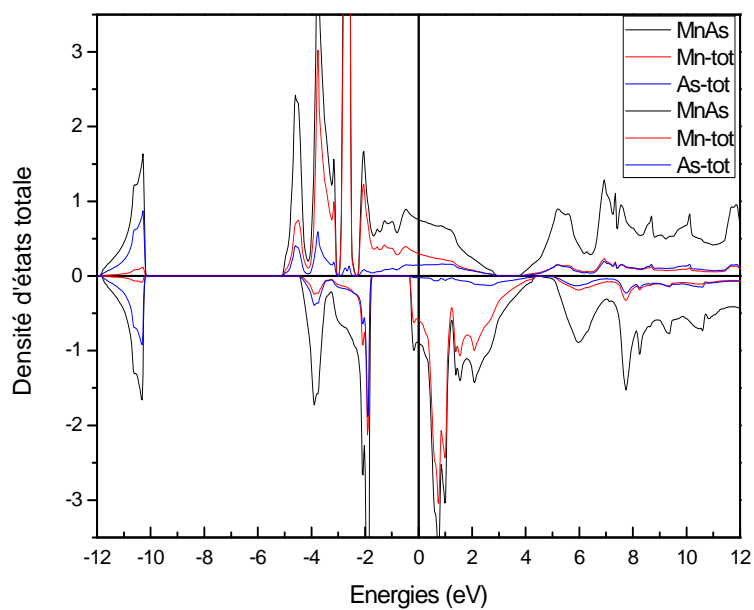
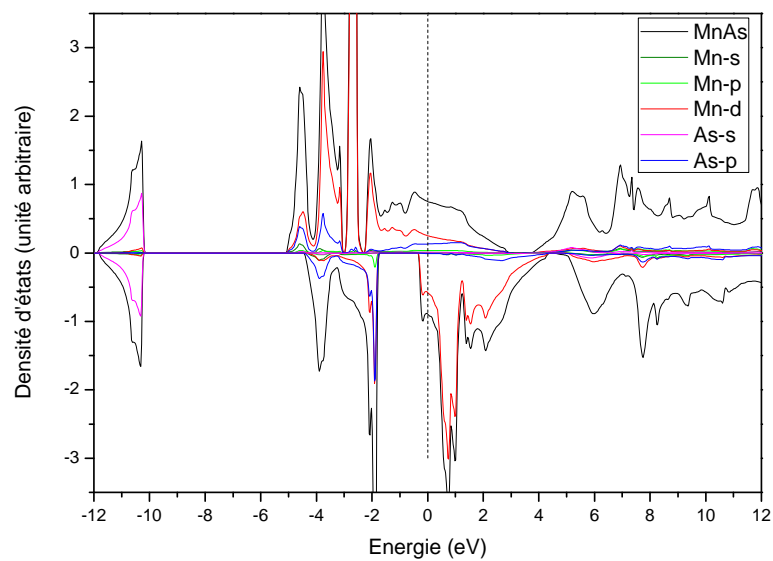


Figure IV.5 : Densités d'états totale et partielles du composé MnAs.

Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons montré les résultats de nos calculs ab-initio du composé MnAs, ainsi que ses propriétés structurales, magnétiques et électroniques (la bande d'énergie, la densité d'état du matériau MnAs).

Nous avons comparé également nos résultats calculés dans la phase Zinc-blende avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques calculés avec la même méthode (ab-initio) et dans la même approximation.

Références :

[1],[2],[3],[4] :wikipedia.

Brazilian Journal of Physics, vol. 34, no. 2B, June, 2004

Conclusion générale

Conclusion générale :

Nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé MnAs. Nous avons utilisé la méthode ab initio (FP-LAPW) basée sur la théorie DFT, implémentée dans le code Wien2k. Les calculs de type ab initio peuvent compléter, voire même se substituer aux données expérimentales. Les calculs théoriques sont en mesure d'apporter un appui à l'expérience en confirmant des hypothèses ou en apportant une interprétation fondamentale à un phénomène concret.

Dans la première partie de ce mémoire on a cité les différentes propriétés physiques de MnAs (propriétés structurales, électroniques et magnétiques).

Nous avons réalisé une série de calculs ab initio pour déterminer diverses propriétés de MnAs. Les paramètres de maille, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée par rapport à la pression ont montré une bonne concordance avec les données expérimentales.

Nous avons étudié l'évolution du moment magnétique total du MnAs sous effet de la pression. Nous avons constaté que le matériau atteint sa valeur maximale de $4 \mu_B$.

La structure de bandes calculée pour ce composé est basée sur la polarisation du spin. Elle confirme sa nature semi-métallique, montrant ainsi son utilité dans le domaine de spintronique. Nous avons aussi représenté leurs structures de bandes et nous avons contribué à l'amélioration de la valeur du gap en utilisant l'approximation TB-mBJ sur la base de l'approximation GGA. Les densités d'états totales et partielles sont déterminées et montre l'origine du caractère semi-métallique du composé. En outre, elles montrent la forte contribution de l'état 3d de Mn au niveau de Fermi. Ce travail représente une petite contribution de notre part. Comme perspective, puisque ce composé binaire représente un bon support pour les composés plus complexes il serait intéressant de faire une étude systématique du mécanisme de la transition de phase sous effet de la température et sa relation avec les liaisons atomiques.

Résumé :

Ce travail a pour le but l'étude des propriétés structurales et électroniques et magnétiques du composé MnAs, comme un matériau magnétocalorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel totale (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

L'énergie échange-corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA) et nous avons pris en considération le mBJ afin d'améliorer les résultats obtenus.

Mots clefs : structure de bande électronique, phase ferromagnétique, DFT, , GGA, FP-LAPW, MnAs, TB-mBJ.

Abstract :

This work aims to study the electronic, structural and magnetic properties of MnAs as magnetocaloric material, using the Full-potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW) based on DFT .

In order to describe the exchange-correlation energy we used the GGA approximations. The mBJ potential is used in order to improve the results obtained.

Key words: electronic band structure, ferromagnetic phase, DFT, GGA, , FP-LAPW, MnAs, TB-mBJ.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة الخصائص الإلكترونية والهيكلية والمغناطيسية للمركب MnAs مثل مادة magnetocalorique ، وذلك باستخدام الموجات المستوية المعززة ذات الإمكانية الكاملة (FP-LAPW) على أساس DFT.

من أجل وصف طاقة الارتباط التبادلي استخدمنا تقريب GGA. و أخذنا في الاعتبار mBJ من أجل تحسين النتائج التي تم الحصول عليها.

الكلمات المفتاحية: البنية الإلكترونية ، البنية المغناطيسية DFT ,GGA,,FP-LAPW ,Mn

As,TB-mBJ :