



Département de PHYSIQUE

Mémoire de Master

Spécialité : Physique des matériaux et des nano-composites

Thème

**Propriétés structurales, électroniques et magnétiques de
L'oxyde et du nitrure de manganèse**

Présentée par

**Melle Hammou Lydia
Melle Abidi Louiza**

Soutenu le: 30/06/2016

Devant le Jury composé de:

KASRI Yazid	UAMB	MCA	Président
ZENIA Hand	UAMB	MCB	Examineur
BOUFALA Khaled	UAMB	MCB	Examineur
HOUARI Abdeslam	UAMB	Professeur	Rapporteur

Remerciements

Nous remercions Dieu pour nous avoir donné le courage et la volonté de réaliser ce travail.

Notre gratitude va à notre promoteur, monsieur Houari Abdeslam, professeur à l'université A/Mira de Bejaia faculté des sciences exacte, pour sa disponibilité et ses recommandations tout le long de notre travail.

Nous remercions également Kasri Yazid pour avoir accepté de présider le Jury de ce mémoire.

Nos remerciements s'adressent à monsieur Zenia Hand et monsieur Boufala Khaled de nous avoir fait l'honneur de faire partie du jury

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Mes parents et à ma grand-mère, car tout leur revient. Au-delà des paroles, je leur exprime ma plus grande gratitude et remerciement.

✚ *A mes sœurs, tantes et oncles, sans exception, qui ont été toujours à mes côtés jusqu'à aujourd'hui et pour toujours.*

✚ *A mes cousins et cousines et à toute la famille ABIDI.*

✚ *A ma binôme Hammou Lydia.*

✚ *A ma copine Imen.*

✚ *A mes meilleurs (es) amis (es) tout simplement que j'ai tant aimé*

✚ *A toute la promotion de physique 2016.*

✚ *A tous ceux qui ont souhaité de près ou de loin la réussite de ce travail.*

Abidi Louiza

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Mes parents que dieu les garde et les protège

Mes petites sœurs Lina et Ines, qui ont fait preuve de patience tout au long du travail

Mes grands-parents, qu'ils soient avec nous ou dans nos mémoires

Mes oncles et tantes, mes cousins et cousines, et tous les membres de ma famille

Mes amis, Et aux membres du royaume des KH

Ma binôme Abidi Louiza

A tous ceux qui ont souhaité de près ou de loin la réussite de ce travail.

Hammou Lydia

Table des matières

I

0.1	Introduction générale	7
1	Propriétés magnétiques du MnO et MnN	9
1.1	Introduction	9
1.2	Propriétés magnétiques de l'oxyde de manganèse MnO	9
1.3	Propriétés magnétiques du nitrure de manganèse MnN	13
1.4	Bibliographie	17
2	Calcul <i>ab initio</i> et DFT	20
2.1	Equation de Schrödinger	20
2.2	Approximations fondamentales	22
2.2.1	Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)	22
2.2.2	Approximation de Hartree	23
2.3	Théorie de Hartree Fock	24
2.4	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	25
2.4.1	Approximation de Thomas-Fermi	26
2.4.2	Premier théorème	26
2.4.3	Deuxième théorème	27
2.4.4	Equations de Kohn et Sham	27
2.4.5	Approximation de la densité locale (LDA)	29
2.4.6	Approximation de gradient généralisé(GGA)	30
2.4.7	Les fonctionnels hybrides	31
2.5	Méthode PAW	32
2.6	Bibliographie	34

II

3	Résultats et discussion	38
3.1	Etude du MnO	38
3.1.1	Calculs numériques sur le MnO	38
3.1.1.1	Energies totales	39
3.1.1.2	Paramètre de maille	39
3.1.1.3	Densité d'états électroniques	40
	• Cas antiferromagnétique	40
	• Cas ferromagnétique	42
3.1.2	Conclusion sur le MnO	43
3.2	Etude du MnN	43
3.2.1	Approximation GGA	44
3.2.1.1	Energies totales	44
3.2.1.2	Paramètre de maille	45
3.2.1.3	Densité d'états électroniques	47
	• Cas antiferromagnétique	47
	• Cas ferromagnétique	49
3.2.2	Fonctionnelles hybrides	51
3.2.2.1	Energies totales	51
3.2.2.2	Paramètres de mailles	51
3.2.2.3	Densité d'états électroniques	53
	• Cas antiferromagnétique	54
	• Cas ferromagnétique	55
3.2.3	Conclusion sur le MnN	57
3.3	Bibliographie	58
	Conclusion générale	60

Première partie

0.1 Introduction Générale

Du point de vue historique, le magnétisme a suscité l'intérêt des hommes depuis l'antiquité. En effet, il a été découvert pour la première fois par les grecs sous le nom de « magnesia » nom d'une pierre qui a le pouvoir d'attirer des objets métalliques. Cependant, les conditions de la découverte du magnétisme restent à ce jour indéterminées. On attribue la première véritable découverte de l'aimantation au philosophe grec Platon (427 av. J.-C.-347 av. J.-C.). Il faudra attendre jusqu'au 17^e siècle pour que le physicien René Descartes établisse la première théorie physique sur le magnétisme.

Aujourd'hui, il est admis que le magnétisme est la branche de la physique qui étudie les propriétés magnétiques dues aux moments magnétiques des particules qui constituent la matière. Toute la matière est formée d'atomes composés de noyaux autour desquelles gravitent des électrons. Le comportement de ces atomes sous l'effet d'un champ magnétique appliqué est traduit par un mouvement supplémentaire des électrons, ce dernier crée un moment magnétique induit. Selon l'observation, les phénomènes magnétiques sont nombreux, nous en citons quelques-uns :

Caractère paramagnétique : un matériau paramagnétique est un solide qui ne possède pas d'aimantation spontanée mais qui, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, acquiert une aimantation dirigée dans le même sens que celui du champ d'excitation.

Caractère diamagnétique : un matériau diamagnétique est un solide qui, soumis à un champ magnétique, prend une aimantation proportionnelle au champ mais plus faible et dirigée en sens inverse.

Ordre ferromagnétique : un matériau ferromagnétique est un solide qui sous l'effet d'un champ magnétique externe possède une aimantation dirigée dans le même sens que ce champ et garde une aimantation spontanée à l'annulation de celui-ci.

Ordre antiferromagnétique : un matériau antiferromagnétique est un solide qui est caractérisé par un arrangement antiparallèle des moments magnétique de manière à générer une aimantation totale nulle.

Ordre ferrimagnétique : un matériau ferrimagnétique est un solide qui est caractérisé par un arrangement antiparallèle des moments magnétiques, ces derniers vont manifester différentes amplitudes de manière à générer une aimantation totale non nulle.

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'étude des monoxydes et mono nitride des métaux de transition, qui sont des matériaux intéressants en raison de la grande diversité de leurs propriétés physiques. Notre objectif est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du monoxyde de manganèse MnO dans la structure cubique à faces centrées de type rocksalt (CFC-RS), et du mono nitride de manganèse MnN. Ce dernier a été considéré dans quatre différentes structures, à savoir cubique à faces centrées de type rocksalt (CFC-RS), cubique à faces centrées de type zincblende (CFC-ZB), tétragonale à faces centrées de type rocksalt (TFC-RS) et enfin tétragonale à faces centrées de type zincblende (CFC-ZB). Notre étude théorique a été conduite suivant une approche *ab initio*, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec l'approximation GGA (LDA) et avec des fonctionnelles hybrides. Cela en utilisant la méthode du projecteur de l'onde augmentée (PAW).

Après cette introduction, le mémoire s'organise autour de quatre chapitres. Le premier chapitre porte sur une recherche bibliographique détaillée, où nous avons fait l'état de l'art des matériaux utilisés (MnO et MnN), et décrit leurs propriétés physiques générales. Le deuxième chapitre, décrit le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail, nous présenterons brièvement une idée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et des différentes approximations utilisées, ainsi que la méthode de calcul (PAW). Le troisième chapitre est consacré à la description, l'interprétation et la discussion des résultats obtenus au cours du travail. On y exposera les résultats de l'étude des propriétés électroniques, structurales et magnétiques des composés (MnO et MnN) respectivement ; dans les états ferromagnétique et antiferromagnétique. Plus exactement nous analysons les courbes des densités d'états et celles de la variation de l'énergie totale en fonction du volume.

Le manuscrit se termine enfin par un quatrième chapitre qui fera l'objet d'une conclusion générale.

Chapitre 1

Propriétés magnétiques du MnO et MnN

1.1/ Introduction

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

1.2/ Propriétés magnétiques de l'oxyde de manganèse MnO

L'oxyde de manganèse(MnO) appartient à la famille des composés de métaux de transition 3d [1]. Il se cristallise dans une structure cubique à face centrée (CFC) de type rocksalt (NaCl). Dans la maille cubique les atomes de manganèse se positionnent suivant $(0\ 0\ 0)$, $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$, $(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2})$, $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$ et les atomes d'oxygène suivant $(\frac{1}{2}\ 0\ 0)$, $(0\ \frac{1}{2}\ 0)$, $(0\ 0\ \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$; avec un paramètre de maille expérimentale de « a » = 4.445Å [20]. La figure (1) représente la maille cubique de l'oxyde de manganèse.

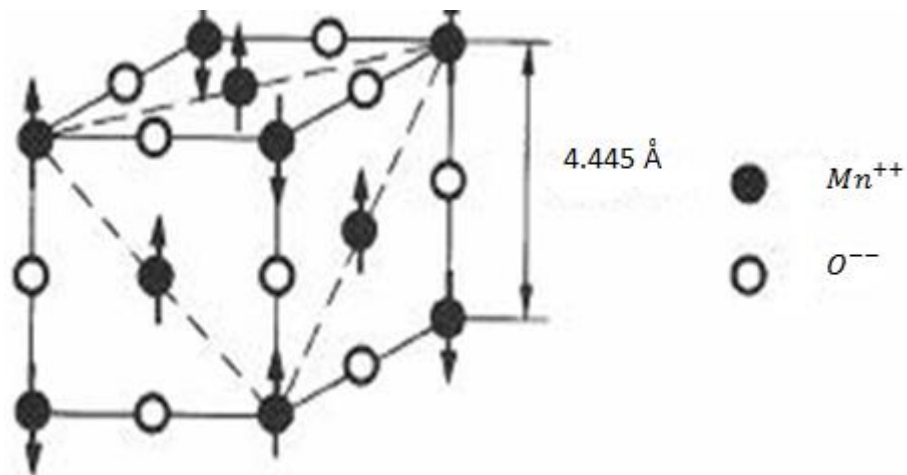
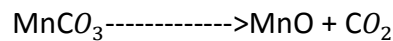


Figure 1.1 - Structure cristalline de MnO

Le moment magnétique totale de spin du MnO est de $4.58 \mu_B$ [4,5,14]. L'oxyde de manganèse est insoluble dans l'eau et se dissout dans des acides, il peut être produit par différentes réaction, on donne comme exemple :



Le MnO se trouve sous forme minérale appelé manganosite ($Mn^{2+}O$), et peut se présenter sous forme de cristaux ou de poudre verte inodorante.

En 1951, Shull *et al* [10] ont mis en évidence le caractère antiferromagnétique du MnO en poudre avec une température de Néel de 120K [13,12,11] en utilisant la méthode de diffraction des neutrons [10,13].

Les moments des atomes de Mn qui sont alignés dans la direction (111), forment des plans antiparallèles et ferromagnétiques qui s'empilent le long de cet axe. Le caractère antiferromagnétique est dû à l'inversement des moments magnétiques de deux plans consécutifs [10,13].

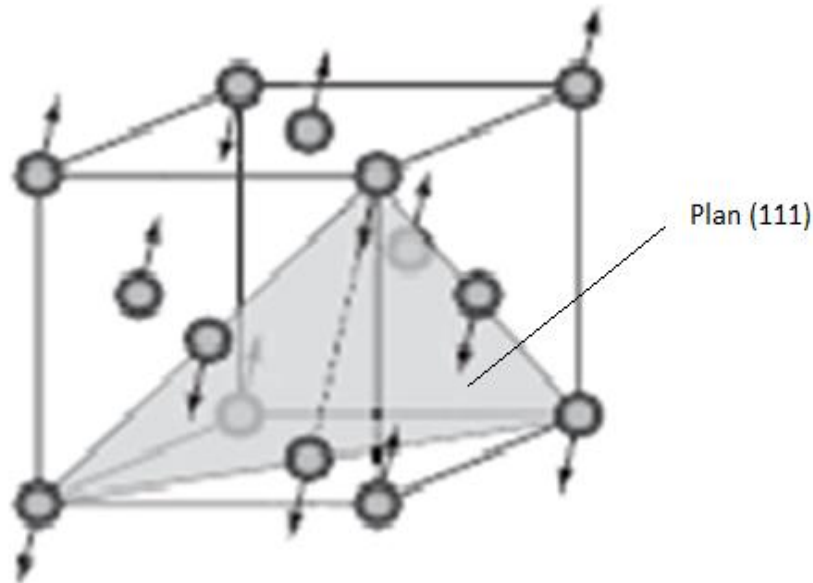


Figure1.2 - Représentation de la base antiferromagnétique du sous réseau Mn du MnO et du plan (111) ferromagnétique [1]

Du point de vue de la théorie (DFT dans les deux approximations LDA et GGA), et au-dessus de leur température de Néel T_N (état paramagnétique) ces composés ont la structure de type CFC-rocksalt. au-dessous de T_N (état antiferromagnétique) le cristal subit une légère distorsion rhomboédrique, qui prend la forme d'une compression le long de la direction [111], en prenant des angles de cubes à $90,62^\circ$ au lieu de 90° [6,7], avec Mn-up et Mn-down en des sites distincts [22]. La distorsion est accompagnée d'un ordre magnétique, où le moment magnétique des ions de Mn d'un même plan (111) sont parallèles entre eux, et d'un caractère antiparallèle des deux plans (111) successifs [15,22].

Oguchi *et al* [8,9], ont montré que la structure électronique est très sensible à l'ordre magnétique et que l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) peut prédire que le MnO est un isolant, mais seulement lorsque l'ordre magnétique est antiferromagnétique selon la direction (111) [6,8,9,22].

Le tableau (1) ci-dessous résume les différents résultats trouvés dans la littérature pour le MnO.

Paramètre de maille expérimental (Å)	4.45 [23,24]
	4.445 [20]
Moment magnétique de spin $m_S (\mu_B)$	(Expérimental) 4.58 [4,5,14,18]
	(Expérimental) 4.79 [12,19]
	(LDA+U) 4.79 [16,18]
	(Fonctionnelle Hybride) 4.46 [17,18]
	(LDA) 4.47 ± 0.05 [23]
Energie du Gap (eV)	(LDA) 1.00 [20]
	(LDA+U) 2.02 [20]
	(Expérimental) 3.6-3.8 [20,22]
	(LDA) 0.95 ± 0.2 [23]

Tableau 1.1 - Différentes propriétés du monoxyde de manganèse.

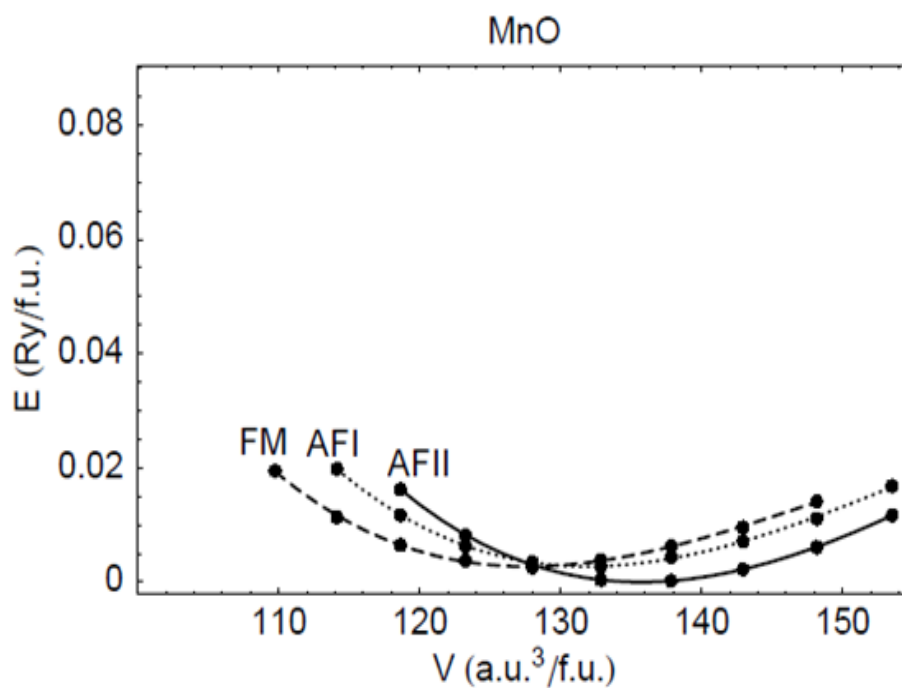


Figure 1.3 - Variation de l'énergie en fonction du volume obtenue à l'aide de la LAPW-LDA [22].

FM : ferromagnétique

AF I : antiferromagnétique suivant [100]

AF II : antiferromagnétique suivant [111]

D'après la courbe de la figure (1.3) la variation de l'énergie en fonction du volume nous remarquons qu'à l'expansion du volume, on passe d'un ordre ferromagnétique à un ordre antiferromagnétique suivant la direction [111].

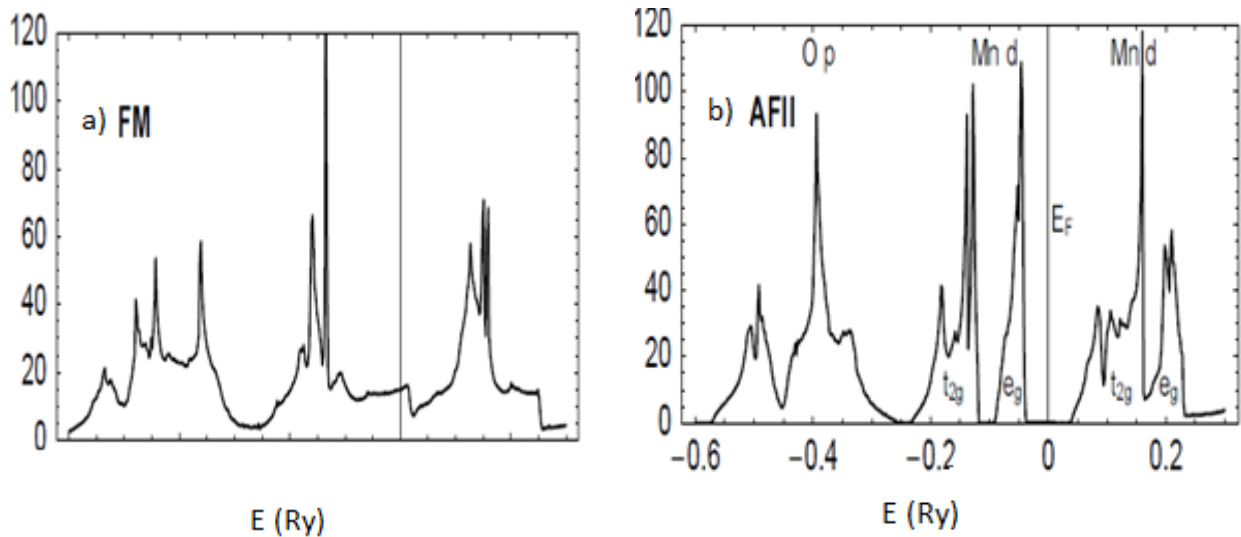


Figure 1.4 - Densité états du MnO a) ferromagnétique et b) antiferromagnétique obtenue à l'aide LAPW-LDA [22]

Sur la figure (1.4) et pour le cas FM il n'y a pas de gap au niveau de Fermi donc c'est un métal, par contre dans l'ordre AF II, l'existence d'un gap est remarquée c'est donc un isolant.

1.3/ Propriétés magnétiques du mononitride de manganèse MnN

Les empilements ferromagnétiques et antiferromagnétiques dépendent du rapport de la composition du système Mn-N qui affecte la phase, on cite les phases MnN , Mn_2N , Mn_3N_2 et Mn_4N_3 [25,26,27,34]. Les composés MnN , Mn_2N et Mn_3N_2 sont tous antiferromagnétiques aux températures de Néel de 650K, 925K et 301K respectivement [27,29,34]. La phase Mn_4N_3 quant à elle est ferrimagnétique avec une température de Néel de 738K [28,34].

Le mononitride de manganèse (MnN) présente des caractéristiques uniques parmi les nitrures des métaux de transition 3d. Il se cristallise dans une structure cristalline tétragonale à face centrées notée TFC-rocksalt équivalente à la structure CFC-rocksalt distordue. Nous précisons que la majorité des travaux effectués et rapportés sur ce composé n'ont été effectués que récemment et sur des films minces [36].

Sur la figure 3 est représentée la structure cristalline du MnN .

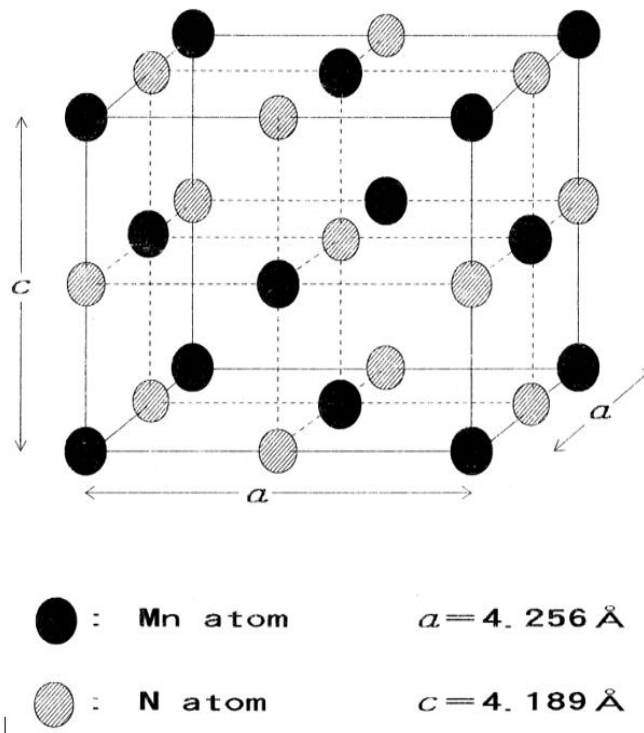


Figure 1.5 - Structure cristalline de MnN [27,29,33]

Avec :

$$\left. \begin{array}{l} a = 4.256 \text{ \AA} \\ c = 4.189 \text{ \AA} \end{array} \right\} \text{ Valeurs expérimentales [27,29,33]}$$

Le MnN a suscité beaucoup d'efforts de la part de la communauté scientifique et la théorie se trouve en désaccord avec l'expérience. En effet, l'expérience a mis en évidence le caractère antiferromagnétique du MnN avec une structure TFC-rocksalt [27,37]. Quant à la théorie, avec différentes méthodes basées sur la DFT [38], elle prédit une structure CFC-zincblende paramagnétique ou CFC-rocksalt ferromagnétique [39,40]. Par ailleurs, les calculs effectués dans différentes recherches sur la structure TFC-rocksalt ont confirmé le caractère antiferromagnétique observé expérimentalement [41,42].

On trouve des travaux qui mettent en évidence la structure et les propriétés magnétiques du nitrure MnN et on remarque trois différentes structures : CFC-rocksalt, CFC-Zinc-blende et Wurtzite [35,37].

Le tableau « 2 » regroupe quelques propriétés des différentes structures :

Paramètre de maille (Å) [35,37]	CFC-rocksalt	FM	4.07 Å
	Wurtzite	AFM	4.38 Å
	CFC-Zinc-blende	AFM	4.30 Å
Moment magnétique μ_B [35,37]	CFC-rocksalt	FM	2.52 μ_B
	Wurtzite	AFM	0.01 μ_B
	CFC-Zinc-blende	AFM	0.00 μ_B
Rapport cristallin « c/a » TFC-rocksalt	(théorique)	0.982	[35,37]
	(expérimentale)	0.980, 0.984	[35,37,27]
Module de compression B (GPa)	(Théorique)	259	[35,37]

Tableau 1.2 - Différentes propriétés du mono nitrure de manganèse (MnN).

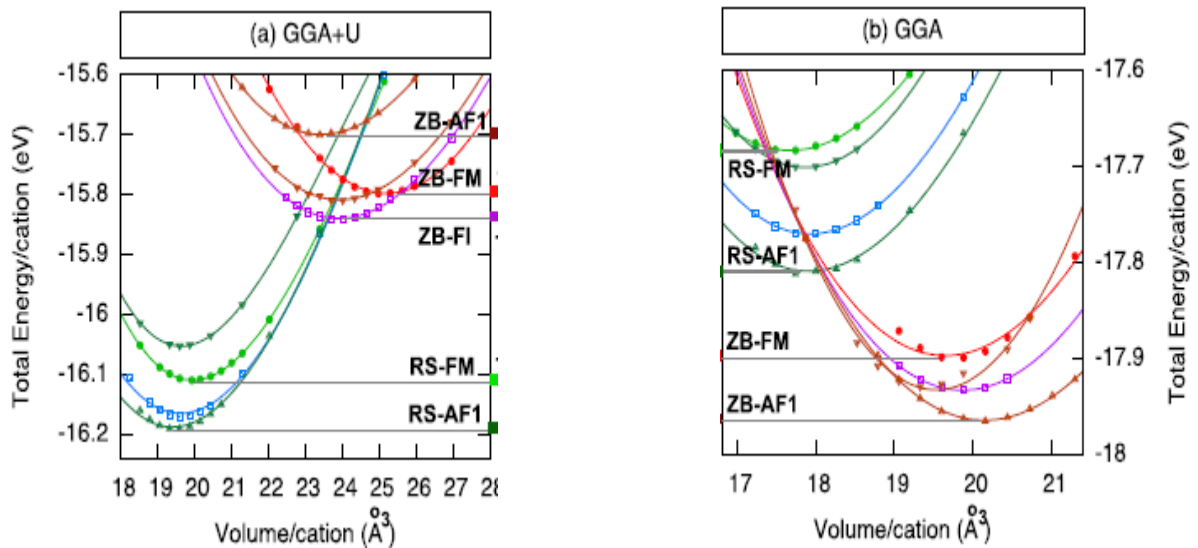


Figure 1.6 - Variation de l'énergie en fonction du volume du MnN pour les structure CFC-RS et CFC-ZB obtenue à l'aide de a) GGA+U, b) GGA [37].

FM: ferromagnétique

AF I: antiferromagnétique suivant [100]

FI : ferrimagnétique

La figure (1.6.a) nous indique que l'énergie totale de la structure CFC-ZB à l'état FM, comme à l'état AF1, est légèrement supérieure à celle de cette structure à l'état FI. Concernant la structure RS la plus faible énergie est notée à l'état AF1. A l'équilibre théorique la structure CFC-ZB est plus stable que la structure CFC-RS. Contrairement aux résultats montrés dans la figure (1.6.b) où CFC-RS est plus stable.

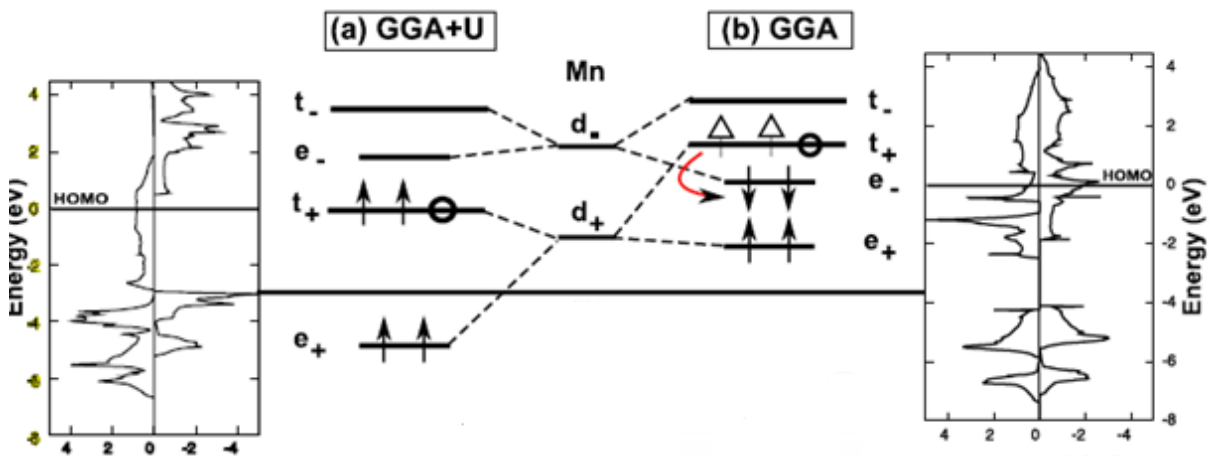


Figure 1.7 - Densité d'états du MnN ferromagnétique pour la structure ZB obtenue à l'aide
a) GGA+U, b) GGA [37]

Dans la figure (1.7.a) nous remarquons l'absence de gap pour une certaine population de spin et l'existence de gap pour une autre population, ce qui induit un caractère semi-métallique. La configuration de bas-spin apparaît dans cette figure.

Sur la figure (1.7.b) nous remarquons une absence totale de gap, ce qui donne un ordre métallique à ce matériau. La configuration de haut-spin apparaît [37].

Bibliographie :

- [1] Andrew L. Goodwin, Matthew G. Tucker, Martin T. Dove, and David A. Keen. *physical review letters*. PRL **96**, 047209 (2006)
- [2] H. Shaked, J. Faber, Jr., and R. L. Hitterman, *Phys. Rev. B* **38**, 11 901 (1988).
- [3] R. Bidaux, R. Conte, and J. A. Nasser, *J. Appl. Phys.* **50**, 1683 (1979) ; *J. Phys. (Paris)* **41**, 1317 (1980).
- [4] A. K. Cheetham and D.A. Hope, *Phys. Rev. B* **27**, 6964-6967, (1983).
- [5] C. Thassana, W. Techitdheera, *International Journal of Mathematical, Computational, Physical, Electrical and Computer Engineering* Vol : 6, No : 3, 2012.
- [6] J. E. Pask, D.J. Singh, I.I. Mazin, C.S. Hellberg, and J. Kortus, Center for Computational Materials Science, Naval Research Laboratory, Washington, DC 20375 (2008).
- [7] D. Seino, *Phys. Rev. B* **38**, 11901 (1988).
- [8] T. Oguchi, K. Terakura, and A.R. Williams, *Phys. Rev. B* **28**, 6443 (1983).
- [9] T. Oguchi, K. Terakura, and A.R. Williams, *J. Appl. Phys.* **55**, 2318 (1984).
- [10] C. G. Shull, W.A. Strauser, and E.O. Wollan, *J. Phys. Rev.* **83**, 333 (1951).
- [11] R. Lindsay, F.H Michelson, *Bull. Amer. phys.* **11**,108 (1966)
- [12] R. Lindsay, J.J. Banewicz, *phys. Rev.* **11**, 139 A. 1313 (1965)
- [13] D. Bloch, R. Georges, I.S. Jacobs, *Journal de Physique.* **31**, 589-595. (1970)
- [14] A. K. Cheetham and D.A. Hope, *J. Phys. Rev.* **27**, pp 6964-6967 (1983)
- [15] C. Thassana is with Department of Physis and General Science, Nahon Ratchasima Rajabhat University (NRRU), 3000 Thailand.
- [16] I. A. Nekrasov, M.A. Korotin and F. V.I. Anisimov, "cond-mat 0009107v1", 2008.
- [17] F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz and P. Novak, *J. Phys. Rev. B.* **74**, pp 155108 -155117 (2006).
- [18] C. Thassana, W. Techitdheera, *International Journal of Mathematical, Computational, Physical, Electrical and Computer Engineering* Vol : 4, No : 11, 2010.
- [19] F.P. Koffyber and F.A. Benko, *J Appl. Phys.* **53**, 1173(1982).
- [20] D. Kasinathan, J. Kunes, W. E. Pickett. Dept. Of Physics, University of California, Davis.
- [21] J. Kunes, A. V. Lukoyanov, V. I. Anisimov, R. T. Scalettar and W. E. Pickett. *Magnetic Moment Collapse-Driven Mott Transition in MnO*. October 15, 2007.

- [22] J.E. Pask, D.J. Singh, I.I. Mazin, C.S. Hellberg, and J. Kort, Center for Computational Materials Science, Naval Research Laboratory, Washington, DC 20375.
- [23] D. Kasinathan, J. Kunes, K. Koepernik, Cristian V. Diaconu Richard, L. Martin Ionut, D. Prodan Gustavo, E. Scuseria, N. Spaldin, L. Petit, T.C. Schulthess, and W. E. Pickett, Mott Transition of MnO under Pressure : Comparison of Correlated Band Theories. (2008).
- [24] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, and G. A. Sawatzky, J.Phys. Rev. B **42**, 5459 (1990).
- [25] H. Yang, H. Al-Brithen, E. Trifan, David C. Ingram, and Arthur R. Smitha, Department of Physics and Astronomy, Ohio University, Athens, Ohio 45701.
- [26] G. Kreiner and H. Jacobs, J. Alloys Compd, **183**, 345 ,1992.
- [27] K. Suzuki, T. Kaneko, H. Yoshida, Y. Obi, H. Fujimori, and H. Morita, J.
- [28] W. J. Takei, R.R. Heikes, G. Shirane : Phys. Rev. **125**, 1893 (1962).
- [29] A. Leineweber, R. Niewa, H. Jacobs, and W. Kockelmann, J. Mater. Chem. **10**, 2827 2000.
- [30] G. W. Wiener and J. A. Berger, J. Met. **7**, 360 ,1955.
- [31] M. Mekata, J. Haruna, and H. Takei, J. Phys. Soc. Jpn. **25**, 234 ,1968.
- [32] H. Yang, H. Al-Britten, E. Trifan, D. C. Ingram, and A. R. Smith, J. Appl, Phys. **91**, 1053 ,2002.
- [33] S. Granville, B. J. Ruck, F. Budde, A. Koo, J. E. Downes, and H. J. Trodahl, A. Bittar, N. Strickland, and G. V. M. Williams, W. R. L. Lambrecht, Timothy Learmonth and Kevin E. Smith, V. J. Kennedy and A. Markwitz, T. Schmitt. Physical review B **72**, 205127 (2005).
- [34] R. yang, m.b. haider, h. yang, h. al-brithen, a.r. smith. Appl. Phys. A **81**, 695–700 (2005).
- [35] A. Alsaad, M.Bani-Yassein, I.A.Qattan, A.Ahmad, S.R.Malkawi. Physica B 405(2010)1408 1414.
- [36] A. Houari. Approche ab-initio des effets magnéto volumique versus chimique dans les alliages d'insertion : les nitrures. Thèse, université de Bejaia, 2008.
- [37] J. A. Chan, J. Z. Liu, H. Raebiger, S. Lany, and A. Zunger, National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado 80401 (2008).
- [38] Walter R. L. Lambrecht, a. M. S. Miao, and P. Lukashev. Department of Physics, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio 44106-7079.
- [39] H. Shimizu et al, jour phys soc of Jap, **66**, 3147 (1997).
- [40] B. Eck ; PhD thesis (1999).
- [41] W. Lambrecht et al, Phys. Rev. B, **68**, 174411 (2003)
- [42] R. Sahu et al, Phys. Rev. B, **68**, 113101 (2000).

Chapitre 2

Calcul ab initio et DFT

2.1/ Equation de Schrödinger

De nombreuses applications physiques et mécaniques consiste à étudier les propriétés magnétiques, optiques, électroniques et structurales d'un système quantique (atome, molécule, matière condensé). Ces études peuvent être entamer à travers l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, passent nécessairement par la résolution de l'équation de Schrödinger, pour une fonction d'onde Ψ établie par le physicien Erwin Schrödinger en 1925 [1].

$$H \Psi = E \Psi \dots\dots\dots (II.1)$$

H : Hamiltonien de système.

E : Valeurs propres désignant les valeurs d'énergie totale.

ψ : Fonction propre (fonction d'onde qui décrit les propriétés du système).

Les solutions analytiques de cette équation ne peuvent être obtenues que pour des Systèmes simples comme l'atome d'hydrogène [4].

Les systèmes réels (solide cristallin...) sont plus compliqués, ils sont constitués de N noyaux de charge Z et de coordonnée d'espace $R_1, R_2, R_3 \dots R_N$, et de N_e électrons en interaction de

coordonnées d'espace $r_1, r_2, r_3 \dots r_n$. L'étude de ces systèmes est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (en unités atomiques telles que $(\hbar^2 = e^2 = m = 4\pi\epsilon_0 = 1)$) [2,3].

$$H(r_1, r_2, R_1, R_2 \dots R_n) \psi(r_1, r_2, R_1, R_2 \dots R_n) = E(r_1, r_2, R_1, R_2 \dots R_n) \psi(r_1, r_2, R_1, R_2 \dots R_n) \dots (II.2)$$

L'opérateur Hamiltonien (H) total de ce système s'écrit sous la forme suivante :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \dots (II.3)$$

Avec :

$$T_e = - \sum_i^{Ne} \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i = - \frac{1}{2} \sum_i^{Ne} \nabla_i^2 \quad \rightarrow \text{énergie cinétique de tous les électrons}$$

$$T_N = - \sum_L^{Nn} \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_L = - \frac{1}{2} \sum_L^{Nn} \nabla_L^2 \quad \rightarrow \text{énergie cinétique de tous les noyaux}$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{Ke^2}{\|r_i - r_j\|} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{\|r_i - r_j\|} \quad \rightarrow \text{somme des énergies d'interaction électrons - électrons}$$

$$V_{eN} = \sum_{i,L} \frac{-KZ_L e^2}{\|r_i - R_L\|} = \sum_{i,L} \frac{-Z_L e^2}{\|r_i - R_L\|} \quad \rightarrow \text{somme des énergies d'interaction électrons - noyaux}$$

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{L,K} \frac{KZ_L Z_K e^2}{\|R_L - R_K\|} = \frac{1}{2} \sum_{L,K} \frac{Z_L Z_K e^2}{\|R_L - R_K\|} \quad \rightarrow \text{somme des énergies d'interaction noyaux - noyaux}$$

R_L, R_K, r_j, r_i : Les positions des noyaux et des électrons respectivement

e : charge de l'électron de masse m .

Z_L, Z_K : Numéro atomique des noyaux L et K

Cette équation renferme un nombre extrêmement grand de particules (un problème de 3N variables) et par conséquent, il est impossible de résoudre cette équation de façon Exact. Il faut donc utiliser quelques approximations de simplification qui sont basées sur des réalités physique [2].

2.2/ Approximations fondamentales

2.2.1/ Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)

En 1927 M. Born et R. Oppenheimer introduisaient une idée en théorie quantique décrivant les molécules et les solides sous le nom d'approximation de Born-Oppenheimer [5].

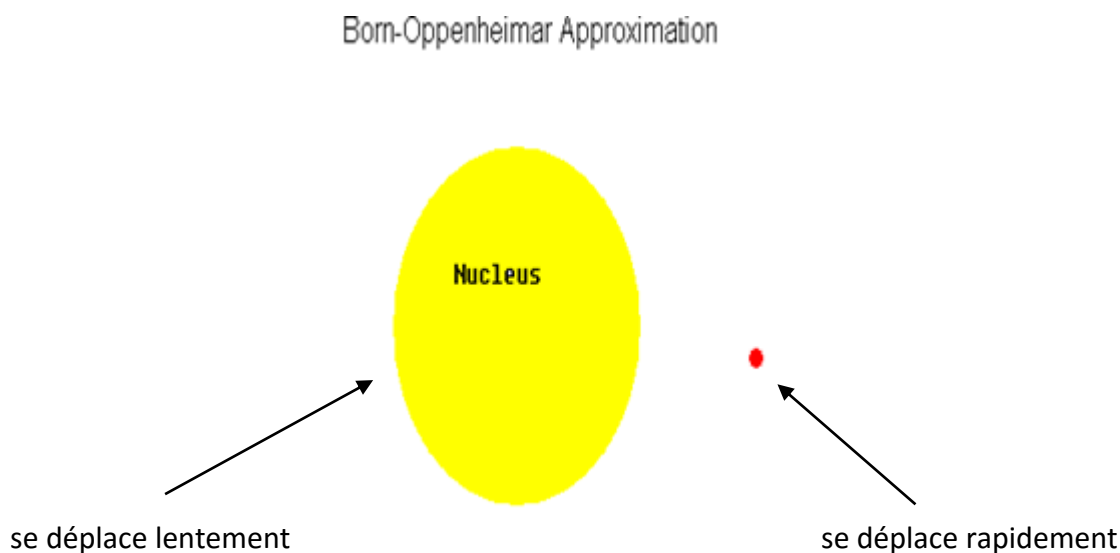


Figure 2.1 - Schéma représentant la différence de masse entre l'électron et le noyau dans l'approximation de Born-Oppenheimer [9,10]

Le principe de cette approximation est basé sur la séparation du mouvement des électrons de celui des noyaux [6,7]. Ceci repose sur le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus grande que celle des électrons ($m_{\text{noyau}} = 1830m_{\text{electron}}$) [8], il en résulte que les noyaux (lourds) se déplacent plus lentement que les électrons (légers). Leur mobilité est négligeable devant la mobilité des électrons, les variables de ces derniers vont devenir des paramètres constants dans la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans ce cadre, l'énergie cinétique des noyaux T_N est nulle, et l'énergie d'interaction $V_{N N}$ devient une constante qui va contribuer à l'origine des énergies [2].

L'équation (II.3) d'un système poly-électronique pour une configuration de noyaux fixés dans l'approche de Born Oppenheimer s'écrit sous la forme :

$$H = T_e + V_{e e} + V_{\text{ext}} \quad (\text{u.a}) \quad \dots\dots\dots (II.4)$$

$$H = \left(-\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{\|r_i - r_j\|} - \sum_{i,L} \frac{Z_L e^2}{\|r_i - R_L\|} \right) \quad (\text{u.a})$$

Avec :

V_{ext} : Le potentiel externe engendré par les N_n noyaux sur N_e électrons.

Le problème de $(N_n + N_e)$ particules en interaction est ainsi ramené à un système de N_e électrons en interaction dans un potentiel extérieur généré par les noyaux [2]. L'équation (II.2) est réécrite sous la forme suivante :

$$H(r_1, r_2, \dots, r_n) \psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = E(r_1, r_2, \dots, r_n) \psi(r_1, r_2, \dots, r_n) \quad \dots\dots\dots (II.5)$$

$$(T_e + V_{e e} + V_{\text{ext}}) \psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = E(r_1, r_2, \dots, r_n) \psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$$

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{\|r_i - r_j\|} - \sum_{i,L} \frac{Z_L e^2}{\|r_i - R_L\|} \right) \psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = E(r_1, r_2, \dots, r_n) \psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$$

Le nombre que renferme l'équation (II.5) est aussi typiquement de l'ordre du nombre d'Avogadro (6×10^{23} noyau), il est impossible de la résoudre directement. Il nous faut donc encore passer par d'autres approximations, celles-ci doivent être les plus raisonnables possible.

2.2.2/ Approximation de Hartree

La difficulté de la résolution de l'équation de Schrödinger réside dans le nombre élevé des particules mises en jeu. L'approximation proposée par Hartree en 1928 [12] consiste à réduire le problème de N électrons à celui d'un électron, en considérant que la fonction d'onde totale du système s'écrit sous la forme d'un produit direct des fonctions d'onde à une seule particule [14].

$$\Psi_{\text{elec}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(\vec{r}_i) \quad \dots\dots\dots (II.6)$$

Et l'énergie totale du système s'écrit comme la somme des énergies de tous les électrons

$$E_{\text{elec}} = \sum_{i=1}^N E_i \quad \dots\dots\dots (II.7)$$

Dans l'approximation de Hartree on considère les électrons comme étant des particules indépendantes se déplaçant dans un champ créé par les autres électrons et les noyaux.

L'équation de Schrödinger mono-électronique appelée équation de Hartree s'écrit :

$$H_i \Psi_i = E_i \Psi_i \quad \dots\dots\dots (II.8)$$

Avec :

$$\hat{H}_i = \frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m} + V_{\text{ext}}(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i)$$

Où

$\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m}$ Représente l'énergie cinétique des électrons

$V_{\text{ext}}(\vec{r}_i)$ Représente le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et les interactions électrons-noyaux.

$V_i(\vec{r}_i)$ Représente le potentiel de Hartree du $i^{\text{ème}}$ électron qui remplace toutes les interactions électron-électron et son expression est donnée par :

$$V_i(\vec{r}_i) = \int d^3\vec{r} \frac{\rho_i(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad \dots\dots\dots (II.9)$$

Avec : $\rho_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N |\Psi_j(\vec{r})|^2$

$\rho_i(\vec{r})$ est appelée densité électronique

2.3/ Théorie de Hartree-Fock

Fock a montré en 1930 [13] que les solutions de l'Hamiltonien décrit par Hartree dans l'équation (II.8) ne respectent pas le principe d'exclusion de Pauli car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à la permutation de deux particules (les électrons sont des fermions). Il faut donc que Ψ change de signe lors de la permutation des coordonnées de deux électrons quelconques. Pour pouvoir satisfaire ce principe qui stipule que deux électrons de

même nombres quantiques ne peuvent se trouver dans le même état quantique, la fonction d'onde peut se mettre sous la forme d'un déterminant appelé déterminant de Slater [14].

La fonction d'onde s'écrit donc sous la forme :

$$\Psi_{\text{elec}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots & \phi_N(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \dots & \cdot \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(x_N) & \dots & \dots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix} \dots\dots\dots \text{(II.10)}$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est une constante de normalisation.

Si deux électrons sont permutés alors deux colonnes du déterminant sont interchangées et Ψ_{elec} change de signe, ainsi le principe de Pauli est satisfait.

L'approximation de Hartree-Fock constitue la base de presque toutes les méthodes de chimie quantique, *ab initio* et semi-empiriques, d'où son succès confirmé dans ce domaine depuis plusieurs décennies [42]. Tout comme dans l'approche de Hartree, la fonction d'onde d'un système à N électrons est d'écrite par une combinaison linéaire de fonctions mono-électroniques avec en plus la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble.

Suivant une procédure variationnelle, la meilleure fonction satisfait les équations de Hartree-Fock suivantes :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(r) + V_N(r) \Psi_i(r) + V_H(r) \Psi_i - \sum_j \int \frac{dr}{|r-r'|} \Psi_j^*(r') \Psi_i(r') \Psi_i^*(r) = E_i \Psi_i(r) \dots\dots \text{(II.11)}$$

Les équations de Hartree-Fock (II.11) [43,45] diffèrent de celles de Hartree par le terme d'échange (dernier terme avant le signe d'égalité). Avec une forme intégrale d'opérateur, il est non linéaire en Ψ_i . La complexité ajoutée par la prise en compte de l'échange est considérable. Elle rend les calculs de type Hartree-Fock difficiles à mener pour des systèmes dépassant les petits ensembles de molécules.

2.4/ Théorie de la fonctionnelle de la densité

2.4.1/ Approximation de Thomas-Fermi

En 1927, Liewellyn Thomas et Enrico Fermi [15,16] ont proposé une nouvelle approche alternative pour la résolution de l'équation de Schrödinger, L'idée originale de cette théorie est basée sur l'utilisation de densité électronique $\rho(r)$ comme seul variable.

$$E_{TF}[\rho, V] = \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} \int dr \rho^{5/3}(r) + \int dr V_{ext}(r) \rho(r) + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \dots\dots\dots (II.12)$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction de densité $\rho(r)$. Le second terme décrit l'énergie d'une densité électronique dans un potentiel électrostatique externe V_{ext} . Enfin, le troisième terme correspond à l'énergie d'interaction coulombienne électron-électron [45].

Le modèle de Thomas et Fermi introduit une fonctionnelle erronée de l'énergie cinétique, de plus, ce modèle, dans sa version originale, ne tient pas compte des effets d'change et corrélation. Cependant elle a le mérite d'avoir apporté une idée originale qui donnera en 1964, naissance à l'actuelle théorie de la fonctionnelle de la densité.

Le formalisme de la DFT (Density Functional Theory) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn. Il est appliqué à tout système à plusieurs particules en interactions sous l'effet d'un potentiel externe afin de déterminer ses grandeurs physiques à l'état fondamental, telles que son énergie totale ou encore sa structure électronique. La DFT est une méthode dite de premier principe (*ab initio*) car elle repose sur les principes fondamentaux de la mécanique quantique et sans aucun ajustement empirique. Les méthodes basées sur la DFT permettent de traiter des systèmes de tailles importantes et le concept fondamental est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en termes de sa densité [2,17].

Les deux théorèmes sur lesquels repose la DFT sont :

2.4.2/Premier théorème

Le théorème 1 énonce que la densité électronique $\rho(r)$ est la seule variable nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque [6]. En d'autres termes, il existe une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$ et le potentiel externe V_{ext} et donc entre $\rho(r)$ et la fonction d'onde de l'état

fondamental Ψ . On définit une fonctionnelle universelle de la densité électronique appelée fonctionnelle de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho(r)]$ telle que :

$$E = E[\rho] = F_{HK}[\rho(r)] + \int u_{\text{ext}}(r)d^3r = F_{HK}[\rho(r)] + V_{\text{ext}}[\rho(r)] \quad \dots\dots\dots \quad (\text{II.14})$$

Le problème de ce théorème est de savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamentale, ceci donne naissance au deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

2.4.3/Deuxième théorème

Le théorème 2 démontre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ qui exprime l'énergie en fonction de la densité $\rho(r)$ atteint sa valeur minimale quand une densité quelconque $\rho(r)$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$ [18,19].

$$E[\rho_0(r)] = \min E[\rho] \quad \dots\dots\dots \quad (\text{II.15})$$

Toutes les propriétés d'un système soumis à un champ externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental et l'énergie est minimisée si la densité électronique est celle de l'état fondamental [20].

2.4.4/Equations de Kohn et Sham

Le problème rencontré pour les théorèmes de la théorie de la fonctionnelle de la densité est qu'elles ne donnent pas une méthode analytique de résolution. Nous trouvons aussi un problème pour écrire l'expression exacte de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(r)]$

Kohn et Sham proposent en 1965 [21], une méthode pratique d'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité afin de déterminer les propriétés physique d'un système.

Kohn et Sham proposent dans leur théorie le schéma d'un système fictif composé de N_e électrons qui n'interagissent pas entre eux et ayant la même densité de charge $\rho(r)$ que celle d'un système qui prend en considération les interactions électron-électron [21, 19, 22].

On commence d'abord par écrire l'équation analytique de l'énergie du système :

$$E[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + T_{\text{inde}}[\rho] - T_{\text{inde}}[\rho] + V_{\text{inde}}[\rho] - V_{\text{inde}}[\rho] + \int u_{\text{ext}}\rho(r)d^3r$$

On pose :

$$E_{XC}[\rho] = (T_{\text{inde}}[\rho] - T_{\text{inde}}[\rho]) + (V_{\text{inde}}[\rho] - V_{\text{inde}}[\rho])$$

On obtient :

$$\delta E [\rho] = T_{\text{inde}} [\rho] + V_{\text{inde}} [\rho] + E_{\text{XC}} [\rho] + \int u_{\text{ext}} \rho(r) d^3r \quad \dots\dots\dots (II.16)$$

Avec :

$T_{\text{inde}} [\rho]$: énergie cinétique du système à N électrons indépendants.

$V_{\text{inde}} [\rho]$: énergie potentielle classique qui représente le terme de Hartree et qui est égale

$$\text{à } \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}.$$

$E_{\text{xc}} [\rho]$: terme d'échange et de corrélation qui contient la partie de l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction.

La minimisation de l'énergie totale donnant lieu à la densité de charge du système poly électronique réel à l'état fondamental et nous obtenons ainsi l'expression du potentiel effectif de Kohn-Sham qui constituera la première équation de ces derniers

$$\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta T_{\text{inde}}[\rho]}{\delta \rho} + v_{\text{ind}}(r) + v_{\text{ext}}(r) + v_{\text{XC}}(r) = 0 \quad \dots\dots\dots (II.17)$$

Donc :

$$V_{\text{eff}} = v_{\text{ind}}(r) + v_{\text{ext}}(r) + v_{\text{XC}}(r) \quad \dots\dots\dots (II.18)$$

Avec :

$v_{\text{ind}}(r)$: potentiel classique qui est le terme de Hartree et qui est égale à $\int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$

$v_{\text{ext}}(r)$: potentiel externe généré par les noyaux

$v_{\text{xc}}(r)$: potentiel d'échange et de corrélation qui est égale à $\frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(r')]}{\delta \rho(r')}$

Le problème se résout en considérant N équation aux fonctions d'ondes monoatomiques $\phi_i^{\text{ks}}(r)$ et ceci nous donnera la deuxième équation de Kohn-Sham

$$[-\frac{\Delta}{2} + V_{\text{eff}}(r)] \phi_i^{\text{ks}}(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad \dots\dots\dots (II.19)$$

La troisième équation elle, reliera la densité électronique du système $\rho(r)$ aux états nanoélectroniques

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad \dots\dots\dots (II.20)$$

On a donc remplacé le problème de l'équation (II.8) et l'équation suivante

$$\rho(r) = \int |\phi_i^{\text{ks}}(r, r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 d^3r_N$$

par un problème plus simple à résoudre qui est :

$$H_{ks} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i(r) \left[-\frac{\Delta}{2} + V_{\text{eff}}(r) \right] \phi_i^{\text{ks}}(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \rho(r)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2$$

Les trois équations de Kohn et Sham doivent être résolues de manière auto-cohérente (de manière itérative) afin de trouver la densité de l'état fondamental. Notons que la DFT n'utilise que l'énergie totale, l'énergie de Fermi et la densité électronique comme étant des données qui ont un sens physique, les états et les énergies de Kohn-Sham ne sont que des intermédiaires de calcul. La seule problématique qui reste dans cette approche est le terme d'échange de corrélation. En effet plus ce dernier sera précis, plus la densité et l'énergie seront connues de manière plus exacte.

2.4.5/ Approximation de la densité locale (LDA)

Dans un seul modèle, celui du gaz d'électron uniforme, Kohn et Sham proposent une excellente approximation des termes d'échange et de corrélation qui est la densité locale (LDA : Local Density Approximation) [23]. Le principe de base est de considérer un système polyélectronique inhomogène comme étant localement homogène (c'est-à-dire que la densité électronique varie lentement autour d'un point donné [24]). On peut aussitôt définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

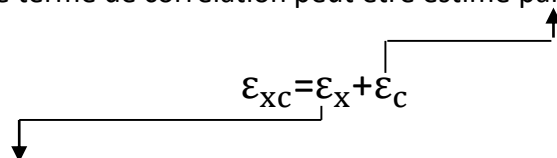
$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{\text{homog}}[\rho(r)] dr^3 \dots\dots\dots (II.21)$$

Où :

$\varepsilon_{xc}^{\text{homog}}$: L'énergie d'échange et de corrélation par électron pour un gaz d'électron homogène de densité $\rho(r)$.

Cette énergie peut être écrite sous forme de deux contributions [25] :

Le terme de corrélation peut être estimé par l'évaluation de Monte-Carlo



Le terme d'échange, dit terme d'échange de Dirac, est donnée par [26] : $\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \frac{3^{1/3}}{\pi} \rho(r)^{1/3}$

Le potentielle d'échange-corrélation qui en découle est :

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} = \varepsilon_{xc} + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}}{\delta \rho} \dots\dots\dots (II.22)$$

On peut admettre que les propriétés de l'état fondamental des matériaux magnétiques sont dues à la différence de spin up et down, aux quels correspondent des densités ρ^\uparrow et ρ^\downarrow respectivement. Il existe une version de la LDA qui permet de tenir compte du spin électronique, c'est l'approximation de la densité de spin locale (LSDA). L'équation (II.21) est alors décrite par une fonctionnelle qui dépend des densités de spin [26].

$$E_{xc}^{\uparrow\downarrow} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{\uparrow\downarrow}[\rho(r)] dr^3 \dots\dots\dots (II.23)$$

Avec :

$$\rho(r) = \rho^\uparrow(r) + \rho^\downarrow(r)$$

$$V_{xc}[\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)]}{\delta \rho} \dots\dots\dots (II.24)$$

La LDA est plus pratique dans les calculs numériques, elle donne de bons résultats pour les systèmes dont la densité ρ ne varie pas beaucoup localement [50]. Elle a par contre certains désavantages, comme une surestimation systématique de l'énergie de cohésion des solides, et une sous-estimation de la bande interdite, ce qui est un défaut bien connu de celle-ci. L'approximation LDA a tendance à raccourcir les distances de liaison dans les molécules, à surestimer les énergies de liaison et elle a une mauvaise description des liaisons faibles (hydrogènes). Néanmoins, elle permet de décrire les liaisons covalentes. Cependant, elle ne peut en principe, traiter les systèmes dans lesquels les corrélations non locales sont importantes, ce qui est typiquement le cas pour les systèmes dits fortement corrélés (exemples des oxydes de métaux de transitions et composés de terres rares). Par ailleurs, elle est aussi incapable de décrire les systèmes où les interactions de Van der Waals sont importantes [28,29].

2.4.6/ Approximation de gradient généralisé (GGA)

L'approche LDA a été fondé sur le modèle du gaz d'électrons homogène, elle suppose donc une densité électronique uniforme. Cependant, les systèmes réels atomiques ou moléculaires (système inhomogènes) sont très différents. La densité électronique de ces derniers

possède une variation spatiale notable. La façon la plus logique de corriger la LDA est de prendre en compte l'inhomogénéité de $\rho(r)$, et d'exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité et de son gradient $\nabla\rho(r)$ à la fois. C'est pour ces raisons, qu'a été introduite l'approximation du gradient généralisé (GGA) [26,27]. La solution consiste alors à réécrire l'équation (II.23) sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA} [\rho(r), \nabla\rho(r)] = \rho(r)\epsilon_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr^3 \dots\dots\dots (II.25)$$

Le gradient de la densité peut être exprimé de plusieurs façons, nous citons les fonctionnelles d'échanges de Becke (1988) [33] et de Perdew-Wang (1991) [31]. En ce qui concerne la corrélation nous citerons Perdew (1986) [32], Lee, Yang-Parr [33]. La GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules de compressibilité.

2.4.7/ Les fonctionnelles hybrides

En 1993, une nouvelle approche est apparue au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [36]. Cette approche a constitué une avancée importante dans le domaine du traitement de l'énergie d'échange-corrélation. Le principe est d'inclure un certain pourcentage de l'échange exact de Hartree-Fock dans la fonctionnelle d'échange-corrélation de la DFT. L'idée avait été d'abord proposée par Becke [36], dans les cas où la densité locale $\rho(\vec{r})$ est très inhomogène. Ce formalisme a conduit à l'avènement des fonctionnelles dites hybrides i.e. Hartree-Fock-GGA (LDA) dont la précision surpasse celle de la GGA (LDA) [37]. On écrit l'énergie d'échange-corrélation sous la forme suivante [36] :

$$E_{xc} = \frac{1}{2} (E_x^{HF} + E_c^{DFT}) \dots\dots\dots (II.26)$$

Où :

E_c^{DFT} : énergie de corrélation obtenue par une fonctionnelle de la DFT (LDA ou GGA).

E_x^{HF} : énergie d'échange de Hartree Fock.

Les fonctionnelles hybrides sont assez nombreuses, on peut mentionner la fonctionnelle B3LYP, qui inclut la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr (LYP). La fonctionnelle d'échange de Becke (B88) ayant 20% d'échange Hartree-Fock [38], de forme :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_x^{LDA} + 0.2(E_x^{HF} + E_x^{LDA}) + 0.8(E_x^{GGA} + E_x^{LDA}) + E_c^{LDA} + 0.72(E_c^{GGA} + E_c^{LDA}) \dots (II.27)$$

On peut aussi citer la fonctionnelle l'hybride PBE0 avec un pourcentage d'échange exact (HF) de 25% [39.40] de la forme :

$$E_{xc}^{PBE0} = \frac{3}{4} E_x^{PBE} + \frac{1}{4} E_x^{HF} + E_c^{PBE} \dots (II.28)$$

Les fonctionnels hybrides ont permis de grandes améliorations par rapport aux méthodes GGA et LDA dans le calcul des propriétés structurales, électroniques et magnétiques. Elles ont un apport très important dans les propriétés électroniques, notamment dans l'estimation de la valeur du gap, où la GGA (LDA) sont connues par leur échec.

Actuellement, la fonctionnelle la plus sophistiquée et qui est réputée pour ses bon résultats est celle de Heyd *et al* (HSE06) [46]

2.5/ Méthode Projector Augmented Wave (PAW)

Il existe différentes méthodes de calculs de la structure électronique lors de la résolution des équations de la DFT. Ces méthodes sont différentes par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'ondes prise comme base de développement. On peut citer, la méthode des ondes planes linéarisée (LAPW), la méthode des ondes muffin-tin linéarisée (LMTO) et la méthode projector augmented wave (PAW). Nous détaillerons la méthode PAW, implémentée dans le code CP-PAW (Car-Parrinello PAW) que nous allons utiliser pour effectuer nos calculs.

En 1994, Peter Blöchl développa la méthode PAW [47] en combinant les principes des méthodes à base de pseudo-potentiels d'une part et à base d'onde plane augmentée linéarisée d'autre part. Cette méthode a été nécessaire pour améliorer la précision et l'efficacité de calcul de l'approche ab-initio et de fournir les fonctions d'onde correctes plutôt que les fonctions d'onde fictives fournies par l'approche pseudo potentiel. Ces fonctions d'ondes sont décrites en superposant différents termes : premièrement, une onde plane qui permet de décrire la région de liaison et les traces de la fonction d'onde, cependant près du noyau, l'utilisation de ce terme seul requiert une grande base afin de décrire d'une façon correcte toutes les oscillations de la

fonction d'onde. Deuxièmement, on ajoute une pseudo-fonction d'onde. Enfin, des orbitales étendues, atomiques et pseudo-atomiques, ce dernier terme reproduit l'aspect cité dans le premier [41].

Il est important de signaler que la fonction d'onde des états de cœur dans les potentiels PAW est exprimée de la manière suivante [41] :

$$|\Psi_c\rangle = |\Psi_c^{PS}\rangle + |\Phi_c\rangle - |\Phi_c^{PS}\rangle \quad \dots\dots\dots (II.29)$$

Où :

$|\Psi_c^{PS}\rangle$: pseudo-fonction d'onde de cœur.

$|\Phi_c\rangle$: fonction d'onde tous-électron du potentiel du cœur.

$|\Phi_c^{PS}\rangle$: pseudo-fonction d'onde partielle des états du cœur.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. Schrödinger, *Annalen Der physics* **79**, 361(1926).
- [2] K. Louzazna. Formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (dft). Klouzazna.webege.com.
- [3] Thomas Chainer. Propriétés magnétiques et structure électronique des semi-conducteurs magnétiques diluent de type II-VI. Physique. Université de Provence – Aix-Marseille I, (2008).
- [4] B. Mebarek. Propriétés magnéto-optiques des couches ultraminces et des slabs à base de métaux de transition, thèse. Université Sétif (2013).
- [5] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Annalen Der physik* **84**, 457(1927).
- [6] V. François. Propriétés électroniques et structurales du graphène sur Carbure de silicium. PhD thesis, L'université Joseph fourier (2008).
- [7] C.Tayeb. Contribution à l'étude des nitrures à base de métaux de transition des groupes IV et V : phases stables et métastables, thèse, UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF UFAS (ALGERIE).
- [8] S. Farida. Étude ab initio de la coadsorption de Li et H sur des surfaces et des agrégats de platine, thèse, université tizi ouzou.
- [9] McQuarrie, Donald A. *Physical Chemistry: A Molecular Approach*. Sausalito: University Science Books (1997).
- [10] Que, Lawrence Jr. *Physical Methods in Bioinorganic Chemistry*. Sausalito : University Science Books (2000).
- [11] Khaled BOUFALA.CALCUL PAR LA METHODE DE LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE DES STRUCTURES ELECTRONIQUES DES NANOSTRUCTURES D'ALLIAGES. Thèse, Université Sétif ,2011.
- [12] D.R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [13] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930).
- [14] M. Baghdadi. Structure, propriétés électronique et magnétique des nano particules métalliques. Thèse, université Bejaia (2012).
- [15] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23**, 542 (1928).
- [16] E.Z. Fermi, *phys. Rev.* **48**,73 (1928).
- [17] B. Eric. Simulation ab initio de spectre UV-visible. PhD thesis, université pierre et marie curie-paris VI (2012).
- [18] H. Fanny. Etude de l'interface graphène –SiC (000-1) (face carbone) par microscopie à effet tunnel et simulation numérique ab initio. PhD thesis, université de grenoble (2011).

- [19] B. Emmanuel. Couplage électron-phonon dans les semi-conducteurs dopés. PhD thesis, université Claude Bernard-Lyon I (2008).
- [20] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. B **864**, (1964).
- [21] Berghout Abid. Etude ab initio de composés et d'alliages ternaire II-VI à base de beryium. PhD thesis, université Paul Verlaine-Metz (2007).
- [22] Chaput Laurent. Calcul des propriétés de transport des matériaux thermo-électronique. PhD thesis, institut national polytechnique de Lorraine (2006).
- [23] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (1985)
- [24] Virginie Trinite-Quequet. Etude ab initio et simulation à l'échelle atomique des transitions de phase du titane. Physique [physics]. Ecole Polytechnique X (2006).
- [25] Akila Boumaza. Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et thermiques des ternaires et Quaternaires à base d'éléments II-VI. Thèse, Université Annaba.
- [26] Brahim el Khalil Ould Mohamed. Etude de l'influence des défauts Dopage sur les propriétés électroniques et magnétiques dans les semi-conducteurs à base de ZnO et CaO. Thèse Université Mohammed V-Agdal (2012).
- [27] P.A.M. Dirac. Proc. Royal Soc. London. Series A, **123** :714, 1929. 19
- [28] A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi, et R. Car, "Generalized gradient Approximations to density-functional theory: A comparative study for atoms and solids," Physical Review B, vol. 53, no. 3 (1996).
- [29] I.S. Elfimov, S. Yunoki, G.A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **89** 216403 (2002).
- [30] L. Vegard, Z. Phys, 517 (1921)
- [31] E.A. Albanesi, C.M.I. Okoye, C.O. Rodriguez, E.L. Peltzer, Y. Blanca, A.D. Petukhov, Phys. Rev. B **61**, 16589 (2000).
- [32] P. Dufek, P. Blaha, K Schwarz, Phys. Rev. B **50**, 7279 (1994)
- [33] G.B. Bachelet, N.E. Christensen, Phys. Rev. B **31**, 879 (1995)
- [34] Anouar BENALI. Etude ab initio d'alliages AlCu : phénomènes de ségrégation et modification de la réactivité de surface vis-à-vis de O. thèse, université toulouse (2010).
- [35] C. Hajlaoui. Etude des propriétés structurales et électroniques des nano semiconducteurs III-V. Physique [physics]. Thèse, INSA de Rennes (2014).
- [36] A.D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 1372 (1993)
- [37] J. Pastor. Apport de la modélisation en organocatalyse : sélectivités, mécanismes et propriétés. Chimie. Ecole polytechnique (2014).

- [38] P. Stephens, F. Devlin, C. Chabalowski, M. Frisch, J. Phys. Chem. **98**, 11623 (1994)
- [39] J. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, J. Chem. Phys. **105**, 9982 (1996).
- [40] M. Ernzerhof, G. Scuseria, J. Chem. Phys. **110**, 5029 (99)
- [41] Adel F. Al Alam. Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures, électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques. Matériaux. Université Sciences et Technologies – Bordeaux I (2009).
- [42] A. Szabo, N.S. Ostlund. Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Theory, McGraw-Hill, New York (1989).
- [43] Dr Samir F. MATAR Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux ICMCB CNRS 33608 PESSAC Cedex.
- [44] C.H. Bransden et C.J. Joachain : Physics of atoms and molecules, chapitre 8. Prentice Hall, Harlow, 2^{ème} édition (2002).
- [45] Y. Cheballah. Etude ab initio des propriétés optique et magnétique des surfaces des nitrure des métaux de transition. Thèse, université Mouloud Mammeri tizi ouzou 2014.
- [46] J. Chem. Phys. **118**, 8207 (2003) ; J. Chem. Phys. **124**, 219906(E) (2006).
- [47] P. E. Blochl, Phys. Rev. B **50** 17953 (1994).

Deuxième partie

Chapitre 3

Résultats et discussion

3.1/ Etude du monoxyde de Manganèse MnO

3.1.1/ Calcul numérique sur MnO

L'évolution des intérêts technologiques de ces dernières années a conduit à un développement majeur des oxydes de métaux de transition tels que l'oxyde de manganèse, et des efforts considérables sont destinés à l'étude de leurs propriétés. L'étude des propriétés magnétiques a amené à la conclusion que le MnO a un caractère antiferromagnétique isolant et que ses moments magnétiques sont alignés ferro magnétiquement sur le plan (111) [1,4].

Nous présenterons dans cette première partie du travail, les résultats obtenus par un calcul ab-initio de la structure électronique et des propriétés magnétiques de ce matériau. Les états ferromagnétique et antiferromagnétique ont été étudiés dans deux approximation, la GGA et les fonctionnelles hybrides.

Tout d'abord, nous allons déterminer le paramètre de maille correspondant au minimum de l'énergie dans la structure cubique à faces centrées rocksalt (NaCl). Puis nous nous intéresserons à la densité d'état électronique obtenue par les deux approximations citées précédemment.

3.1.1.1/ Energies totales

Nous avons résumé dans le tableau qui suit les résultats des énergies totales obtenues par la GGA et par les fonctionnelles hybrides.

	GGA	Hyb
FM	-63.413	-64.004
AFM	-63.469	-64.164

Tableau 3.1 - Énergie total en Rydberg du MnO dans le volume expérimental

Remarquons que l'énergie du caractère antiferromagnétique est inférieure à celle du ferromagnétique, on en conclut donc que le MnO est plus stable dans l'antiferromagnétique que dans le ferromagnétique et ceci dans les deux cadres (GGA et Hybride).

Ce résultat est en accord avec les résultats trouvés dans l'expérimental [2,4].

3.1.1.2/ Paramètre de maille

Nous avons considéré la configuration antiferromagnétique dans les calculs qui suivent pour la structure cubique à face centrée (RS).

La variation de l'énergie de la maille d'une contrainte imposée (ici la variation du volume) permet d'obtenir le paramètre de maille du MnO cubique qui correspond au minimum de l'énergie (équilibre théorique). Le résultat est présenté sur la figure (3.1).

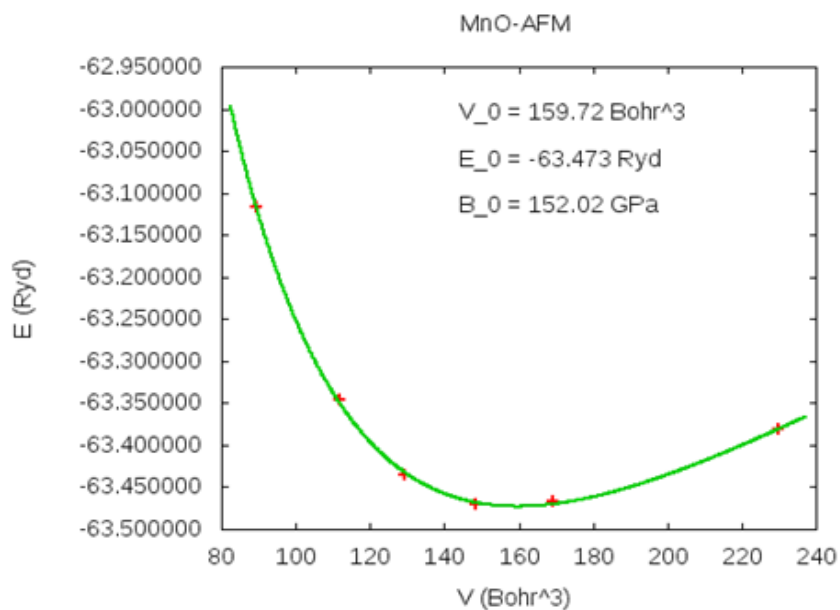


Figure 3.1 – variation de l'énergie totale en fonction du Volume

V_0 , E_0 et B_0 sont respectivement le volume à l'équilibre, l'énergie à l'équilibre et le module de compression.

D'après la courbe (figure (3.1)), nous remarquons que le volume à l'équilibre est de 159.72 Bohr^3 et donc le paramètre du réseau calculé est égal à $a_0 = 4.556 \text{ \AA}$. Le paramètre de maille obtenu est en bon accord avec les résultats trouvés dans la littérature, par exemple, avec les travaux effectués par Deepa Kasinathan *et al* en utilisant la LDA + U, qui trouvent un paramètre égale à 4.445 \AA [3]. On constate une surestimation légère du paramètre de maille par la GGA avec une différence de 0.11 \AA .

En ce qui concerne le module de compressibilité, nous obtenons une valeur de $B_0 = 152.02 \text{ GPa}$ qui est en désaccord avec le résultat obtenu par l'expérience qui vaut 170 GPa obtenu par la LDA + U [3], la GGA a donc fait une sous-estimation de ce module. La surestimation du paramètre de maille et la sous-estimation du module de compressibilité sont des effets connus de la GGA.

3.1.1.3/Densité d'états électroniques

Cas antiferromagnétique

Le calcul de la densité d'état du MnO dans le cas antiferromagnétique selon la direction (111) pour la structure cubique à face centrée (RS) obtenues par les deux approximations GGA et fonctionnelles hybrides sont représentées sur les figures (3.2) et (3.3).

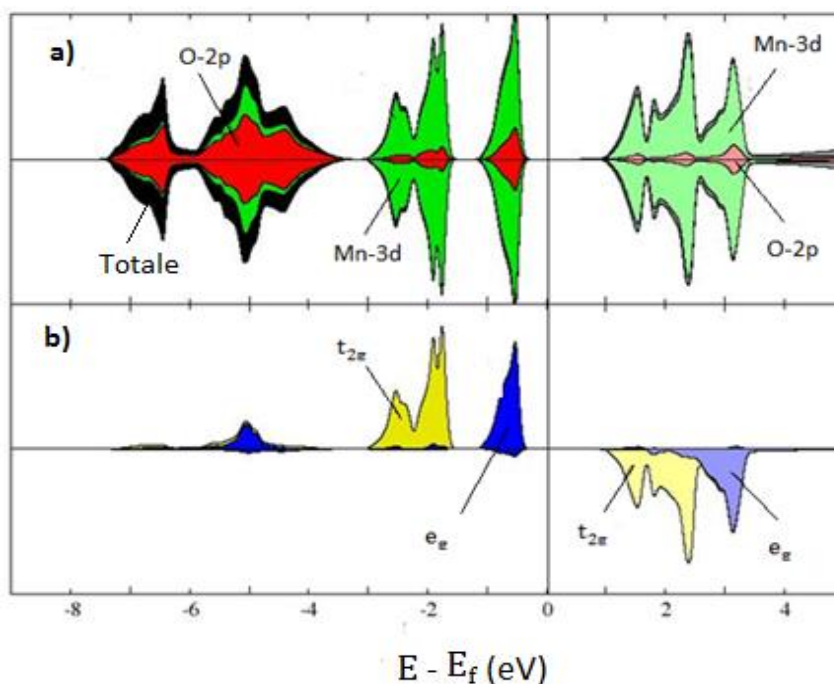


Figure 3.2 – Densité d'états du MnO dans le cas AFM par la GGA

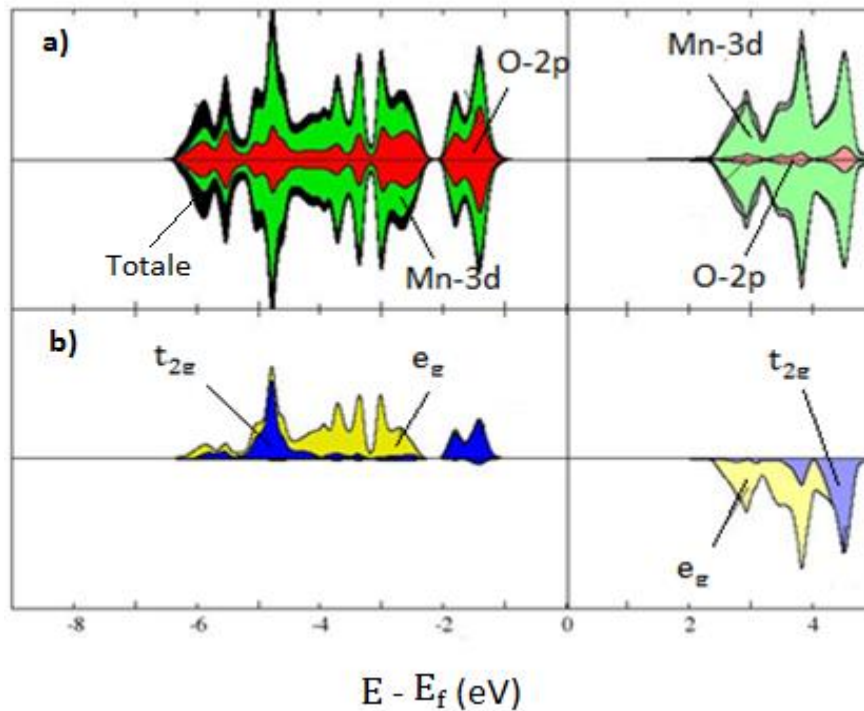


Figure 3.3 - Densités d'états du MnO dans le cas AFM par les fonctionnelles hybrides

- a) Densités d'états stable et projetée sur les espèces Mn et O
- b) Densités d'états des sous orbitales Mn-3d- t_{2g} Mn-3d- e_g

Sur les figure (3.2-a) et (3.3-a) sont représentées les densités totales du MnO (en noir), les densités partielles associées aux orbitales $3d$ du Mn (en vert) et des orbitales p du O (en rouge). Nous constatons que dans les deux cadres de calcul (GGA et fonctionnelle hybride), Il y a une symétrie parfaite des densités d'états de spin up et de spin down, cela traduit le fait que le nombre d'électrons de spin up est égale aux nombres d'électrons de spin down. Le moment magnétique totale, est donc nul, ce qui correspond à une phase antiferromagnétique.

En ce qui concerne la répartition des densités d'état partielles, nous remarquons dans la GGA une domination des orbitales p de l'oxygène en bas de la bande de valence entre -7.8 et -4 eV. Les orbitales $3d$ du Mn sont localisés en haut de la bande de valence entre -3 et -0.5 eV.

Dans le cadre des fonctionnelles hybrides, une répartition homogène des densités partielles en bas et en haut de la BV est enregistrée.

Nous remarquons l'existence d'un gap d'énergie d'une valeur de 0.99 eV pour la GGA et un gap d'une valeur de 2.42 eV pour les fonctionnelles hybrides. Les résultats obtenus nous confirment le caractère isolant de ce matériau que nous trouvons dans plusieurs études, nous citerons les travaux qui ont été fait par C. Thassana dans l'approximation LSDA+U [4] et par J.E. Pask *et al*

dans l'approximation LAPW-LDA [12]. A noter que la GGA est connue pour échouer dans l'estimation du gap qu'on trouve d'une valeur de 3.6-3.8 eV dans la littérature [3].

Sur les figures (3.2-b) et (3.3-b) est représenté l'éclatement de l'orbital 3d du Mn à cause du champ cristallin engendré par l'octaèdre formé par les atomes d'oxygène les plus proches voisins [11]. Nous constatons un éclatement en deux sous orbitales t_{2g} (en jaune) et e_g (en bleu).

L'intensité de ce champ cristallin joue un rôle très important dans la configuration électronique. En effet, si l'intensité du champ est faible la configuration haut-spin sera favorisée et le remplissage électronique se fera en respectant la règle de Hund en maximisant le spin total. Par contre, si le champ cristallin est fort, la configuration favorable sera de bas-spin et la séparation entre t_{2g} et e_g sera large et donc les électrons s'apparient presque tous dans les sous orbitales t_{2g} qui seront presque totalement remplis, tandis que les sous orbitales e_g seront vide [11].

Nous notons un élargissement des sous orbitales t_{2g} dans le cas des fonctionnelles hybrides se trouvent en bas du niveau de fermi ce qui correspond à la première configuration qui est de haut spin et donc t_{2g} et e_g sont à moitié remplis.

Cas ferromagnétique

Pour le cas ferromagnétique, Le résultat des calculs de la densité d'état du MnO dans le cadre de la GGA est montré sur la figure (3.3)

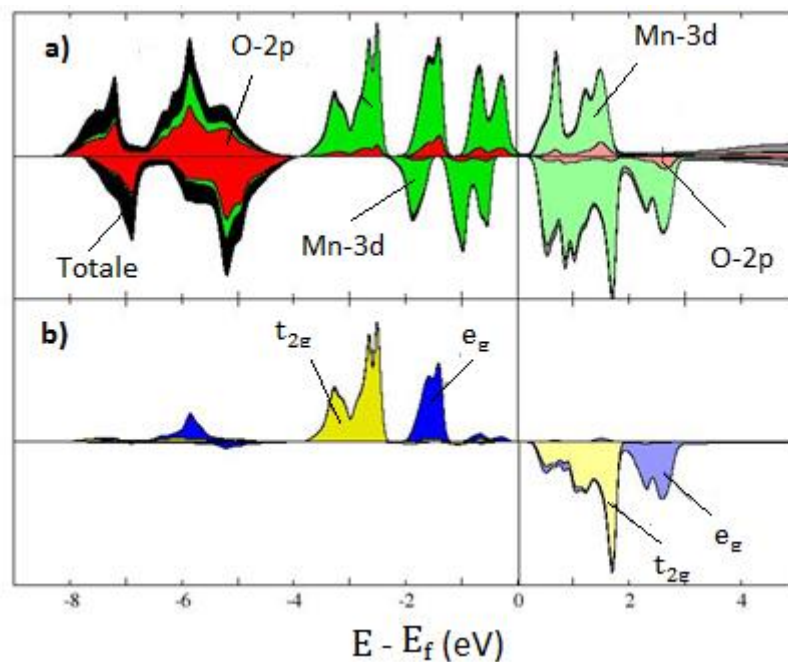


Figure 3.4 – Densité d'états du MnO dans le cas FM

Sur la figure (3.4-a) sont représentées les densités totales du MnO (en noir), les densités partielles associées aux orbitales $3d$ du Mn (en vert) et des orbitales p de l'Oxygène (en rouge). On constate l'absence de symétrie des densités de spins up et down, ce qui conduit à l'apparition d'un moment magnétique qui est égale à $4.66 \mu_B$. Nous trouvons dans la littérature un moment magnétique d'une valeur de $4.58 \mu_B$ [4,5], ce qui est très proche du moment que nous trouvons. Ce moment est porté presque totalement par le Mn ($m = 4.52$) au moment où l'oxygène porte un moment presque nul ($m = 0.12$) qui est dû au transfert de charge. Nous constatons aussi une domination des orbitales p de l'oxygène en bas de la bande de valence entre -8.11 et -4.10 eV et une domination des orbitales $3d$ du Mn en haut de la bande de valence entre -3.81 et 0.038 eV. On remarque l'apparition d'un gap pour une population de spin (spin down) qui vaut 0.52 eV ce qui fait référence à un matériau isolant. Cependant l'absence de gap pour l'autre population (spin up) donne un matériau métallique, on en conclut donc, que notre matériau est semi-métallique. Sur la figure (3.4.b), les deux sous orbitales t_{2g} (en jaune) et e_g (en bleu) sont représentées par les densités de spin-up correspondantes se trouvent entièrement au-dessous du niveau de Fermi (donc complètement remplies), au moment où celle de spin-down sont au-dessus de E_F . Cette situation correspond donc à une configuration de « haut spin ».

3.1.1.4/ Conclusion sur le MnO

Nous avons étudié la stabilité magnétique de l'oxyde de manganèse dans la structure CFC-RS dans les deux approximations GGA et les fonctionnelles hybrides. Les résultats obtenus pour les énergies à l'état fondamental montrent que le caractère le plus stable est l'état antiferromagnétique avec un caractère isolant pour les deux approximations. Le paramètre de maille à l'équilibre théorique obtenu par la variation de l'énergie en fonction du volume est en très bon accord avec celui de la littérature.

3.2/ Etude du mononitride de Manganèse MnN

Le but de cette partie est d'introduire les mono nitrides de métaux de transition $3d$ tels que le mono nitride de manganèse MnN. Il a été observé expérimentalement que le MnN se cristallise dans une structure de type CFC-RockSalt (NaCl) et a un caractère antiferromagnétique. Nous citerons les travaux de K. Suzuki *et al* [6]. Nous considérerons dans ce qui suit quatre structures différentes : CFC-RS (cubique à faces centrées rocksalt), CFC-ZB (cubique à faces centrées zinblend), TFC-RS (tétraгонаle à faces centrées rocksalt) et TFC-ZB (tétraгонаle à faces

centrées zincblend), les deux dernières structures sont issues d'une légère distorsion de l'axe c du réseau cubique avec un rapport c/a qui est égale à 0.984 [7]. Nous avons effectué des calculs sur les structures citées précédemment réalisés dans le cadre de la DFT par les approximations GGA et les fonctionnelles hybrides afin de déterminer les structures électroniques et les propriétés magnétiques de ce composé.

3.2.1/ Approximation GGA

3.2.1.1/ Energies totales

Nous avons résumé dans le tableau qui suit les résultats des énergies totales obtenues par la GGA, lorsque le composé MnN se trouve dans les deux ordres ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM)

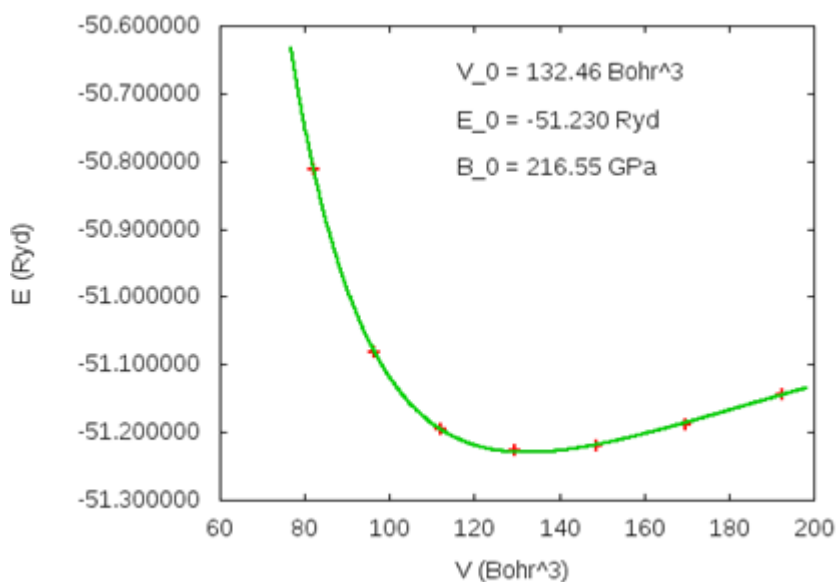
		GGA
RS	FM	-51,226
	AFM	-51,23
ZB	FM	-51,193
	AFM	-51,082
RS-TFC	FM	-51,224
	AFM	-51,228
ZB-TFC	FM	-51,181
	AFM	-51,072

Tableau 3.2 – Energies totales en Rydberg dans le volume expérimental

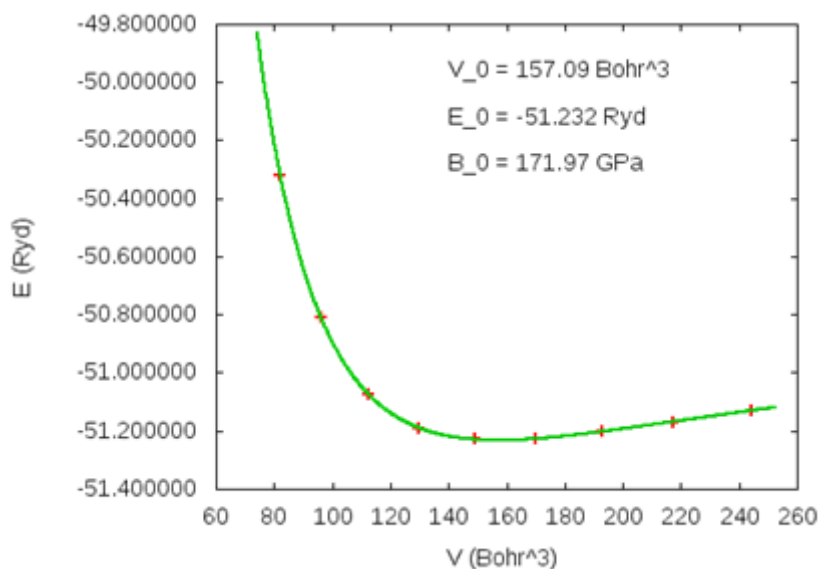
Les résultats montrés sont obtenus dans l'hypothèse d'un paramètre de maille expérimental. Nous remarquons que la structure la plus stable correspondant au minimum d'énergie est la structure CFC-RS dans l'état antiferromagnétique, ce qui s'accorde avec les observations expérimentales [7,10].

3.2.1.2/Paramètre de maille

Nous déterminons maintenant le paramètre de maille correspondant au minimum de l'énergie (équilibre théorique) dans les structures CFC-RS et CFC-ZB à l'état ferromagnétique. Les résultats obtenus pour les deux structures sont représentés sur la figure (3.5).



a)



b)

Figure 3.5 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume du MnN dans les structures a) CFC-RS et b) CFC-ZB

D'après les courbes de la figure (3.5) qui montrent la variation de l'énergie en fonction du volume ($E = f(V)$), le paramètre de maille à l'équilibre pour la structure CFC-RS est de 4.28 Å, ce résultat est en bonne accord avec la valeur trouvée expérimentalement par plusieurs travaux qui est de 4.25 Å [8,6,9]. Pour la structure CFC-ZB, le paramètre de maille calculé est de 4.53 Å, on note que le paramètre de maille de la structure CFC-ZB n'a jamais été déterminé expérimentalement car le structure n'a pas été observée dans l'expérience. En ce qui concerne le module de compressibilité B_0 , les valeurs trouvées pour les structures CFC-RS et CFC-ZB sont de 216.55 GPa et 171.97 GPa respectivement. Le calcul de B_0 nous indique que la structure CFC-RS est plus dure que la structure CFC-ZB.

Afin de comparer la variation de l'énergie et la stabilité dans les deux structures, nous traçons dans la même figure les deux courbes (CFC-RS et CFC-ZB) simultanément.

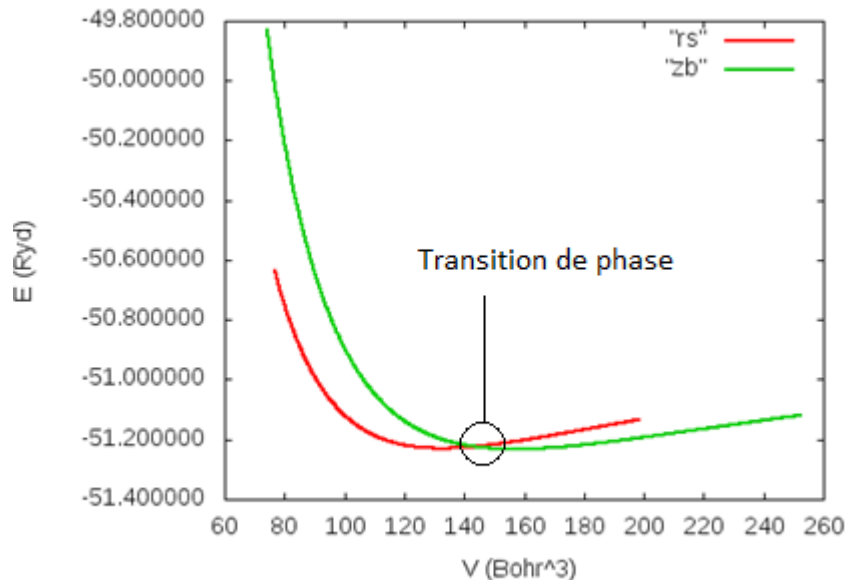


Figure 3.6 - variation de l'énergie $E = f(V)$ dans les deux structures CFC-RS et CFC-ZB simultanément

Nous constatons qu'à l'équilibre théorique la structure CFC-ZB est la plus stable avec une énergie de -51.232 Ry contre -51.230 Ry pour la structure CFC-RS. Ce résultat est en désaccord avec l'expérience qui indique une structure CFC-RS pour le MnN [6,8,10], mais il est en accord avec les résultats théoriques trouvés [10,8], et le problème rencontré sera corrigé par les fonctionnelles hybrides. La différence des deux énergies est très petite (de 0.002 Ry) qu'on peut supposer une coexistence des deux phases.

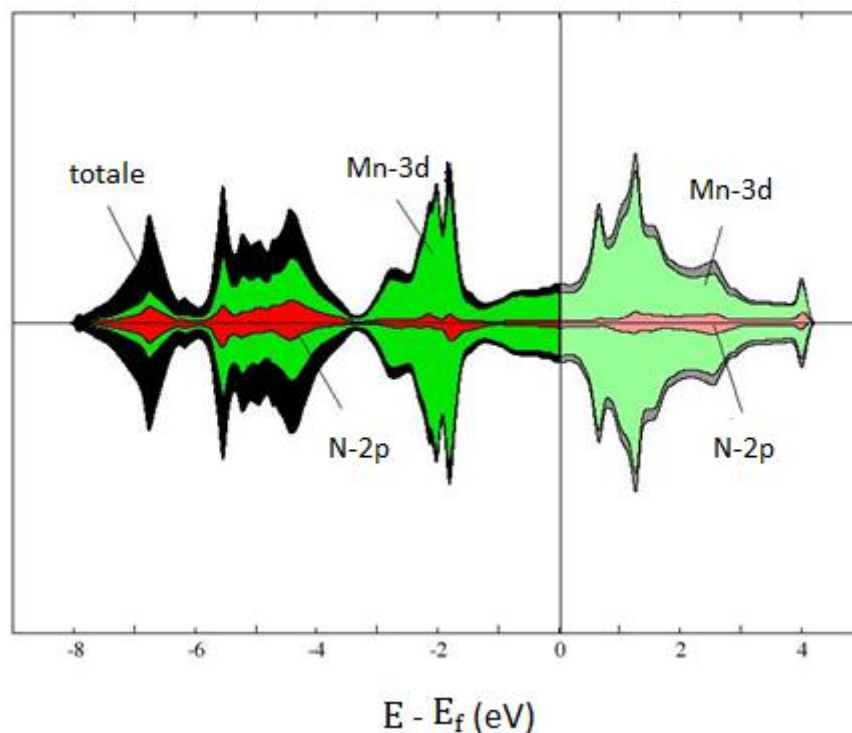
Nous constatons aussi un chevauchement des deux courbes qui nous indique une transition de phase de la structure ZB vers la structure RS lorsqu'une compression hydrostatique du volume est appliquée.

3.2.1.3/ Densité d'états électroniques

Dans ce qui suit nous ne discuterons pas les structures distordues (TFC-RS et TFC-ZB), car les résultats obtenus sont quasi similaires et nous nous contenterons donc de représenter ceux des structure CFC-RS et CFC-ZB.

Cas antiferromagnétique

Le résultat du calcul des densités d'états du MnN dans le cas antiferromagnétique selon la direction (001) pour les structures CFC-RS et CFC-ZB obtenues par la GGA sont représentées sur la figure (3.7) et la figure (3.8) respectivement.



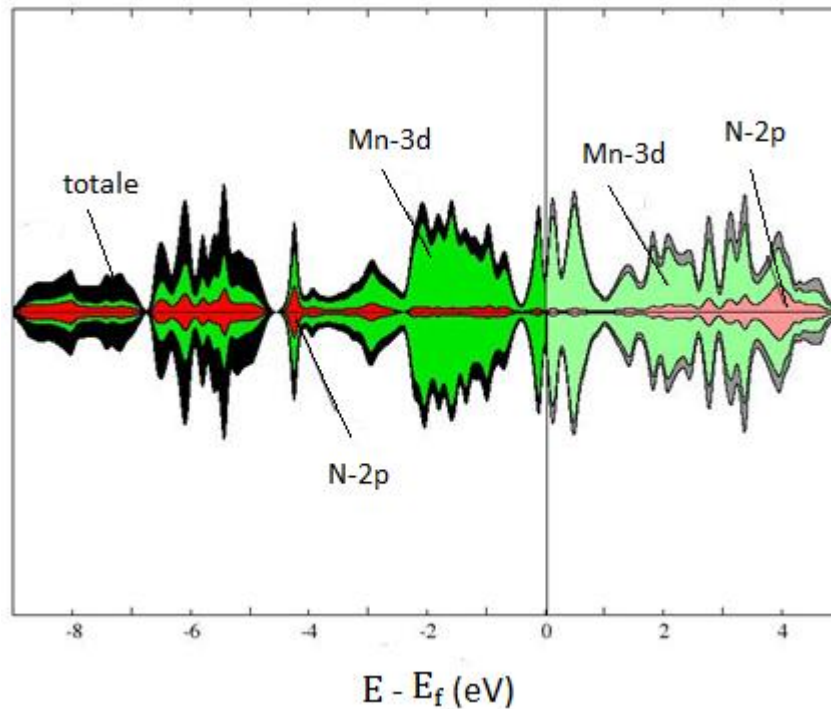


Figure 3.8 – Densité d'états du MnN dans le cas AFM pour la structure CFC-ZB

Les figures (3.7) et (3.8) représentent les densités totales du MnN (en noir), les densités partielles associées aux orbitales $3d$ de Mn (en vert) et des orbitales $2p$ de N (en rouge).

D'après la figure (3.7) nous remarquons que les densités d'états forment un spectre continu depuis le bas de la bande de valence (BV) jusqu'au haut de la bande de conduction (BC). La symétrie parfaite des densités des deux populations de spin (up et down) traduit l'ordre antiferromagnétique qui est équivalent à un ordre globalement non magnétique.

En bas de la BV nous constatons une domination des densités d'états partielles d'azote autour de -6 eV. Le haut de la bande de valence comme la bande de conduction sont dominées par les orbitales $3d$ de Mn. L'absence de gap au niveau de Fermi nous indique un caractère métallique, résultat qu'on trouve dans les travaux de J. A. Shan *et al* en utilisant la GGA et la GGA + U [8].

Sur la figure (3.8) une symétrie parfaite des densités de spin up et de spin down est aussi remarquée, ce qui traduit un moment magnétique nul. Le bas de la bande de valence est dominée par les états partiels de l'azote $2p$, et le haut de la bande de valence ainsi que la bande de conduction sont dominées par les états du Mn $3d$. Nous concluons à un caractère métallique du matériau en raison de l'absence du gap.

Cas ferromagnétique

Les résultats des calculs des densités d'états du MnN dans le cas ferromagnétique pour les structure CFC-RS et CFC-ZB par la GGA sont représentés sur les figures (3.9) et (3.10) respectivement.

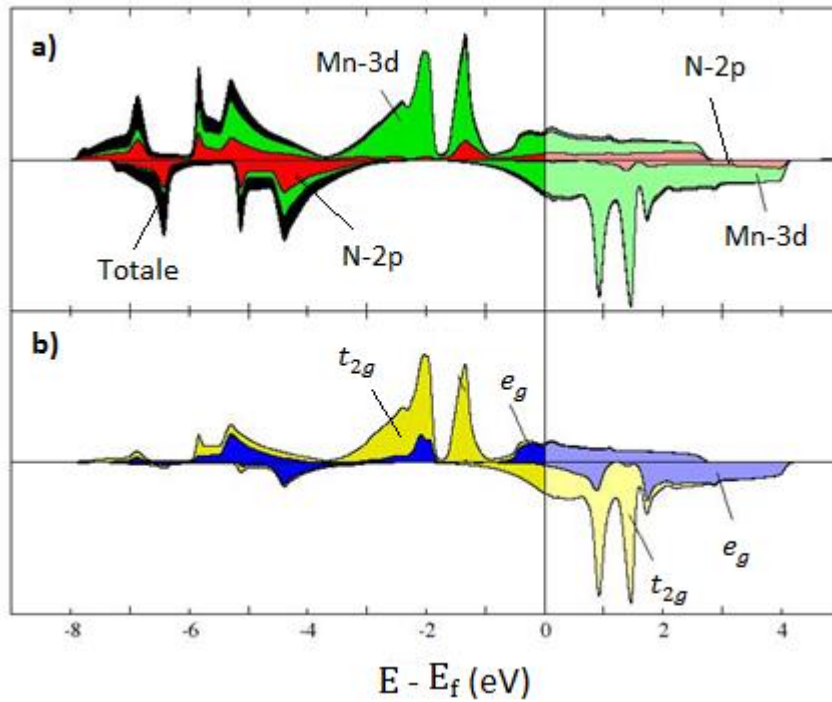


Figure 3.9 – Densité d'états du MnN dans la cas FM pour la structure RS.

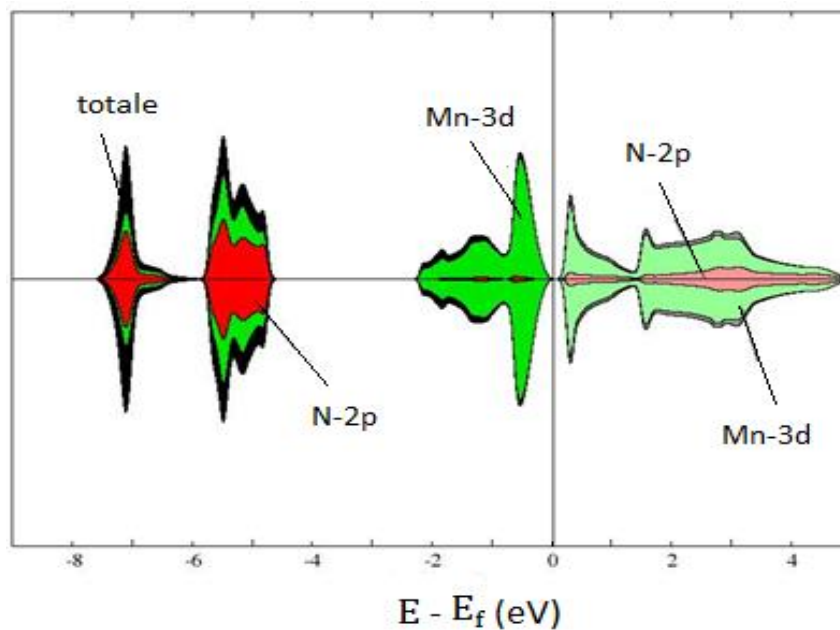


Figure 3.10 – Densité d'états de MnN dans le cas FM pour la structure ZB

Les figures (3.9.a) et (3.10) représentent les densités totales du MnN (en noir), les densités partielles associées aux orbitales $3d$ de Mn (en vert) et des orbitales $2p$ de N (en rouge). Sur la figure (3.9.b) est représenté les deux sous-orbitales t_{2g} (en jaune) et e_g (en bleu).

La figure (3.9.a) montre un décalage des densités totales considérable entre les deux populations de spin (\uparrow et \downarrow), ce qui indique une polarisation de spin importante (moment magnétique élevé) qui est égale à $3.043 \mu_B$, qu'on trouve égale à $3.37 \mu_B$ dans la littérature [7]. Le moment est porté essentiellement par Mn ($m = 3.041$) tandis que l'azote porte un moment presque nul ($m = 0.002$). Les états $2p$ de l'azote sont dominants dans la partie inférieure de la BV et les états $3d$ de Mn sont dominants dans la partie supérieure de la BV. Nous constatons aussi l'absence de gap qui donne un caractère métallique à ce matériau.

La figure (3.9.b) nous montre l'éclatement de l'orbitale $3d$ du MnN en deux sous-orbitales t_{2g} (en jaune) et e_g (en bleu). Cet éclatement est la conséquence du champ cristallin engendré par l'octaèdre formé par les atomes d'azote les plus proches voisins. Les densités de spin-up (t_{2g}^\uparrow , e_g^\uparrow) sont majoritairement remplies (i.e. en dessous du niveau de Fermi). Au contraire, les densités de spin down (t_{2g}^\downarrow , e_g^\downarrow) sont quasiment vides (elles se trouvent en majorité en dessus du niveau de Fermi). Cette situation correspond à une configuration proche de celle de haut spin, et elle traduit la valeur élevée du moment magnétique.

La figure (3.10) qui représente les densités d'états totale et partielles de la structure CFC-ZB est très différente de celle qui représente la structure CFC-RS. En effet, nous remarquons une symétrie des densités des deux populations de spin up et de spin down, signifiant une absence totale de magnétisme. Le spectre est décomposé en deux parties, une partie se situant en bas de la bande de valence (entre -7.5 et -4.5 eV) où les états N- $2p$ sont majoritaires. Après un large gap on trouve un spectre presque continu (entre -2 et 5 eV), composé principalement des états Mn- $3d$. On note l'existence d'un petit gap d'une valeur de 0.22 eV ce qui indique un caractère isolant de ce matériau.

3.2.2/ Fonctionnelles hybrides

3.2.2.1/ Energies totales

Le tableau (3.3) ci-dessous résume les résultats obtenus sur l'étude du MnN par les fonctionnelles hybrides.

RS	FM	-51.778
	AFM	-51.783
ZB	FM	-51.617
	AFM	-51.525
RS-FCT	FM	-51.771
	AFM	-51.776
ZB-FCT	FM	-51.597
	AFM	-51.511

Tableau 3.3 – Energie totale en Rydberg du MnN en volume expérimental

Les résultats montrés sont obtenus en prenant le paramètre de maille expérimental.

En comparant les énergies obtenues on trouve que la structure la plus stable est la structure CFC-RS dans l'ordre antiferromagnétique, ce résultat est similaire à celui trouvé par la GGA. La stabilité de l'ordre AFM est conforme avec les observations expérimentales [7,10].

3.2.2.2/ paramètres de mailles

La variation de l'énergie de la maille en fonction du volume permet d'obtenir le paramètre de maille du MnN dans les deux structures ZB et RS. La constante du réseau « a » correspondant à l'état fondamental dans le cas ferromagnétique est déduite à partir du minimum des courbes E (V) représentées sur la figure (3.11)

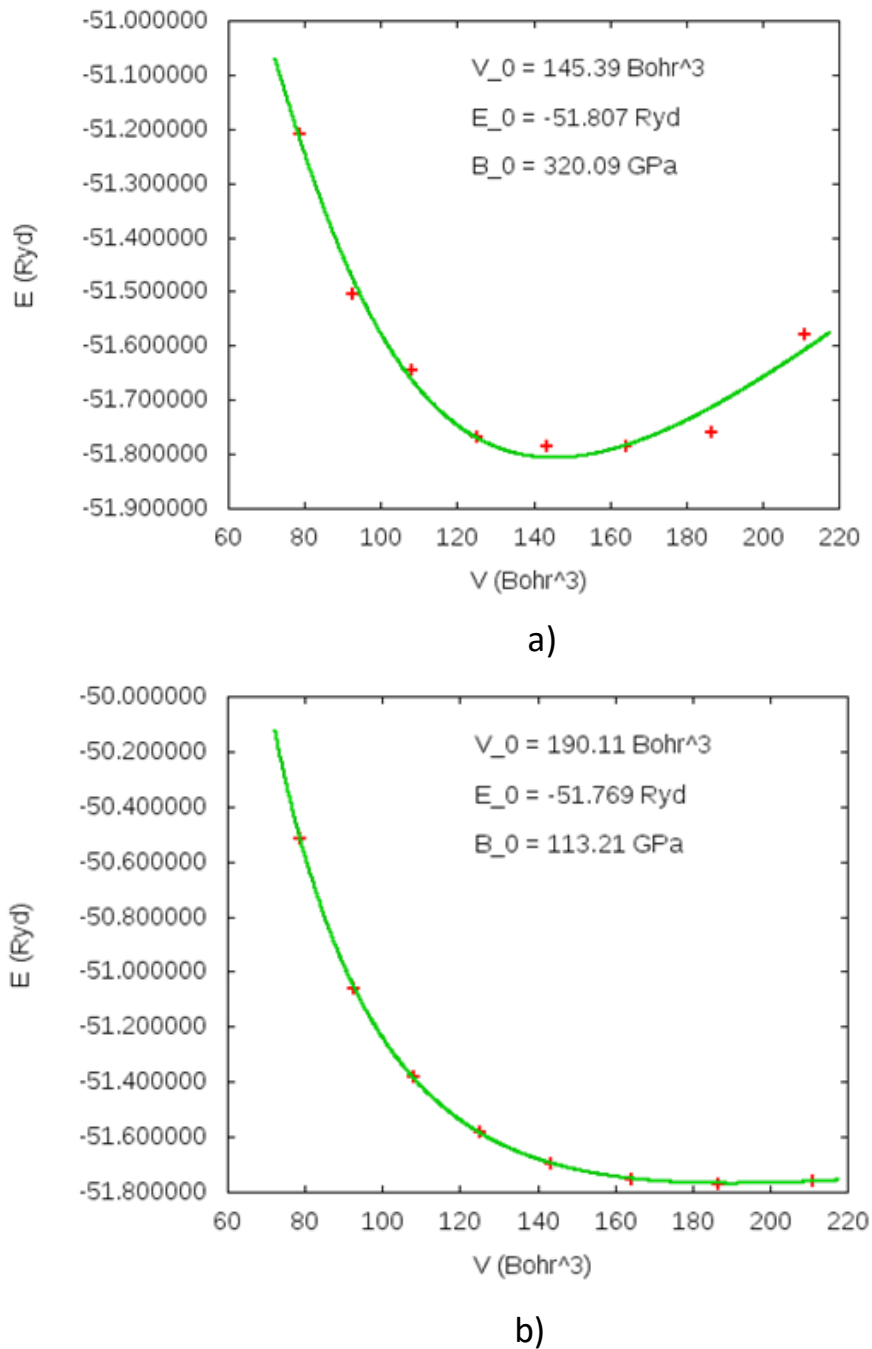


Figure 3.11 – variation de l'énergie en fonction du volume du MnN dans les structures :
a) CFC-RS et b) CFC-ZB

Des courbes « a » et « b » de la figure (3.11) nous trouvons que le paramètre de maille à l'équilibre est 4.41 Å pour la structure CFC-RS et de 4.82 Å pour la structure CFC-ZB. Ces résultats sont en accord avec les travaux de J. A. Chan *et al* qui ont trouvé des paramètres de maille similaires en utilisant la GGA + U. Nous pouvons donc comparer nos résultats à ces derniers du fait que les deux approximations sont étroitement liées [8]. En comparant les modules de

compressibilité des deux structures, nous remarquons que la structure CFC-RS est beaucoup plus dure que la structure CFC-ZB avec $B_0 = 320.09$ GPa pour RS et $B_0 = 113.21$ GPa pour ZB.

La figure (3.12) ci-dessous, nous permet de comparer les courbes des deux structures au même temps

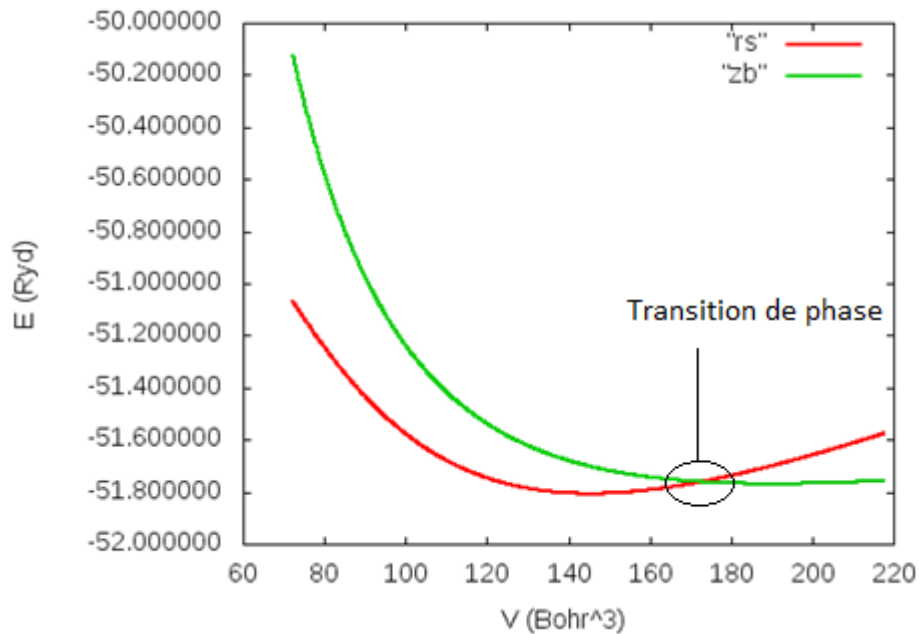


Figure 3.12 – Comparaison de la variation de l'énergie $E = f(V)$ dans les deux structures CFC-RS et CFC-ZB

D'après la figure (3.12) les fonctionnelles hybrides nous montre que la structure CFC-RS avec une énergie de de -51.807 Ryd à l'équilibre est plus stable que la structure CFC-ZB avec une énergie de -51.769 Ryd à l'équilibre. Comme prévu, les fonctionnelles hybrides corrigent le problème rencontré dans le cadre de la GGA. Nous notons aussi un chevauchement des deux courbes à $V = 175 \text{ Bohr}^3$, correspondant à une transformation de phase structurale. En ce point on passe de la structure CFC-ZB vers la structure CFC-RS avec une large dilatation du volume.

3.2.2.3/ Densité d'états électroniques

Dans ce qui suit nous avons omis les courbes correspondantes aux structures FCT-RS et FCT-ZB car elles sont très similaires.

Cas antiferromagnétique

Nous avons effectué à l'aide des fonctionnelle hybrides un calcul sur des densités d'états dans le cas antiferromagnétique selon la direction (001) pour les structure CFC-RS et CFC-ZB, les résultats sont illustrés sur les figures (3.13) et (3.14) respectivement.

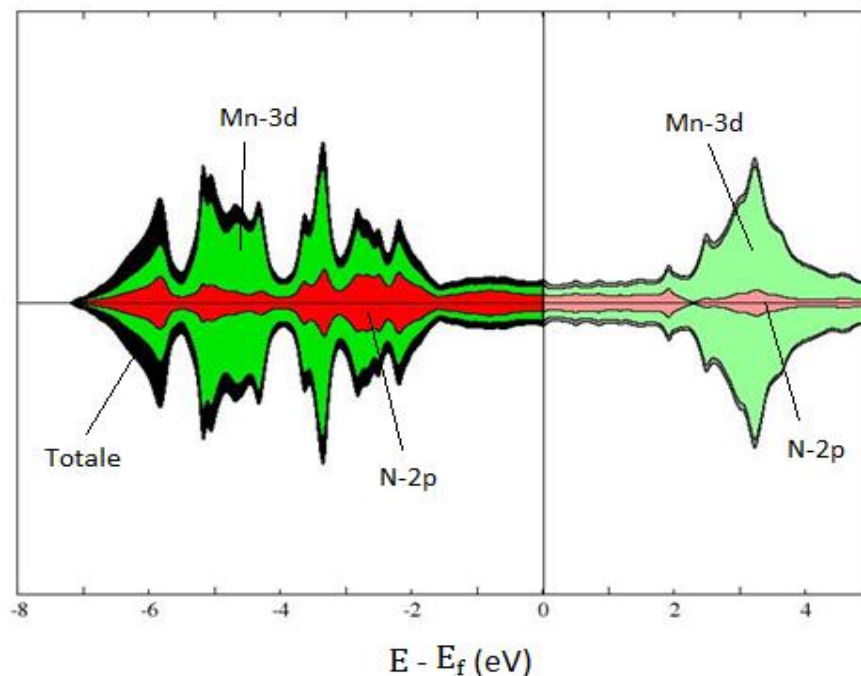


Figure 3.13 - Densité d'états du MnN dans le cas AFM pour la structure CFC-RS

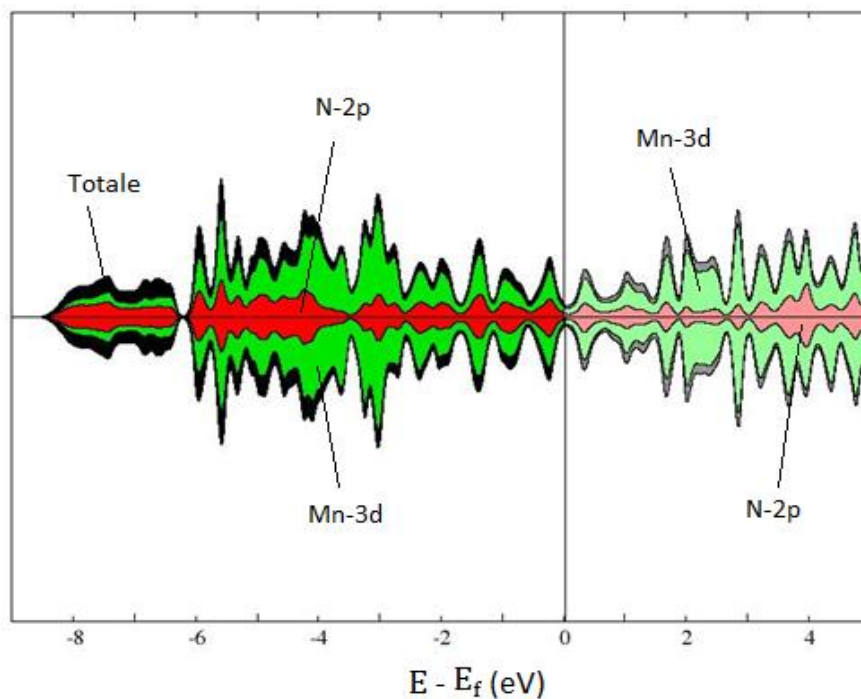


Figure 3.14 - Densité d'états du MnN dans le cas AFM pour la structure CFC-ZB

Sur la figure (3.13) le point le plus marquant est d'une part, la symétrie des densités d'états des deux populations de spin up et de spin down, exprimant ainsi un moment magnétique nul. D'autre part, que Les états $3d$ du Mn sont majoritaire dans le bas et le haut de la BV ainsi que dans la BC. La contribution des orbitale $2p$ de N est très petite dans les deux bandes de valence et de conduction.

Nous constatons aussi que Le caractère métallique de ce matériau apparaît clairement sur cette figure dans la mesure où aucun gap n'existe au niveau de fermi, ceci est similaire aux constatations faites par J. A. Chan *et al* en utilisant la GGA + U [8].

La situation de la figure (3.14) est similaire à la situation de la figure (3.13), hormis le fait que vers le bas de la bande de valence à partir de -6 eV les densités d'états partielles sont homogène et la contribution des orbitales $3d$ de Mn et $2p$ de N sont équivalente.

Cas ferromagnétique

Dans cette section nous nous sommes intéressé aux calculs des densités d'états électroniques du MnN dans le cas ferromagnétique pour les structures CFC-RS et CFC-ZB, les figures (3.15) et (3.16) les illustre.

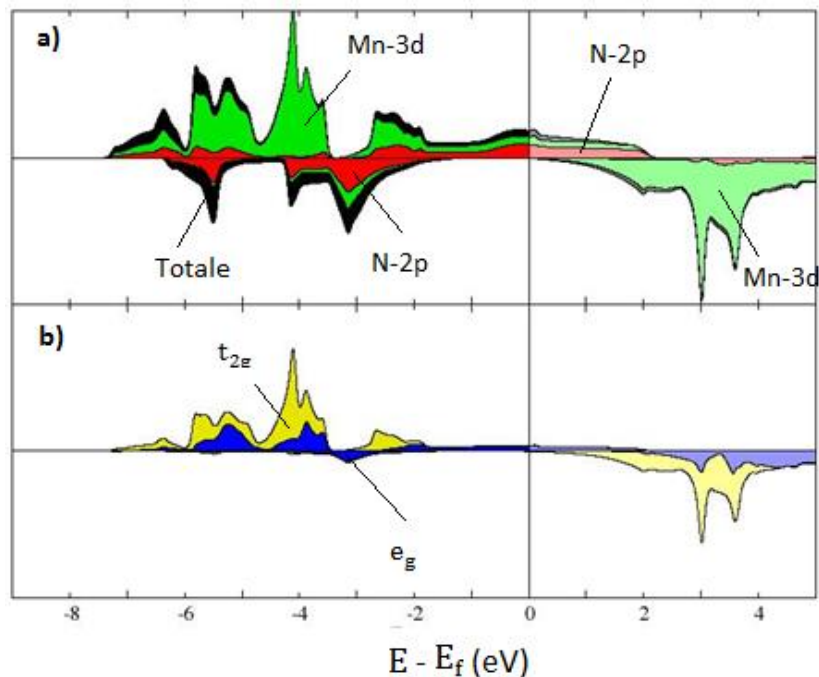


Figure 3.15 - Densité d'états du MnN dans le cas FM pour la structure CFC-RS

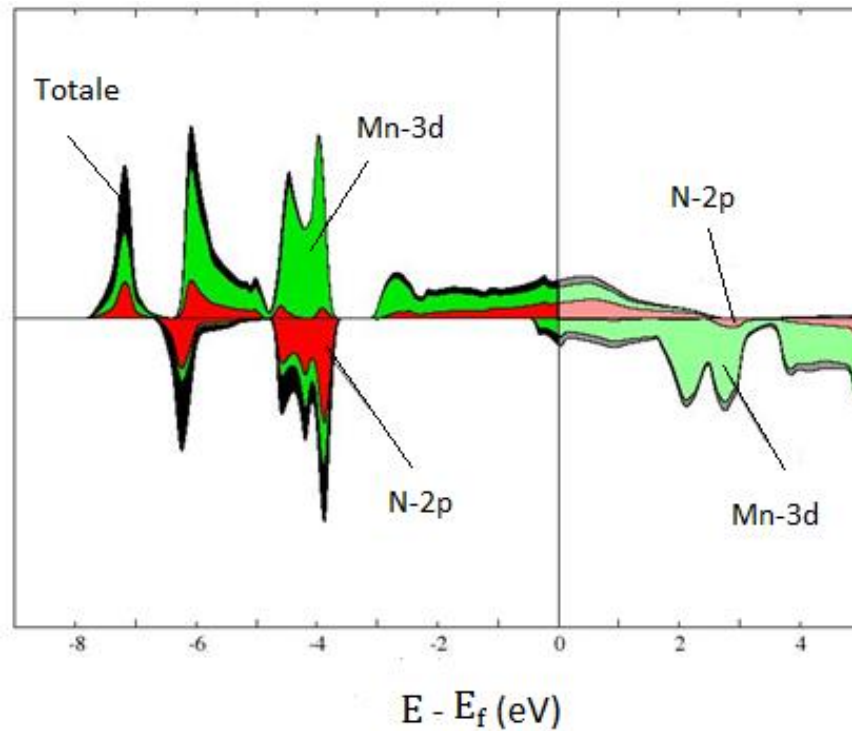


Figure 3.16 - Densité d'états du MnN dans le cas FM pour la structure CFC-ZB

Dans la figure (3.15.a) l'absence de symétrie des deux populations de spin nous renseigne sur le caractère ferromagnétique. Un moment magnétique total égale $4.419\mu_B$ est obtenu et il est porté presque totalement par le Mn avec $m = 4.297 \mu_B$ contre $0.122 \mu_B$ pour l'azote. Nous constatons l'apparition d'un gap d'une valeur de 1.17 eV pour la population de spin down et l'absence de gap pour l'autre population (spin up), ce résultat nous indique un caractère semi-métallique du composé.

Le spectre de la densité d'états dans la bande de valence est réparti principalement en trois régions :

- La zone énergétique (-3.2 à -7.2 eV) où nous remarquons que les états 3d de Mn sont dominant pour la population de spin up.
- Dans la gamme énergétique (-2 à -4 eV) la contribution est essentiellement composée des orbitales 2p de N pour la population de spin down.
- Dans la gamme énergétique -2.5 eV jusqu'au niveau de Fermi, la contribution des états 3d de Mn et les états 2p de N sont presque équivalentes.

Dans la partie « b » de la même figure, nous montrons l'orbitale $3d$ du Mn qui s'éclate en deux sous orbitale t_{2g} (en jaune) et e_g (en bleu). Les densités de spin up ($t_{2g}^\uparrow, e_g^\uparrow$) correspondantes se trouvent au-dessous du niveau de Fermi où elles apparaissent complètement remplies. Cependant, celles de spin down ($t_{2g}^\downarrow, e_g^\downarrow$) se produisent au-dessus du niveau de Fermi et sont complètement vides. Cette situation correspond à une configuration de haut-spin de l'atome Mn.

Pour la figure (3.16) comme pour la figure (3.15) les deux populations de spin up et spin down sont décalées les unes par rapport aux autres. Cela engendre un moment magnétique égale à $4.050 \mu_B$ porté principalement par le manganèse. Contrairement à la structure RS, la structure ZB ne possède pas de gap au niveau de Fermi, elle donne donc un matériau métallique.

Nous remarquons que les orbitales $2p$ de N sont majoritaire pour les populations de spin down, tant dis que les orbitales $3d$ de Mn sont en supériorité pour les spins up.

3.2.3/ Conclusion sur le MnN

Nous avons étudié La stabilité magnétique du mono nitrure de manganèse dans 4 structures différentes CFC-Rocksalt, CFC-Zincblend, TFC-Rocksalt et TFC-Zincblend. Les résultats obtenus pour les deux dernières sont quasi similaires aux deux premiers. Les calculs de l'énergie à l'état fondamental montrent que le MnN est stable dans une structure CFC-RS avec un ordre antiferromagnétique et un caractère métallique.

Bibliographie

- [1] A. L. Goodwin, M. G. Tucker, M. T. Dove and D. A. Keen, Department of Earth Sciences, Cambridge University, Downing Street, Cambridge CB2 3EQ, United Kingdom Department of Physics, Oxford University, Clarendon Laboratory, Parks Road, Oxford OX1 3PU, United Kingdom 3ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, Didcot (2006)
- [2] D. BLOCH et R. GEORGES, I. S. JACOBS Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, Grenoble, France. General Electric Research and Development Center, Schenectady, N. Y., U. S. A.
- [3] D. Kasinathan, J. Kunes, W. E. Pickett Dept. Of Physics, University of California, Davis.
- [4] C. Thassana, W. Techitdheera. World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Mathematical, Computational, Physical, Electrical and Computer Engineering Vol : 6, No : 3 (2012).
- [5] A.K. Cheetham and D.A. Hope, *J. Phys. Rev B* **27**, pp 6964-6967 (1983).
- [6] K. Suzukia, T. Kanekob, H. Yoshidab, Y. Obib, H. Fujimorib, H. Moritac aTsuruoka National College of Technology, Tsuruoka 997-8511 Japan bInstitute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan cFaculty of Engineering, Yamagata University, Yonezawa 992-8510 (2000).
- [7] A. Houari. Approche ab-initio des effets magnétovolumique versus chimique dans les alliages d'insertion : les nitrures. Thèse, université de Bejaia, 2008.
- [8] J. A. Chan, Jefferson Z. Liu, Hannes Raebiger, Stephan Lany, and Alex Zunger National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado 80401 (2008).
- [9] K. Suzuki, Y. Yamaguchi, T. Kaneko, H. Yoshida, Y. Obi, H. Fujimori, and H. Morita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1084 _2001.
- [10] Walter R. L. Lambrecht, M. S. Miao, and P. Lukashev. Department of Physics, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio 44106-7079.
- [11] J. Kune, Theoretical Physics III, Center for Electronic Correlations and Magnetism, Institute of Physics, University of Augsburg, Augsburg 86135.
- [12] J.E. Pask, D.J. Singh, I.I. Mazin, C.S. Hellberg, and J. Kortus Center for Computational Materials Science, Naval Research Laboratory, Washington, DC 20375

Conclusion générale

Les travaux exposés dans ce manuscrit portent sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques, des composés MnO et MnN. La prédiction des comportements de ces matériaux a été entrepris dans le cadre des calculs ab-initio, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cela a été aussi bien fait dans le cadre de l'approximation GGA que dans celui des fonctionnelles hybrides, en utilisant la méthode PAW (Projector Augmented Wave) implémentée dans le code CP-PAW (Car. Parrinello projector Augmented Wave).

En premier lieu, Nous avons porté notre attention sur l'oxyde de manganèse MnO de structure CFC de type Rocksalt (NaCl). Nous avons tout d'abord déterminé les différentes propriétés structurales telles que le volume à l'équilibre, le paramètre de maille et le module de compressibilité. Nous trouvons que les résultats de nos calculs sont en bon accord avec ceux existant dans la littérature. Par la suite, la comparaison des énergies totales des différents caractères magnétiques nous a montré que l'état antiferromagnétique (AFM) était plus stable que l'état ferromagnétique (FM) avec la GGA comme avec les fonctionnelles hybrides. L'analyse des densités d'états nous a permis de conclure que le caractère électronique isolant obtenue dans le cas AFM est complètement changé en un caractère électronique semi-métallique dans le cas FM avec un moment magnétique de $4.66 \mu_B$. Cela étant le cas en utilisant aussi bien la GGA que les fonctionnelles hybrides. Les densités d'états des sous couches e_g et t_{2g} nous renseignent sur la configuration de haut spin de ce matériau.

En second lieu, nous nous sommes concentrés sur l'étude du mono nitrure de manganèse MnN dans les quatre structures cristallines CFC-RS, CFC-ZB, TFC-RS et TFC-ZB. A travers les résultats présentés dans ce mémoire nous pouvons conclure que dans le cadre de la GGA, la structure CFC-ZB est plus stable que la structure CFC-RS en variant l'énergie totale en fonction du volume. Ce résultat apparait en désaccord avec les résultats expérimentaux. L'utilisation des

fonctionnelles hybrides permet de corriger cette contradiction. On obtient aussi un paramètre de maille à l'équilibre théorique et un module de compressibilité en bon accord avec l'expérimental, en ce qui concerne la structure CFC-RS dans le cadre des deux approximations. L'analyse des densités d'états nous permet de noter que dans le cadre de la GGA un caractère métallique apparaît à l'état antiferromagnétique pour les structures CFC-RS et CFC-ZB. A l'état ferromagnétique le caractère métallique apparaît pour la structure CFC-RS mais un caractère isolant est noté pour la structure CFC-ZB.

Dans le cadre des fonctionnelles hybrides, nous obtenons un caractère métallique pour la structure CFC-RS et CFC-ZB à l'état antiferromagnétique ainsi que pour la structure CFC-ZB à l'état ferromagnétique. Pour la structure CFC-RS à l'état ferromagnétique, un caractère semi-métallique est noté. Les résultats obtenus pour la structure tétragonale (TFC) sont similaires aux résultats de la structures cubique (CFC).

En fin, les résultats que nous avons obtenus sont en accord avec les résultats trouvés dans la littérature (travaux expérimentaux et théoriques). Nous pouvons donc dire que le code et la méthode que nous avons employés sont assez efficaces et permettent de reproduire suffisamment les résultats observés.

Table des figures

1.1	Structure cristallin de MnO.....	11
1.2	Représentation de la base antiferromagnétique du sous réseau Mn du MnO et du plan (111) ferromagnétique.....	12
1.3	variation de l'énergie en fonction du volume du MnO obtenue à l'aide de la LAPW- LDA.....	13
1.4	Densité états du MnO a) ferromagnétique et b) antiferromagnétique obtenue l'aide LAPW-LDA.....	14
1.6	Structure cristallin de MnN.....	15
1.7	Variation de l'énergie en fonction du volume du MnN pour les structure RS et ZB obtenue à l'aide de A) GGA+U, b) GGA	17
1.8	Densité états du MnN ferromagnétique pour la structure ZB obtenue à l'aide a) GGA++U, b) GGA.....	17
2.1	Schéma représentant la différence de masse entre l'électron et le noyau dans l'approximation de Born-Oppenheimer.....	24
3.1	Variation de l'énergie totale en fonction du Volume.....	41
3.2	Densité d'états du MnO dans le cas AFM par la GGA.....	43
3.3	Densités d'états du MnO dans le cas AFM par les fonctionnels hybrides.....	43
3.4	Densité d'états du MnO dans le cas FM.....	45
3.5	Variation de l'énergie en fonction du volume du MnN a) CFC-RS, b) CFC-ZB.....	48
3.6	Variation de l'énergie $E = f(V)$ dans les deux structures CFC-RS et CFC-ZB simultanément	49
3.7	Densité d'états du MnN dans le cas AFM pour la structure CFC-RS.....	50
3.8	Densité d'états du MnN dans le cas AFM pour la structure CFC-ZB	51
3.9	Densité d'états du MnN dans le cas FM pour la structure RS.....	52
3.10	Densité d'états de MnN dans le cas FM pour la structure ZB.....	53
3.11	Variation de l'énergie en fonction du volume du MnN : a) CFC-RS, b) CFC-ZB	56
3.12	Variation de l'énergie $E = f(V)$ dans les deux structures CFC-RS et CFC-ZB	

simultanément.....	57
3.13 Densité d'états du MnN dans le cas AFM pour la structure CFC-RS.....	58
3.14 Densité d'états du MnN dans le cas AFM pour la structure CFC-ZB.....	58
3.15 Densité d'états du MnN dans le cas FM pour la structure CFC-RS.....	59
3.16 Densité d'états du MnN dans le cas FM pour la structure CFC-ZB.....	60

Liste des tableaux

1.1	Différentes propriétés du monoxyde de manganèse.....	13
1.2	Différentes propriétés du mono nitrure de manganèse (MnN).....	16
3.1	Energie total en Rydberg du MnO.....	41
3.2	Energies totales en Rydberg dans le volume expérimental par l'approximation GGA.....	47
3.3	Energie totale en Rydberg du MnN en volume expérimental par les fonctionnelles hybrides.....	54