

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BELABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par : REGGAD Abderrahmane

Spécialité : Physique

Option : Physique des matériaux

Intitulée

**Etude de Premier Principe des Propriétés
Structurales, Electroniques et Magnétiques
des Sulfures des Métaux de Transition**

Soutenue le.....

Devant le jury composé de :

Président: ABBAR Boucif

Professeur Univ Sidi-Belabbès

Examineurs: BAAZIZ Hakim

Professeur Univ de Msila

RACHED Habib

MCA Univ de Chlef

Directeur de thèse: BAGHDAD Rachid

Professeur Univ de Tiaret

Co-Directeur de thèse: BOUHAFS Bachir

Professeur Univ de Sidi-Belabbès

Année universitaire : 2017-2018

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à

L'âme de mon père

L'âme de ma mère

L'âme de ma fille

Qui m'inspirent dans tout le chemin de la vie,

*à L'âme de mon beau père qui souhaitait assister à la
présentation de ce travail*

à ma belle mère pour son soutien et sa tendresse

*Je le dédie aussi à ma chère femme qui m'a beaucoup soutenu
et pour sa patience pendant sa réalisation,*

*Je le dédie encore à toute la famille (frères, sœurs, beaux
frères et belles sœurs et autres) qui m'ont pendant ce travail*

*Je le dédie à tous les amis et les collègues qui m'ont soutenu
de près ou de loin*

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé sous la supervision du laboratoire de génie physique à l'université de Ibn Khaldoun de Tiaret sous la direction de Pr A.Bouazza et le laboratoire de modélisation et simulation en sciences des matériaux à l'université de Djilali Liabess de Sidi Bel Abbes sous la direction de Pr B.Bouhafs. Je tiens à les remercier tous pour leurs aides et leurs soutiens.

Je remercie infiniment mon encadreur le Pr R.Baghdad d'avoir accepté de diriger ce travail ; ainsi que pour son soutien et sa supervision pour qu'il soit réalisé dans cette forme.

Je remercie encore le Pr B. Bouhafs d'avoir accepté de co-encadré ce travail, ainsi pour son soutien tout au long de ce travail.

Je remercie le Pr B.Abbar d'avoir accepté de nous honorer avec sa participation et présider le jury.

J'adresse mes remerciements encore aux Pr H. Baaziz professeur à l'université de Msila et au Dr H. Rached maître de conférence à l'université de Chlef d'avoir accepté d'examiner ce travail et nous honorer avec leur participation au jury.

Je n'oublie pas d'adresser mes sincères gratitude à toute personne qui m'a aidé de loin ou de près pendant ce chemin de formation et surtout à dépasser les obstacles que j'ai rencontrés.

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES	i
LISTE DES TABLEAUX	iv
GLOSSAIRE	vi
INTRODUCTION GENERALE	1

CHAPITRE I : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction	6
I.2. Généralités sur les sulfures des métaux de transition	6
I.2.1. Les métaux de transition vs les éléments de bloc	6
I.2.1.1. Définition	6
I.2.1.2. Propriétés physiques et chimiques des éléments du bloc d	7
I.2.1.3. Propriétés expérimentales des éléments 3d	8
I.2.1.4. L'activité catalytique	10
I.2.2. Les sulfures des métaux de transition	10
I.2.2.1. Définition	10
I.2.2.2. Formation	10
I.2.2.3. L'activité catalytique	11
I.3. La cristallographie des monosulfures des métaux de transition	12
I.3.1. La structure CsCl	12
I.3.2. La structure NaCl	12
I.3.3. La structure NiAs	13
I.3.4. La structure Zinc Blende ZnS	14
I.3.5. La structure würtzite	15
I.3.6. La structure MnP	15
I.4. Le magnétisme dans les sulfures des métaux de transition	17
I.4.1. Types du magnétisme	17
I.4.1.1. Diamagnétisme	17
I.4.1.2. Paramagnétisme	17
I.4.1.3. Ferromagnétisme	18

I.4.1.4. Antiferromagnétisme	18
I.4.1.5. Ferrimagnétisme	19
I.4.2. Les interactions magnétiques	20
I.4.2.1. L'interaction d'échange	20
I.4.2.2. L'interaction anisotropique	21
I.4.2.3. L'interaction dipolaire	21
Bibliographie	22

CHAPITRE II : L'ETUDE THEORIQUE

II.1. Introduction	23
II.2. Les structures cristallines des monosulfures des métaux de transition	23
II.2.1. L'empilement des atomes	23
II.2.2. Les monosulfures et l'empilement compact	26
II.2.3. L'énergie de cohésion	27
II.2.4. La stabilité d'une structure	28
II.2.5. La compétition entre les structures NaCl et NiAs	28
II.2.6. Les données structurales	31
II.2.7. La prédiction d'une possible structure cristalline	31
II.2.7.1. La structure MnP	32
II.2.7.2. La structure NaCl	33
II.2.7.3. La structure zinc-blende	33
II.2.7.8. La structure würtzite	34
II.2.8. La transition de phase	34
II.3. La structure électronique dans les monosulfures de transition	34
II.3.1. La nature électronique	34
II.3.2. La compétition entre l'état semiconducteur et l'état métallique	36
II.3.3. La transition électronique	36
II.3.4. L'effet du champ cristallin	37
II.3.4.1. L'environnement octaédrique	37
II.3.4.2. L'environnement tétraédrique	39
II.3.4.3. Les configurations spin-haut et spin-bas	40
II.3.5. L'effet de Jahn-Teller	40
II.3.6. La demi-métallicité dans les monosulfures MSMT	41

II.4. La structure magnétique des monosulfures des métaux de transition.....	42
II.4.1. La détermination de l'état magnétique le plus stable.....	42
II.4.1.1. La méthode d'optimisation géométrique	42
II.4.1.2. La méthode des constantes de couplage d'échange	43
II.4.1.2.1. Le modèle d'Ising.....	44
II.4.1.2.2. Le modèle d'Heisenberg.....	44
II.4.1.2.3. L'application pour les structures NiAs et MnP.....	45
II.4.1.2.4. Le calcul ab-initio.....	47
II.4.2. La compétition entre l'état ferromagnétique et antiferromagnétique.....	47
Bibliographie.....	48

CHAPITRE III : L'OUTIL AB-INITIO

PARTIE I : LES THEORIES AB-INITIO

III.1.1. Introduction.....	49
III.1.2. Application de la mécanique quantique.....	49
III.1.2.1. Exposé du problème.....	49
III.1.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	50
III.1.2.3. Approximation de Hartree.....	51
III.1.3. La théorie de Hartree-Fock.....	51
III.1.3.1. L'équation de Hartree.....	51
III.1.3.2. La correction de Fock.....	52
III.1.3.3. L'équation de Hartree-Fock.....	52
III.1.3.4. Résolution des équations de Hartree-Fock.....	53
III.1.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	53
III.1.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	54

III.1.4.2. Les équations de Kohn-Sham	55
III.1.4.3. Résolution des équations de Kohn-Sham	56
III.1.4.4. La fonctionnelle d'échange-corrélation	58
III.1.4.4.1. L'approximation de la densité locale	59
III.1.4.4.2. L'approximation du gradient généralisé	60
III.1.4.4.3. La correction de Hubbard	60
III.1.4.4.4. Les fonctionnelles hybrides	61
III.1.4.5. Les effets relativistes	63

PARTIE 2 : LES METHODES DE CALCUL

III.2. 1. Introduction	66
III.2.2. La méthode LAPW	66
III.2.2.1. Les bases des méthodes du calcul	66
III.2.2.1.1. Choix du jeu des fonctions de base	66
III.2.2. 1.2.Choix des fonctions d'onde	67
III.2.2.1.3. L'approche du potentiel complet FP	67
III.2.2.2. La méthode APW	68
III.2.2.3. La méthode LAPW	71
III.2.2.3.1. Principe de la méthode	71
III.2.2.3.2. Rôles des énergies de linéarisation $E_{l,i}$	72
III.2.2.3.3. Le problème des états de semi-cœur	73
III.2.2.3.4. La méthode LAPW+Orbitales Locales (LAPW+LO)	73
III.2.2.4. La méthode APW+lo	74
III.2.2.4.1. Principe de la méthode	74
III.2.2.4.2. La méthode APW+lo+Orbitales Locales (APW+lo+LO)	75

III.4.4. La base mixte LAPW/APW+lo ou L(APW)+lo	75
---	----

PARTIE 3 : CODE DE CALCUL

III.3.1. Description générale du code de calcul wien2K	76
III.3.2. Déroulement du calcul	77
Bibliographie	81

CHAPITRE I V : RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Introduction	83
IV.2. Détails du calcul	83
IV.3. Le sulfure de nickel NiS	85
IV.3.1. La phase la plus stable NiAs	85
IV.3.1.1. Détermination de l'état magnétique fondamental	86
IV.3.1.2. Propriétés structurales	89
IV.3.1.3. Propriétés électroniques	91
IV.3.1.3.1. La structure de bandes	91
IV.3.1.3.2. La densité d'états	94
IV.3.1.3.3. La densité de charge	102
IV.3.1.4. Propriétés magnétiques	104
IV.3.1.5. L'effet de corrélation et d'échange	105
IV.3.1.5.1. L'effet de corrélation et d'échange sur les propriétés structurales	105
IV.3.1.5.2. L'effet de corrélation et d'échange sur les propriétés électroniques et magnétiques	106

IV.3.1.6. L'effet des paramètres de réseau sur les propriétés électroniques	
et magnétiques	108
IV.3.1.6.1. L'effet des paramètres de réseau sur les propriétés électroniques	108
IV.3.1.6.2. L'effet des paramètres de réseau sur les propriétés magnétiques	109
IV.3.2. La prédiction de la structure MnP	111
IV.3.2.1. Les valeurs de départ	111
IV.3.2.2. La détermination de l'état magnétique le plus stable	112
IV.3.2.3. L'optimisation structurale	114
IV.3.2.4. Les propriétés électroniques	114
IV.3.2.5. Les propriétés magnétiques	116
IV.3.2.6. L'effet de la distorsion structurale (NiAs $\rightarrow$ MnP) sur les propriétés électroniques et magnétiques	117
IV.3.3. Prédiction de la structure NaCl	119
IV.3.3.1. Les valeurs de départ	119
IV.3.3.2. La phase magnétique la plus stable	119
IV.3.3.3. L'optimisation structurale	121
IV.3.3.4. Les propriétés électroniques	122
IV.3.3.5. Les propriétés magnétiques	124
IV.3.4. La détermination de la structure la plus stable de NiS	124
IV.3.5. L'étude de la transition de phase structurale NiAs $\rightarrow$ MnP	125
IV.3.6. La prédiction de la structure ZB	126
IV.3.6.1. Les valeurs de départ	126
IV.3.6.2. L'optimisation structurale	127
IV.3.6.3. L'étude de la demi-métalllicité du NiS dans la structure ZB	128

IV.4. Les sulfures CrS, FeS et CoS	129
IV.4.1. Détermination de l'état magnétique fondamental	129
IV.4.2. Propriétés structurales	131
IV.4.3. Propriétés électroniques	132
IV.4.4. Propriétés magnétiques	134
IV.4.5. La prédiction de la structure ZB	134
IV.4.5.1. Les valeurs de départ	134
IV.4.5.2. L'optimisation structurale dans la phase ferromagnétique	135
IV.4.5.3. L'étude de la demi-métallicité des sulfures CrS, FeS et CoS	135
Bibliographie	138
CONCLUSION GENERALE	140

LISTE DES FIGURES

N°	TITRE	PAGE
Fig. I.1	La structure CsCl	12
Fig. I.2	La structure NaCl	12
Fig. I.3	La structure NiAs	13
Fig. I.4	La structure zinc blende	14
Fig. I.5	La structure würtzite	15
Fig. I.6	La structure MnP	16
Fig. I.7	Ferrimagnétisme	19
Fig. I.8	Variation de ls et $1/x$ en fonction de la température	19
Fig. II.1	L'empilement des atomes	24
Fig. II.2	Les empilements cubique et hexagonal	24
Fig. II.3	Sites tétraédriques	25
Fig. II.4	Sites octaédriques	25
Fig. II.5	Calcul de la distance de liaison à partir des paramètres de réseau	30
Fig. II.6	La relation entre les structures NiAs et MnP	32
Fig. II.7	Les 5 orbitales d	37
Fig. II.8	L'effet du champ octaédrique sur les orbitales d	38
Fig. II.9	L'effet du champ tétraédrique sur les orbitales d	39
Fig. II.10	L'effet de Jahn-Teller	41
Fig. II.11	Les différents ordres magnétiques de la structure NiAs	42
Fig. II.12	Les différents ordres magnétiques de la structure MnP	43

Fig. II.13	Constantes de couplage de la structure NiAs	45
Fig. II.14	Constantes d'échange de la structure MnP	46
Fig. III.1	Cycle auto-cohérent de la théorie DFT	58
Fig. III.2	Forme schématique du potentiel complet	67
Fig. III.3	Répartition de la maille élémentaire	69
Fig. III.4	Déroulement des programmes d'initialisation et de cycle SCF	79
Fig. IV.1	La maille élémentaire de NiS dans la structure NiAs	86
Fig. IV.2	Configurations magnétiques : (a) fm (b) afmI (c) afmII (d) afmIII	87
Fig. IV.3	Variation de l'énergie totale en fonction du volume calculée avec la méthode PBE pour les cinq configurations magnétiques	88
Fig. IV.4	Variation de l'énergie totale en fonction du volume calculée avec la méthode PBE+E pour les cinq configurations magnétiques	89
Fig. IV.5	La première zone de Brillouin de la structure NiAs	91
Fig. IV.6	La structure de bandes calculée avec la méthode PBE	92
Fig. IV.7	La structure de bandes calculée avec la méthode PBE+E ($\alpha=0.05$)	93
Fig. IV.8	La structure de bandes étendue	94
Fig. IV.9	Densité d'état totale calculée avec la méthode PBE	95
Fig. IV.10	Densité d'états calculée avec la méthode PBE+E	96
Fig. IV.11	Les électrons majoritaires et minoritaires des atomes Ni1 et Ni2	97
Fig. IV.12	Densités totales atomiques du NiS	98
Fig. IV.13	Les densités partielles des états 3d (Ni1, Ni2) et les états 3p (S)	99
Fig. IV.14	Contribution des orbitales s et d dans les atomes Ni1 et Ni2	100
Fig. IV.15	Contribution des densités partielles des états d pour les deux atomes Ni1 et Ni2	101
Fig. IV.16	Contribution des sous-états e_g et t_{eg} à la densité totale	102
Fig. IV.17	Le plan de projection (110) de la densité de charge de valence	103

Fig. IV.18	La densité de charge de valence en 3D et en contours	103
Fig. IV.19	L'effet du paramètre α sur le volume	105
Fig. IV.20	L'effet du paramètre α sur le rapport c/a	106
Fig. IV.21	L'effet du paramètre α sur le gap	107
Fig. IV.22	L'effet du paramètre α sur le moment magnétique	107
Fig. IV.23	L'effet du volume sur le gap	108
Fig. IV.24	L'effet du rapport c/a sur le gap	109
Fig. IV.25	L'effet du volume sur le moment magnétique	110
Fig. IV.26	L'effet du rapport c/a sur le moment magnétique	110
Fig. IV.27	Les différents ordres magnétiques de la structure MnP	112
Fig. IV.28	Variation de l'énergie en fonction du volume pour les cinq configurations de NiS dans la structure MnP	113
Fig. IV.29	La densité totale du NiS dans la structure MnP calculée par la méthode PBE+E	115
Fig. IV.30	Les densités totales atomiques du NiS dans la structure MnP calculées par la méthode PBE+E	116
Fig. IV.31-a	Les densités totales atomiques de NiS dans la structure NiAs	117
Fig. IV.31-b	Les densités totales atomiques de NiS dans la structure MnP	118
Fig. IV.32	Les configurations fm et afmII de la structure NaCl	120
Fig. IV.33	La variation de l'énergie en fonction du volume calculée par la méthode PBE+E dans la structure NaCl	121
Fig. IV.34	La densité totale du NiS dans la structure NaCl	122
Fig. IV.35	Les densités totales atomiques des atomes Ni1, Ni2 et S du NiS dans la structure NaCl	123
Fig. IV.36	La structure cristalline fondamentale de NiS	125
Fig. IV.37	La Transition de phase NiAs $\rightarrow$ MnP calculée par la méthode PBE+E	126
Fig. IV.38	Les densités totales des deux spins pour NiS dans la structure ZB	128
Fig. IV.39	La variation de l'énergie en fonction du volume de CrS dans la structure NiAs	130
Fig. IV.40	La variation de l'énergie en fonction du volume de FeS dans la structure NiAs	130
Fig. IV.41	La variation de l'énergie en fonction du volume de CoS dans la structure NiAs	131
Fig. IV.42	La densité totale de CrS dans la structure NiAs	132

Fig. IV.43 La densité totale de FeS dans la structure NiAs	133
Fig. IV.44 La densité totale de CoS dans la structure NiAs	133
Fig. IV.45 La densité totale de CrS dans la structure ZB	136
Fig. IV.46 La densité totale de FeS dans la structure ZB	136
Fig. IV.47 La densité totale de CoS dans la structure ZB	137

LISTE DES TABLEAUX

N°	TITRE	PAGE
Tab. I.1	Tableau périodique	6
Tab. I.2	Charge effective et rayons des orbitales 4s et 3d	8
Tab. I.3	L'état d'oxydation des métaux de transition 3d	8
Tab. I.4	L'électronégativité des métaux de transition 3d	8
Tab. I.5	La température de fusion et le rayon ionique des métaux de transition 3d ...	9
Tab. I.6	Structure électronique des métaux de transition 3d	9
Tab. I.7	Equivalence entre les structures NiAs et MnP	16
Tab. II.1	Relations entre rapport des rayons ioniques et structures	26
Tab. II.2	Rayons ioniques et rapports des rayons pour les sulfures des métaux de transition 3d	27
Tab. II.3	Electronégativité et différence $\Delta\chi$ des sulfures des métaux de transition 3d ..	29
Tab. II.4	Distance de liaison ionique, covalente et observée expérimentalement pour les sulfures des métaux de transition 3d	29
Tab. II.5	Données structurales des monosulfures MSMT	31
Tab. II.6	Lien entre l'ordre de remplissage, la structure cristalline et le caractère électronique	35
Tab. II.7	Lien entre le rapport c/a et la nature électronique	35
Tab. II.8	Distribution des électrons d dans les complexes octaédriques	38
Tab. II.9	Distribution des électrons d dans les complexes tétraédriques	39
Tab. II.10	Constantes d'échange de la structure NiAs	45

Tab. IV.1 Résultats de convergence	84
Tab. IV.2 Configurations électroniques	85
Tab. IV.3 Les paramètres de réseau et les positions atomiques de NiS	86
Tab. IV.4 Paramètres de réseau, le module de compressibilité B et sa dérivée B' de NiS calculés par les méthodes PBE, PBE+E et PBE+H	90
Tab. IV.5 Le moment magnétique de NiS	104
Tab. IV.6 Les valeurs de départ de la structure MnP	111
Tab. IV.7 Les valeurs optimales de la structure MnP dans la phase afmIII	114
Tab. IV.8 Le moment magnétique du NiS dans la structure MnP	116
Tab. IV.9 Les paramètres de réseau à partir les distances de liaison	119
Tab. IV.10 Les valeurs optimales de NiS dans la phase magnétique afmII	122
Tab. IV.11 Le moment magnétique du NiS dans la structure NaCl	124
Tab. IV.12 Les paramètres de réseau à partir des distances de liaison	127
Tab. IV.13 Les valeurs optimales de NiS dans la structure NaCl	127
Tab. IV.14 Paramètres de réseau, le module de compressibilité B et sa dérivée B' des sulfures des métaux de transition	132
Tab. IV.15 Moments magnétiques de CrS, FeS et CoS	134
Tab. IV.16 Les paramètres de réseau de départ des sulfures dans la structure ZB	135
Tab. IV.17 Les valeurs optimales des propriétés structurales	135

GLOSSAIRE

Terme Français

Terme anglais

Echange exact sur site

Onsite exact exchange

Hybride sur site

Onsite hybrid

Isolateur de transfert de charge

Charge transfer insulator

Isolateur de Mott-Hubbard

Mott-Hubbard Insulator

Effet du champ de cristal

Crystal field effect

INTRODUCTION GENERALE

"L'imagination est plus importante que le savoir."

Albert Einstein

INTRODUCTION GENERALE

Si pendant très longtemps, l'homme s'est contenté d'une exploitation directe et simple des matériaux mis à disposition par la nature ; les progrès scientifiques et technologiques ont considérablement modifié son approche. Que ce soit pour la médecine, l'industrie automobile ou encore les composants électroniques, les matériaux jouent un rôle prépondérant. L'ère des matériaux sur mesure est arrivée ; il y a fort à parier que le futur verra la prolifération des matériaux dits « intelligents », à savoir capables de modifier leurs propriétés en fonction de leurs conditions d'utilisation.

L'étude des matériaux est très variée puisqu'elle porte sur des domaines aussi divers que les polymères, les céramiques, les métaux et alliages, les matériaux optiques et électroniques, les composites ou les matériaux du vivant. Pour chacun d'entre eux, il s'agit d'appréhender les structures de la matière à l'échelle microscopique, voire atomique afin de comprendre ses propriétés macroscopiques.

La compréhension de la relation entre la microstructure et les performances des matériaux requiert l'utilisation des techniques d'observation de pointe comme la microscopie électronique ou les mesures spectroscopiques. Ces informations sont complétées par la simulation, un procédé devenu fondamental dans l'approche moderne des sciences des matériaux.

La simulation numérique consiste à reprendre par le calcul numérique le fonctionnement d'un système préalablement décrit par un ensemble de modèles. Elle s'appuie sur des méthodes mathématiques numériques et des informations spécifiques. Les principales étapes de la réalisation d'une étude par simulation numérique sont communes à de nombreux secteurs de la recherche.

La simulation par ordinateur est un moyen permettant de contourner certaines difficultés de l'approche théorique ; elle est un outil de choix là où l'expérience

est confrontée à des impossibilités. Cette approche à mi-chemin entre la théorie et l'expérience a permis d'obtenir, dans de nombreux domaines, des résultats importants.

La simulation numérique à l'échelle atomique permet d'évaluer les propriétés physiques d'un système de particules en interaction. Les trois principales méthodes sont la dynamique moléculaire, la simulation Monté Carlo et les méthodes *ab-initio*. Ces méthodes, parfois lourdes à mettre en œuvre et relativement couteuses en temps de calcul, ont l'avantage de conduire à des résultats exacts dans le cadre d'une description donnée du système. Nous citerons entre autres la nature, les propriétés des particules et le modèle énergétique ...etc.

Le terme *ab-initio* est un terme latin. Ce nom est utilisé pour montrer que le calcul des propriétés est dérivé directement des principes théoriques sans la prise en compte de données expérimentales.

Les méthodes *ab-initio* permettent, en principe, de donner une estimation de quantités physiques mesurables comparables à l'expérience. Basées sur les principes de la mécanique quantique, elles donnent un calcul le plus exact possible de l'énergie d'un système constitué de plusieurs atomes à partir de la structure électronique de chaque élément constitutif en résolvant l'équation de Schrödinger. Il existe néanmoins différentes approches faisant appel à différentes approximations.

Les méthodes les plus exactes, telles que la Monté Carlo Quantique (QMC) ou bien les méthodes post-Hartree-Fock sont limitées à un très faible nombre d'atomes inéquivalents (une dizaine d'atomes). Pour cette raison, elles sont beaucoup moins utilisées que les méthodes issues de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui a valu le prix Nobel de chimie à Walter Kohn en 1998. Les méthodes de la DFT permettent de traiter quelques dizaines à quelques centaines d'atomes tout en restant dans les limites de la précision des méthodes de type Hartree-Fock.

Les méthodes des ondes planes augmentées (LAPW et APW+lo) sont parmi les méthodes les plus performantes au sein de la théorie de la DFT. Elles sont

incorporées dans le code de calcul appelé wien2K qui est employé aujourd'hui par plus de 2200 groupes de chercheurs pour étudier les propriétés des matériaux à l'échelle atomique (le site internet de ce progiciel est : www.wien2k.at).

Le code de wien2K effectue des calculs tous-électrons et prend en considération les effets relativistes parmi d'autres.

Notre travail consiste à adopter une nouvelle approche qui sert à apparier deux études qui nous semblent fortement corrélées pour pouvoir traiter les matériaux de façon détaillée. Ces études sont l'étude théorique prédictive et le calcul *ab-initio* vérificatif. L'étude théorique permet d'évoquer les connaissances nécessaires pour pouvoir prédire tout résultat obtenu avec un calcul *ab-initio*. Ce dernier n'est qu'un outil utilisé pour pouvoir vérifier les résultats de prédiction. L'objectif de notre travail est l'aspect qualitatif de l'étude qui permet de cerner les corrélations qui existent entre les propriétés structurales, électroniques et magnétiques.

Pour appliquer cette approche, on a choisi d'étudier les monosulfures à base des métaux de transition qui sont riches par leurs propriétés structurales, électroniques et magnétiques. On a sélectionné d'étudier, en première étape, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du sulfure de nickel NiS qui se cristallise dans la structure NiAs ; et puis élargir l'étude à trois autres sulfures qui sont CrS, FeS et CoS qui se cristallisent dans la même structure. Le sulfure de nickel NiS est considéré comme un isolant de Mott ou isolant de transfert de charge tandis que les autres sulfures ont un caractère métallique. Les matériaux sont connus comme des composés antiferromagnétiques.

Pour étudier les propriétés structurales, l'étude théorique permet de vérifier si les monosulfures à base des métaux de transition cristallisant dans la structure NiAs pourront se transformer vers la structure MnP qui est considérée comme une distorsion de la première. L'étude théorique nous permet aussi d'étudier la possibilité d'existence d'autres structures telles que NaCl, ZB et WZ pour les matériaux considérés. Pour étudier les propriétés électroniques, on cherche à étudier la compétition entre l'état métallique et l'état semiconducteur et sa

relation avec les corrélations qui existent entre les électrons d. On cherche aussi à découvrir la relation qui existe entre la demi-métallicité et les structures zinc blende d'un côté et le ferromagnétisme d'un autre côté. Pour étudier les propriétés magnétiques, on étudie la compétition entre l'état ferromagnétique et antiferromagnétique et sa relation avec la structure cristalline et la structure électronique.

L'étude *ab-initio* permet de déterminer une valeur convenable pour un paramètre α ajustable au sein de la méthode hybride qui sera plus tard utilisé pour tous les calculs faits soit pour le monosulfure de nickel NiS ou pour les autres sulfures (CrS, FeS et CoS). L'étude *ab-initio* permet de vérifier l'existence des structures MnP et NaCl pour le NiS et vérifier encore si la valeur choisie pour le paramètre α pourrait donner la structure NiAs comme la structure la plus stable pour tous les sulfures.

L'étude *ab-initio* permet de vérifier l'existence de la demi-métallicité dans tous les sulfures étudiés dans la structure zinc blende et dans la phase ferromagnétique.

La principale application des monosulfures des métaux de transition est son utilisation dans des domaines nécessitant une activité catalytique comme dans le domaine pétrolier.

Cette thèse est divisée en quatre chapitres :

Le premier chapitre présente une recherche bibliographique sur les éléments de transition ainsi que sur les monosulfures des métaux de transition MSMT 3d. Cette recherche inclut l'étude de la cristallographie, structure électronique et le magnétisme dans les monosulfures MSMT.

Le deuxième chapitre traite l'étude théorique prédictive basée sur les règles de la cristallographie pour la prédiction des structures cristallines des matériaux considérés. Il traite aussi l'étude de la prédiction électronique et magnétique de ces matériaux.

Au troisième chapitre, nous exposons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec ses principes théoriques et les approximations faites ; ainsi que les méthodes et code de calcul.

Le dernier chapitre est consacré aux résultats des calculs et à leur interprétation. Ce chapitre présente les détails du calcul, ainsi qu'une discussion des résultats obtenus.

Enfin, nous terminons la thèse par une conclusion générale.

CHAPITRE I

RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

*" Dieu a crée le silicium pour la microélectronique et l'arséniure de
galium pour l'optoélectronique et le carbone pour la vie."*

R.Suris (Communication privée)

CHAPITRE I

RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction

Les pnictures et les chalcogénures à base des éléments de transition qui se cristallisent dans la structure NiAs à des très hautes températures ont attiré une grande attention en raison de la large variété de leurs propriétés physiques, en particulier l'ordre magnétique et la transformation structurale du type NiAs vers le type MnP [1].

I.2. Généralités sur les sulfures des métaux de transition

I.2.1. Les métaux de transition VS les éléments de bloc d

I.2.1.1. Définition

Par définition, les éléments *d* sont les éléments appartenant au bloc *d* de la classification périodique. Leur configuration électronique est en général du type $(n-1)d^xns^2$, avec *n* variant de 4 à 7 et *x* de 1 à 10.

Les éléments *d* diffèrent entre eux par le remplissage de la sous-couche $(n-1)d$, la couche externe *s* ne comportant au maximum que deux électrons. Il en résulte de grandes analogies dans leurs propriétés. Par exemple, ils ont la propriété d'exister sous plusieurs degrés d'oxydation [2].

Transition Metals (d-block)

21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg
	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn

Tableau I.1 : Les métaux de transition 3d.

On appelle métaux de transition, les éléments appartenant aux blocs d ou f et présentant une couche d ou f partiellement remplie dans l'un de leur degré d'oxydation courant. On va limiter notre étude aux éléments du bloc 3d et leurs métaux de transition associés. Les éléments Sc et Zn ne sont pas considérés comme des métaux de transition [2].

I.2.1.2. Propriétés physiques et chimiques des éléments du bloc 3d

- Tous les métaux du bloc 3d sont ductiles, brillants. Ils sont caractérisés par un éclat métallique argenté sauf le cuivre qui est respectivement de couleur rouge-brun.
- Ils sont malléables, c'est-à-dire qu'ils peuvent être réduits en feuilles par martelage ou passage dans un laminoir.
- Ils sont bons conducteurs d'électricité et de chaleur. Le zinc présente une température de fusion faible par rapport aux autres éléments 3d.
- Certains éléments présentent des anomalies dans leurs propriétés électriques et magnétiques, conduisant à la supraconductivité caractérisée par une chute brutale de la conductivité d'un métal (V) et le ferromagnétisme donnant à la matière des propriétés d'aimants permanents (Fe, Co, Ni).
- Excepté l'élément de la première colonne (Sc), la plupart des métaux d'éléments 3d sont peu réactifs vis à vis de l'eau à température ordinaire. Au contact de l'atmosphère, ils se recouvrent d'une fine pellicule d'oxyde qui protège le métal d'attaque chimique dans les conditions standards.
- La chimie des éléments 3d est largement gouvernée par la formation d'ions. Les métaux de transition étant dans leur grande majorité très électropositifs (l'électronégativité n'excède pas 1.7, cas du zinc), ils forment facilement des complexes.
- Leur caractéristique la plus importante est la gamme étendue de leur degré d'oxydation. Les états d'oxydation +3 pour Sc et +2 pour Zn qui rend la sous-couche d du Sc vide et de Zn complète ; ce qui est la cause principale de leur exclusion d'être des métaux de transition [2].

I.2.1.3. Propriétés expérimentales des éléments 3d [4]**- Charge effective et rayon (en pm) des orbitales 4s et 3d**

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$Z^*(4s)$	4,63	4,82	4,98	5,13	5,28	5,43	5,58	5,71	5,86	5,97
$Z^*(3d)$	7,12	8,14	8,98	9,76	10,53	11,18	11,86	12,53	13,20	13,88
$r(4s)$	180	166	152	141	131	122	114	107	103	97
$r(3d)$	61	55	49	45	42	39	36	34	32	30

Tableau I.2 : Charge effective et rayons des orbitales 4s et 3d.

- L'état d'oxydation

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3	3,4	2, 3, 4, 5	2, 3, 4, 6	2, 3, 4, 6, 7	2, 3	2, 3	2	1, 2	2

Tableau I.3 : L'état d'oxydation des métaux de transition 3d.

- L'électronégativité

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
1,2	1,3	1,5	1,6	1,6	1,6	1,7	1,8	1,8	1,7

Tableau I.4 : L'électronégativité des métaux de transition 3d.

- La température de fusion et le rayon ionique

Métal	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
T de fusion/°C	1541	1668	1910	1857	1247	1538	1495	1455	1083	420
Rayon atomique	1.62	1.47	1.34	1.28	1.27	1.26	1.25	1.24	1.28	1.34
Rayon Ionique Pauling	M ⁺	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	M ²⁺	/	0.90	0.88	0.84	0.80	0.76	0.74	0.72	0.96
	M ³⁺	0.81	0.76	0.74	0.69	0.66	0.64	0.63	0.62	/

Tableau I.5 : La température de fusion et le rayon ionique des métaux de transition 3d.

- Structure électronique [2]

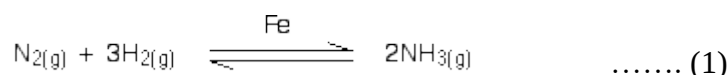
21 Scandium, Sc	[Ar]3d ¹ 4s ²	[Ar]3d 4s
22 Titane, Ti	[Ar]3d ² 4s ²	[Ar]3d 4s
23 Vanadium, V	[Ar]3d ³ 4s ²	[Ar]3d 4s
24 Chrome, Cr	[Ar]3d ⁵ 4s ¹	[Ar]3d 4s
25 Manganèse, Mn	[Ar]3d ⁵ 4s ²	[Ar]3d 4s
26 Fer, Fe	[Ar]3d ⁶ 4s ²	[Ar]3d 4s
27 Cobalt, Co	[Ar]3d ⁷ 4s ²	[Ar]3d 4s
28 Nickel, Ni	[Ar]3d ⁸ 4s ²	[Ar]3d 4s
29 Cuivre, Cu	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	[Ar]3d 4s
30 Zinc, Zn	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²	[Ar]3d 4s

Tableau I.6 : Structure électronique des métaux de transition 3d.

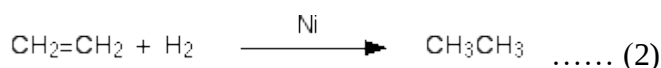
I.2.1.4. L'activité catalytique

Les métaux de transition et leurs composés fonctionnent comme catalyseurs soit en raison de leur capacité à changer l'état d'oxydation, soit dans le cas des métaux, pour adsorber d'autres substances sur leur surface et les activer dans le processus [6].

- **Le fer dans le processus Haber** : Le procédé Haber combine l'hydrogène et l'azote pour fabriquer de l'ammoniac à l'aide d'un catalyseur au fer.



- **Le Nickel dans l'hydrogénation des liaisons C = C** : Cette réaction est au cœur de la fabrication de la margarine à partir d'huiles végétales. Cependant, l'exemple le plus simple est la réaction entre l'éthène et l'hydrogène en présence d'un catalyseur au nickel.



I.2.2 Les sulfures des métaux de transition

I.2.2.1. Définition

Les sulfures des métaux de transition SMT sont des composés chimiques ioniques formés des atomes de soufre et des atomes d'un métal de transition. Les monosulfures des métaux de transition à étudier sont des composés binaires de formule MS (avec M : métal et S : élément de soufre) composés des métaux de transition 3d.

I.2.2.2. Formation

Les sulfures des métaux de transition sont des alliages ioniques qui sont formés à partir d'une solution solide d'un métal de transition (cation) et de l'élément de soufre (anion). Le réseau cristallin résultant est présenté sous forme de deux réseaux (appelés souvent sous-réseaux) décalés l'un par rapport à l'autre : le réseau des cations et le réseau des anions. La stabilité du cristal exige que l'édifice solide possède l'énergie la plus faible possible, ce qui se traduit par la mise en contact du plus grand nombre possible d'ions de signes opposés, l'ensemble restant électriquement neutre [6].

L'interaction entre les deux ions formés est due essentiellement à l'attraction électrostatique entre deux charges opposées. Les ions formés ont la configuration du gaz rare le plus proche dans la classification périodique ; ils ont 8 électrons sur la couche externe ($ns^2 np^6$).

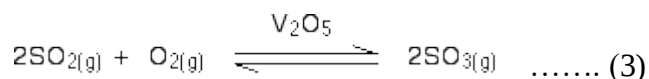
Les anions étant plus volumineux que les cations ; ce sont eux qui imposent le type d'empilement, les cations se logent dans les interstices du réseau anionique.

Les interactions coulombiennes, plus ou moins fortes, vont avoir pour conséquence la modification des possibilités d'occupation des sites : les forces d'attraction tendront à mettre en contact entre eux cations et anions, les forces de répulsion visant en revanche à séparer les anions (ou cations) les uns des autres [6].

I.2.2.3. L'activité catalytique

L'activité catalytique des sulfures des métaux de transition ressemble à celle des oxydes des métaux de transition.

- **L'oxyde de vanadium dans le processus de contact** : Au cœur du processus de contact, une réaction qui convertit le dioxyde de soufre en trioxyde de soufre, le dioxyde de soufre gazeux est transmis avec de l'air (en tant que source d'oxygène) sur un catalyseur à base d'oxyde de vanadium solide (V) [6].



- **Les ions de fer dans la réaction entre les ions de persulfate et les ions d'iodure** : Les ions de Persulfate (peroxodisulfate ions), $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, sont des agents oxydants très puissants. Les ions d'iodure sont très facilement oxydés à l'iode. Et pourtant, la réaction entre eux en solution dans l'eau est très lente. La réaction est catalysée par la présence d'ions fer (II) ou fer (III).



I.3. La cristallographie des monosulfures des métaux de transition

Les monosulfures des métaux de transition MSMT 3d sont des composés faiblement ioniques présentant un grand degré de covalence. On présente les structures possibles pour ce type de composés de formule chimique MX (appelée souvent AB).

I.3.1. La structure CsCl

Dans cette structure, Les ions Cl^- forment un réseau cubique simple et les ions Cs^+ occupent les sites. Autrement dit deux sous-réseaux cubiques simples décalés de $a \frac{\sqrt{3}}{2}$. Le groupe d'espace est $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (# 221) et les atomes occupent les positions suivantes : $\text{Cl}^- (0, 0, 0)$; $\text{Cs}^+ (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ [5]. La représentation de la structure CsCl est donnée sur la figure I.1.

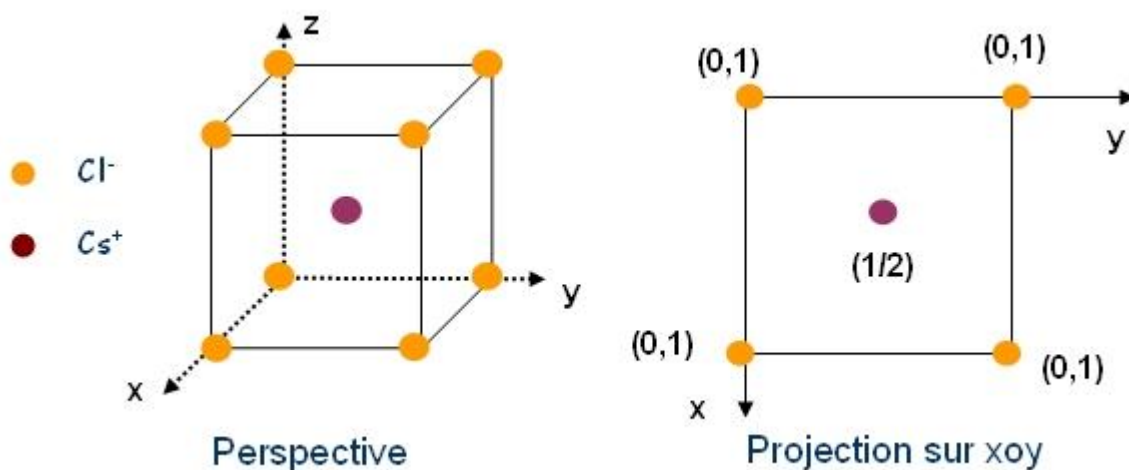


Fig. I.1 : La structure CsCl.

I.3.2. La structure NaCl

Dans cette structure, les atomes S présentent un empilement cubique ABCABC. Les atomes M occupent tous les sites octaédriques de cet empilement. Le groupe d'espace est $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ et les atomes occupent les positions suivantes : $\text{Cl} (4a) : 0,0,0$ $\text{Na} (4a) : 0,0,1/2$ [5] .

Les atomes S sont environnés par six atomes métalliques M qui forment un octaèdre. La représentation de la structure NaCl est donnée sur la figure I.2.

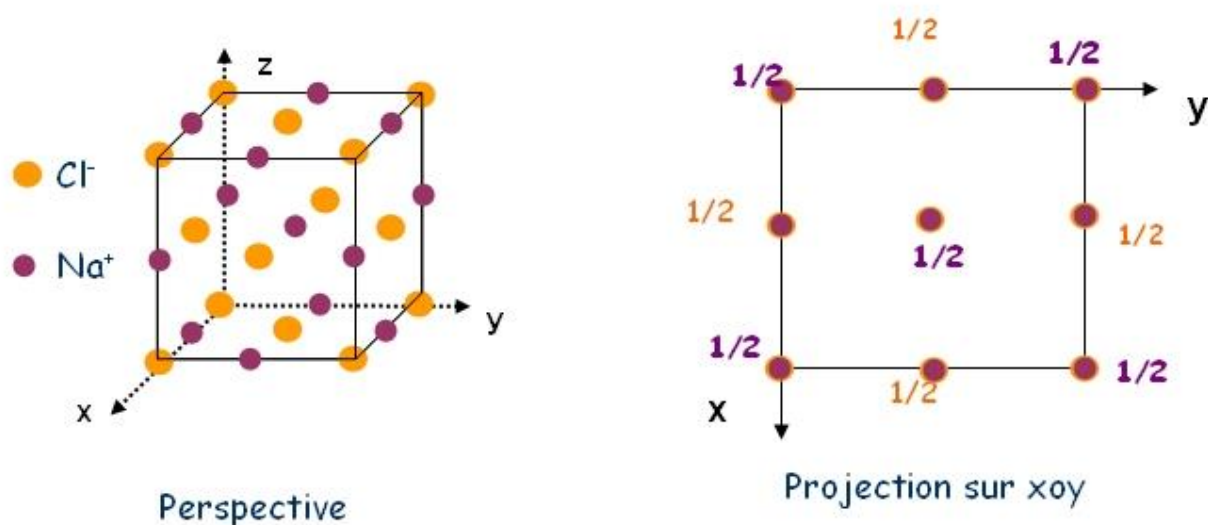


Fig. I.2. La structure NaCl.

I.3.3. La structure NiAs

Dans cette structure, les atomes S présentent un empilement hexagonal ABAB qui a un rapport idéal $c/a = \frac{\sqrt{8}}{3} = 1.633$. Les atomes M occupent tous les sites octaédriques de cet empilement et forment un plan hexagonal suivant l'axe c. Le groupe d'espace est $P6_3/mmc$ et les atomes occupent les positions suivantes : Ni (2a) : 0,0,0 As(2c) $1/3, 2/3, 1/4$ [5].

Les atomes S sont environnés par six atomes métalliques M qui forment un prisme à base triangulaire. La représentation de la structure NiAs est donnée sur la figure I.3.

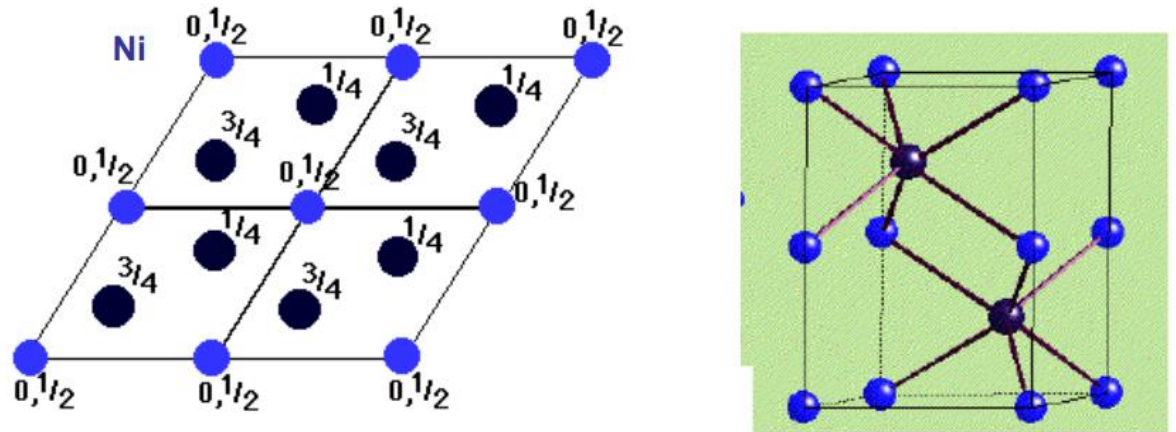


Fig. I.3. La structure NiAs.

I.3.4. La structure Zinc Blende ZnS

C'est la structure du sulfure de zinc ZnS (ou sphalérite) qui est une structure voisine de celle du diamant. Les ions S^{2-} occupent les nœuds du réseau CFC et les ions Zn^{2+} la moitié des sites tétraédriques du réseau. Le motif est formé de deux atomes: 1 atome Zn (0,0,0) et 1 atome S ($1/4, 1/4, 1/4$) [5].

La représentation de la structure zinc blende est donnée sur la figure I.4.

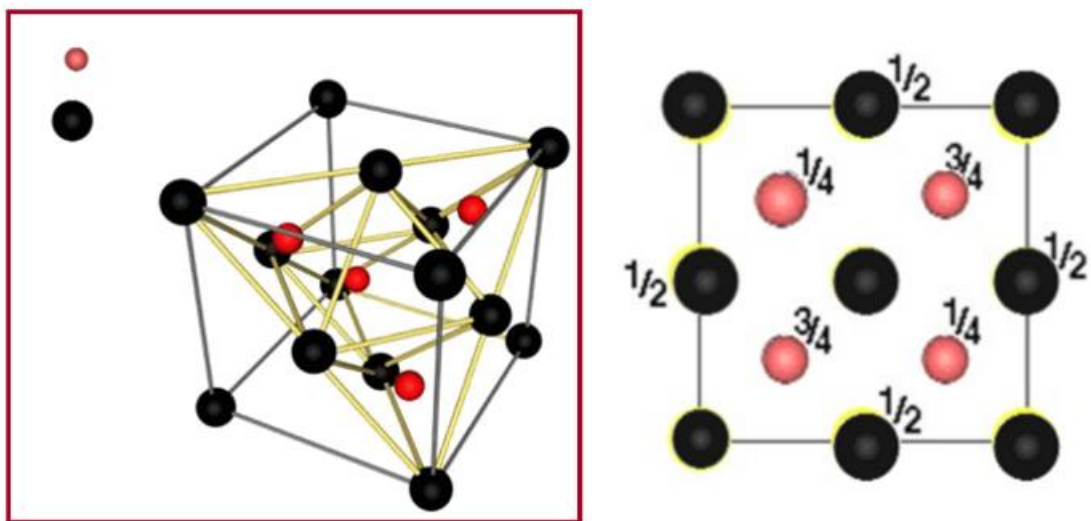


Fig. I.4. La structure zinc blende.

I.3.5. La structure würtzite

La structure würtzite est la variété hexagonale du ZnS cubique. Les ions S^{2-} forment une structure hexagonale compacte HC et les ions Zn^{+2} occupent la moitié des sites tétraédriques. Les cations Zn^{2+} forment une structure HC analogue à celle des anions S^{2-} mais décalée par une translation de type $(0,0,5/8)$ [5]. La structure de würtzite est donnée sur la figure I.5.

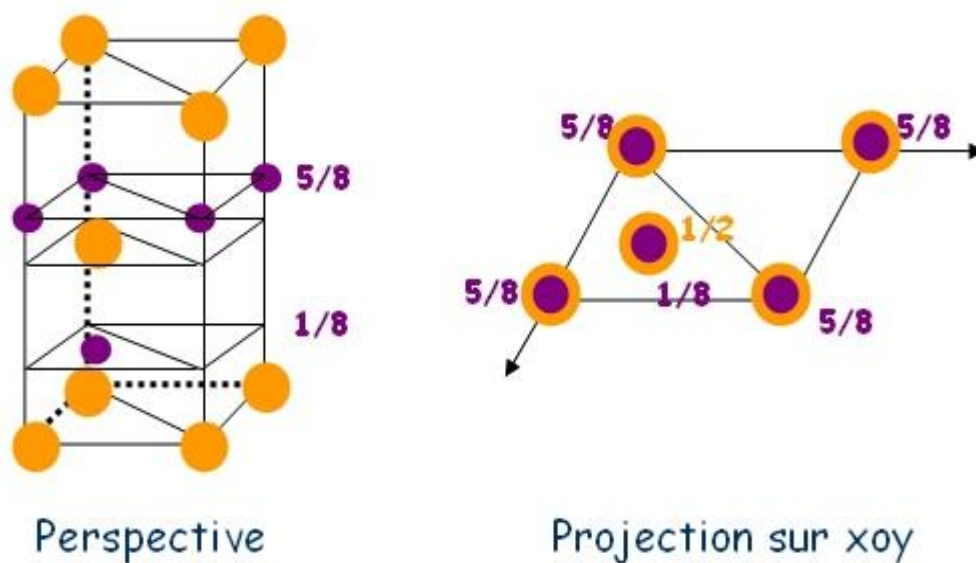


Fig. I.5. La structure würtzite.

I.3.6. La structure MnP

Selon Hagg [8] et Fylking [9], la structure MnP ($B3_1$) qui a la symétrie $Pnma$ est considérée comme une distorsion orthorhombique de la structure hexagonale NiAs (B8). Pour illustrer la relation entre les structures NiAs et MnP, on va déterminer deux structures orthohexagonales de basse symétrie équivalente à la structure NiAs qui ont les symétries $cmcm$ et $Pnma$ et dont la maille élémentaire est la double de celle de NiAs [10]. Une faible distorsion de cette nouvelle structure va nous donner la structure MnP.

Les paramètres de réseau et les positions atomiques des structures équivalentes (idéale et distordue) sont portés dans le tableau I.7.

	P6 ₃ /mmc (194)	Cmcm (63)	Pnma (62)	Pnma (62)
Positions Wychoff	Ni : 2a As : 2c	Ni : 4c As : 4c	Ni : 4c As : 4c	Mn : 4c P : 4c
Paramètres de réseau	a _{B8} c _{B8}	a _{orthohex} = a _{B8} b _{orthohex} = a _{B8} x $\sqrt{3}$ c _{orthohex} = c _{B8}	a _{B31} = c _{B8} b _{B31} = a _{B8} c _{B31} = a _{B8} x $\sqrt{3}$	a _{B31} = c _{B8} b _{B31} = a _{B8} c _{B31} = a _{B8} x $\sqrt{3}$
Positions atomiques	Ni : 0,0,0 As : 1/3,2/3,1/4	Ni : 0,0,0 As : 0,1/3,1/4	Ni : 0,1/4,1/4 As : 1/4,1/4,7/12	Mn : x,1/4,z avec x≈0.005 et z≈ 0.20 P : x,1/4,z avec x≈0.20 et z≈ 0.57

Tableau I.7 : Equivalence entre les structures NiAs et MnP.

La figure I.6 représente la structure cristalline de type MnP.

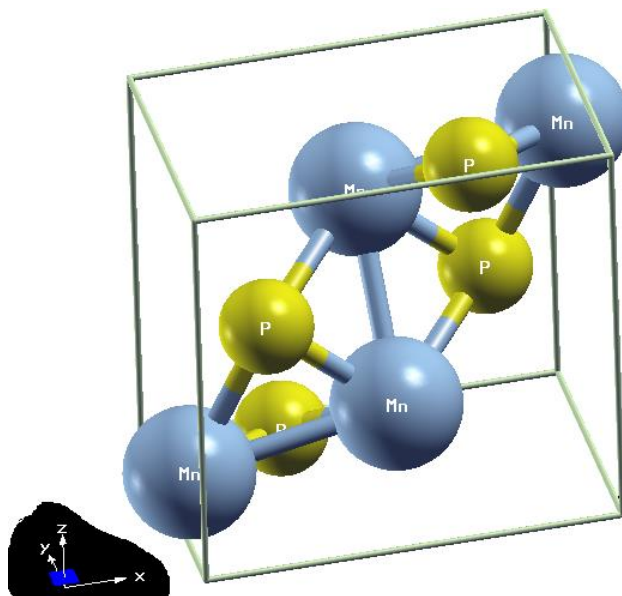


Fig. I.6. La structure MnP.

I.4. Le magnétisme dans les sulfures des métaux de transition

I.4.1. Types du magnétisme

I.4.1.1. Diamagnétisme

Ce type de magnétisme est caractérisé par une susceptibilité relative négative, de faible amplitude. Le diamagnétisme est dû à un mouvement orbital des électrons, provoqué par le champ magnétique appliqué. Les gaz rares, certains métaux, la plupart des métalloïdes et un grand nombre de composés organiques sont diamagnétiques. Leurs susceptibilités relatives, de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} , présentent peu d'intérêt pour l'ingénieur.

Dans un matériau diamagnétique, tous les électrons sont appariés et le moment magnétique total est nul. Le champ magnétique appliqué cause une déformation des orbitales de manière que la circulation des électrons crée un champ magnétique qui s'oppose au champ extérieur, ce qui diminue le champ magnétique à l'intérieur du matériau [11].

I.4.1.2. Paramagnétisme

Le paramagnétisme est caractérisé par une susceptibilité relative positive, de faible amplitude, c'est à dire comprise entre 10^{-6} et 10^{-3} . Il se rencontre dans les substances dont les atomes possèdent un moment magnétique permanent, lorsque ces moments ne sont pas couplés les uns aux autres. Sous l'action d'un champ magnétique, ces moments tendent à s'aligner. Toutefois, la polarisation qui en résulte demeure très faible, car l'effet de l'agitation thermique qui oriente aléatoirement les moments magnétiques reste prépondérant. A quelques exceptions près telles que l'uranium et le titane, la susceptibilité relative suit la loi de Curie, c'est-à-dire qu'elle varie en raison inverse de la température absolue [11].

Sont paramagnétiques la plupart des gaz, certains métaux, en particulier les matériaux alcalins, quelques sels, les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques lorsqu'ils sont chauffés au-dessus de leur température de Curie.

Dans un matériau paramagnétique, il y a des électrons non-appariés (métaux de transition, etc.) et le moment magnétique total n'est pas nul. Sous l'effet du champ

magnétique appliqué, ces moments magnétiques élémentaires d'origines de spin et d'orbital, tendent à s'aligner avec le champ extérieur, ce qui augmente l'intensité du champ à l'intérieur du matériau. Le paramagnétisme est déterminé par les propriétés des atomes individuels. L'effet diamagnétique existe, mais il est submergé par l'effet dominant du paramagnétisme.

I.4.1.3. Ferromagnétisme

Le ferromagnétisme est le type de magnétisme résultant de l'alignement de moments magnétiques permanents, ces moments étant orientés parallèlement les uns aux autres par une interaction mutuelle appelée couplage ferromagnétique. Les matériaux ferromagnétiques présentent donc également une polarisation spontanée. L'agitation thermique croissant avec la température a tendance à redistribuer aléatoirement les moments magnétiques, ce qui rend le matériau paramagnétique au dessus d'une température appelée température de Curie [11].

Le spin et le mouvement orbital des électrons engendrent des moments magnétiques dus au spin (magnétisme de spin: $+\mu_B$ ou $-\mu_B$) et des moments magnétiques orbitaux (magnétisme orbital: $m\mu_B$ - m est le nombre quantique magnétique). Magnéton de Bohr: $\mu_B = (e \hbar / 4 \pi m_e)$.

I.4.1.4. Antiferromagnétisme

L'antiferromagnétisme se distingue par une variation de la susceptibilité en fonction de la température d'une allure très particulière. Comme dans les matériaux paramagnétiques, les atomes portent un moment magnétique permanent, toutefois ces moments ne sont plus indépendants les uns des autres mais au contraire fortement liés. De cette interaction, qui porte le nom de couplage antiferromagnétique, résulte un arrangement antiparallèle des moments. Lorsque la température augmente, cet arrangement se dégrade. Au-delà d'une température appelée température de Néel Θ_N , le comportement des matériaux antiferromagnétiques devient comparable à celui des matériaux paramagnétiques, mais en général l'extrapolation de $1/\chi(T)$ ne passe pas par l'origine. Un assez grand nombre d'oxydes, de chlorures et autres composés des métaux de transition sont antiferromagnétiques [11].

I.4.1.5. Ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme est le magnétisme d'une classe d'oxydes appelés ferrites. Dans la structure cristalline de ces matériaux, on peut distinguer deux familles de sites A et B, occupés par des ions possédant des moments magnétiques m_A et m_B respectivement. Le nombre de sites A diffère du nombre de sites B et le plus souvent m_A différent de m_B . Le fort couplage antiferromagnétique existant entre les sites A et B provoque donc une polarisation spontanée I_s , c'est-à-dire, une polarisation existant en l'absence d'un champ magnétique appliqué [11].

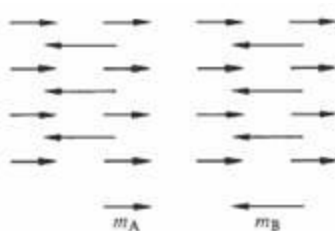


Fig. I.7 : Ferrimagnétisme.

Cette polarisation spontanée varie en fonction de la température comme l'indique la figure I.8. L'agitation thermique croissant avec la température a tendance à redistribuer aléatoirement m_A et m_B . Il en résulte une diminution de I_s , qui s'annule pour une température Θ appelée température de Curie. (Dans certains cas, $I_s(T)$ peut avoir une allure différente de celle de la figure I.8, et présenter par exemple un maximum pour une température comprise entre 0 et Θ). Au-dessus de la température de Curie, on retrouve, progressivement, un comportement paramagnétique. L'asymptote de $1/X$ coupe généralement l'axe T dans sa partie négative.

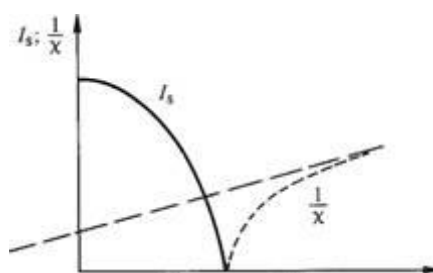


Fig. I.8 : Variation de I_s et $1/x$ en fonction de la température.

Attention: ce graphique est une superposition de représentations de deux grandeurs différentes, en l'occurrence I et $1/X$, qui évoluent de manière inverse.

I.4.2. Les interactions magnétiques

Les interactions magnétiques sont les interactions qui existent entre les moments magnétiques atomiques qui permettent de déterminer la nature magnétique des matériaux. Il y a plusieurs types d'interactions magnétiques qui se rivalisent pour contrôler l'état magnétique du matériau [12].

I.4.2.1. L'interaction d'échange

L'interaction d'échange est d'origine électrostatique (coulombienne) et elle est la conséquence directe de l'antisymétrisation des fonctions d'onde des électrons introduite par Pauli. L'interaction d'échange est une interaction à courte portée entre premiers voisins ou plus.

Il existe plusieurs types d'échange :

a- L'échange direct ou l'échange d'Heisenberg

L'origine physique de l'interaction d'échange direct vient du principe de Pauli et de l'interaction coulombienne à courte portée (atomes premiers voisins) entre des moments magnétiques individuels. L'échange direct est l'interaction dominante dans les monosulfures MSMT 3d cristallisant dans la structure NiAs à cause du contact direct entre les atomes des métaux de transition.

b- L'échange indirect de RKKY

Un échange entre deux ions à travers un gaz d'électrons. C'est l'échange de RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya et Yosida).

c- Le superéchange d'Anderson

Il arrive que deux ions magnétiques soient séparés par un ion non magnétique. Dans ce cas, ces deux ions magnétiques peuvent avoir une interaction « médiatisée » par leur voisin commun non magnétique. Cette interaction s'appelle superéchange. Il s'agit d'un effet cinétique. L'échange du superéchange est présent avec celui direct dans les MSMT

3d qui se cristallisent dans la structure NiAs. Le superéchange est considéré aussi comme un échange indirect.

d- L'échange itinérant

C'est une interaction très importante qui existe entre les électrons de conduction du métal (c'est par exemple le cas de métaux tels que Fe, Ni, Co).

Ici, le modèle de Stoner est le plus applicable. Dans le modèle de Stoner, le moment magnétique de spin seulement par atome dans un matériau ferromagnétique est donné par la différence entre le nombre d'électrons par atome dans les états de spin majoritaire et minoritaire.

I.4.2.2. Interaction anisotropique

Cette anisotropie est due à la structure cristallographique de matériau. Elle est le résultat de l'interaction spin-orbite [12] qui traduit le couplage entre le moment orbital et le spin de l'électron dans le réseau cristallin. Les moments magnétiques orbitaux des atomes magnétiques dans un solide possèdent une orientation préférentielle dans l'espace qui est déterminée par la structure cristallographique du matériau. D'un autre côté, grâce aux interactions spin-orbite, le moment magnétique de spin a aussi une orientation préférentielle comme l'orbitale. Et finalement, ce couplage permet d'aligner l'aimantation selon une orientation préférentielle due à la direction cristallographique.

I.4.2.3. L'interaction dipolaire

L'interaction dipolaire entre premiers voisins est négligeable devant le couplage d'échange, comme d'ailleurs à l'anisotropie magnétocristalline. Toutefois l'interaction dipolaire est à longue portée, elle décroît en $1/r^3$ et elle concerne un nombre de spins qui croît comme le volume.

Bibliographie

- [1] K.MOTIZUKI, Electronic structure and Spin Fluctuations of NiAs-type Transition-Metal Compounds. Recent Advances in Magnetism of Transition Metal Compounds.
- [2] M. Gerloch, E.G. Constable, Transition Metal Chemistry.
- [3] M.SATAKE, Y.MIDO, CHEMISTRY OF TRANSITION ELEMENTS, DISCOVERY PUBLISHING HOUSE, INDIA.
- [4] Claude ANIES, Cours de chimie, chapitre XVI : Théorie du champ cristallin appliquée aux complexes des métaux de transition octaédriques.
- [5] N. EL Jouhari, cours de chimie, chapitre III : LES CRISTAUX IONIQUES.
- [6] Jim CLARK, Cours of chemistry, Helping you to understand Chemistry, Chemguide.
- [7] L'indispensable en état solide, 1^{er} cycle universitaire scientifique, Sous la direction de Geneviève M.L.Dumas et Roger I.Ben-Aïm.
- [8] Hagg G 1929 Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis 7 95.
- [9] K.-E.FYLKING (1934) Arkiv. Kemi Min. Geol. 11B, No. 48.
- [10] Stig Rundqvist, Acta Chemica Scandinavica.(1962), T. 16. 287- 292.
- [11] David Jiles, Introduction to magnetism and magnetic materials, SPRINGER-SCIENCE+BUSINESS MEDIA, B.V.
- [12] B. D. Cullity, C. D. Graham, Introduction to magnetic materials, A JOHN WILEY et SONS, INC, PUBLICATION.

CHAPITRE II

L'ETUDE THEORIQUE

" Une théorie mathématique belle a plus de chance d'être correcte qu'une théorie inélégante, même si cette dernière décrit correctement les résultats expérimentaux."

Paul Dirac

CHAPITRE II

L'ETUDE THEORIQUE

II.1. Introduction

L'objectif de l'étude théorique est l'exploitation des règles théoriques qui gouvernent l'ensemble des ions au sein du cristal pour pouvoir faire une prédiction pour les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des monosulfures des métaux de transition 3d. Cette étude doit précéder toute étude *ab-initio* qui sert à faire les calculs sur les matériaux. Au niveau des propriétés structurales, l'étude théorique, basée sur les règles de la cristallographie, nous permet de connaître quelle structure cristalline serait adoptée par un composé quelconque, et estimer les paramètres de réseau pour une structure possible. Au niveau des propriétés électroniques, l'étude théorique nous permet de connaître pourquoi un matériau se comporte comme un métal ou un semiconducteur ou encore comme un semi-métal et connaître aussi s'il y a une possible transition de phase électronique. Sur le plan magnétique, l'étude théorique nous permet de connaître si le matériau est ferromagnétique ou antiferromagnétique et comment le transformer d'un état magnétique à un autre.

II.2. Les structures cristallines des monosulfures des métaux de transition

II.2.1. L'empilement des atomes

Pour étudier l'empilement des atomes, Goldschmidt a proposé en 1928 de considérer les atomes comme des sphères dures [1].

Ainsi, lorsqu'on juxtapose une série de sphères semblables pour en faire une couche uniforme, on peut partir sur deux bases :

- L'une réalisant tout contact possible entre les sphères (structure compacte). Elle conduit à deux types de structures : cubique à face centrées CFC (ou empilement ABCABC...) et hexagonal compact HC (ou empilement ABAB....) ;
- L'autre est lâche (structure non compacte). Elle conduit à deux types de

structures : cubique simple CS et cubique centré CC.

La figure II.1 illustre les deux types d'empilement des atomes [1].



Fig. II.1 : L'empilement des atomes.

La figure II.2 présente les deux types d'empilement compact [1].

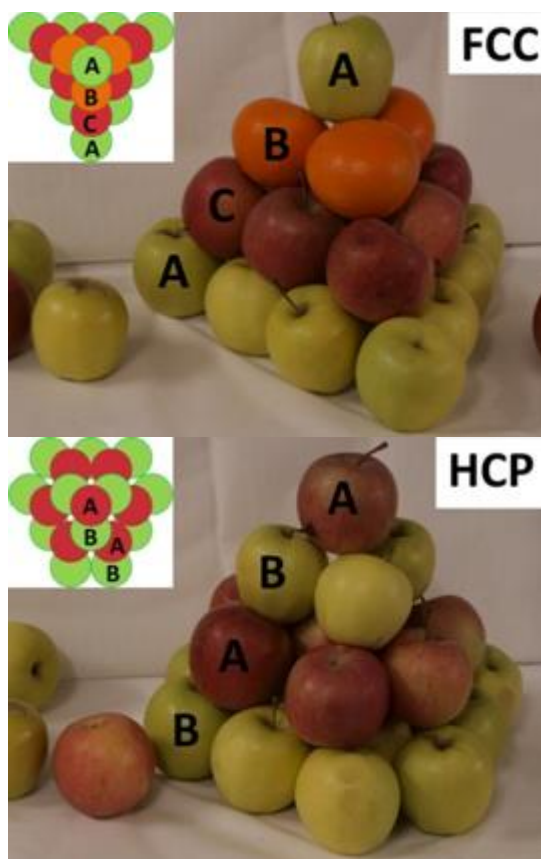


Fig. II.2 : Les empilements cubique et hexagonal.

Quel que soit le type d'empilement, chaque sphère est entourée de 12 sphères et la compacité est égale à 0.74.

Dans les composés ioniques comme les monosulfures des métaux de transition 3d, l'empilement compact est celui des anions et les cations occupent les sites interstitiels. Ces sites sont de deux types :

- **Sites tétraédriques** : Un site est dit tétraédrique s'il est délimité par un tétraèdre formé par quatre atomes voisins.

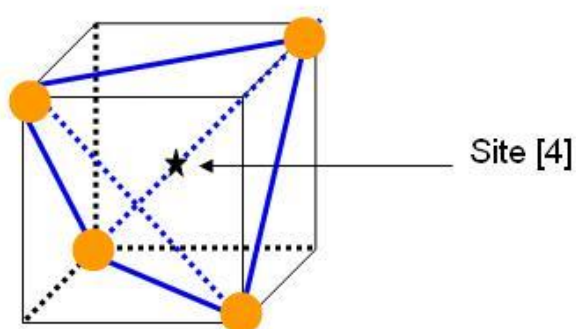


Fig. II.3 : Sites tétraédriques.

- **Sites octaédriques** : Un site est dit octaédrique s'il est délimité par un octaèdre formé par six atomes voisins.

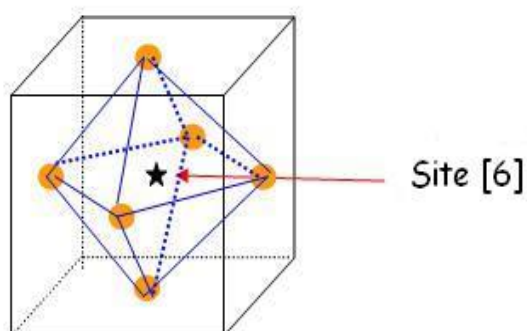


Fig. II.4 : Sites octaédriques.

II.2.2. Les monosulfures et l'empilement compact

Les monosulfures adoptent un empilement compact qui est la manière d'agencer des sphères dans l'espace afin d'avoir la plus grande densité de sphères sans que celles-ci se recouvrent.

Pour savoir quelle structure sera adoptée par les monosulfures des métaux de transition 3d de formule MS (M : métal de transition, S : soufre), on applique le critère du rapport des rayons ioniques r_{+}/r_{-} selon le tableau II.1 [1].

Rapport des rayons ioniques	Nombre de coordination	Structure-type Binaire (AB)
$r_{+}/r_{-} = 1$	12	Inconnu
$1 > r_{+}/r_{-} > 0.732$	8	<u>CsCl</u>
$0.732 > r_{+}/r_{-} > 0.414$	6	<u>NaCl</u> ou NiAs
$0.414 > r_{+}/r_{-} > 0.225$	4	<u>ZnS</u> (zinc blende ou würtzite)

Tableau II.1 : Relations entre rapport des rayons ioniques et structures.

Il y a plusieurs échelles pour les rayons ioniques, mais les plus répandues sont : l'échelle de Goldschmidt, l'échelle de Pauling et l'échelle de Shannon-Prewitt [2]. C'est cette dernière échelle qui va être adoptée puisqu'elle est la plus récente et elle est en accord avec les résultats expérimentaux. Le tableau II.2 présente les valeurs du rayon ionique pour les métaux de transition 3d et le soufre [1].

	Sc ⁺²	Ti ⁺²	V ⁺²	Cr ⁺²	Mn ⁺²	Fe ⁺²	Co ⁺²	Ni ⁺²	Cu ⁺²	S ⁻²
Rayon ionique Shannon- Prewitt [3]	/	0.86	0.79	SH : 0.8	SH : 0.83	SH : 0.78	SH : 0.735	0.70	0.73	1.84
	/			SB : 0.73	SB : 0.67	SB : 0.65	SB : 0.65			
Rapport r ₊ /r	/	0.46	0.42	SH : 0.43	SH : 0.45	0.39	SH : 0.40	0.37	0.39	X
				SB : 0.39	SB : 0.36		SB : 0.34			

SH : Spin Haut SB : Spin Bas

Tableau II.2 : Rayons ioniques et rapports des rayons pour les sulfures des métaux de transition 3d.

On remarque d'après la valeur de rapport des rayons ioniques que la moitié des composés ne vérifient pas le critère du rapport des rayons ioniques. Malgré que le rapport r_+/r est inférieur à la valeur limite de 0.414 pour la moitié des composés, tous les composés présentent une coordinence de 6 ; ce qui implique que tous les composés se cristallisent soit dans la structure NaCl ou NiAs.

Il a été vérifié que la règle du rapport des rayons ioniques est valable pour la moitié des composés ioniques [4] ; et pour cela, on l'utilise uniquement comme un simple outil prédictif et non comme un moyen de justification des structures. La raison pour laquelle la règle du rapport des rayons a une utilisation limitée pour les sulfures est qu'elle est basée sur l'approximation de la sphère dure qui n'est pas fiable lorsqu'une liaison covalente est impliquée [5].

II.2.3. L'énergie de cohésion

Il y a deux définitions complémentaires pour l'énergie de cohésion (appelée aussi l'énergie réticulaire E_R) et c'est le signe accompagnant sa valeur qui permet de connaître quelle définition est adoptée. La première définition est que l'énergie de cohésion d'un solide est l'énergie nécessaire pour le désassembler en ses parties constituantes à l'état gazeux (signe +) ; tandis que la deuxième définition est qu'elle est

l'énergie nécessaire pour assembler des ions à l'état gazeux pour former le cristal (signe -). L'importance de l'énergie de cohésion réside dans le fait qu'elle représente la force d'attraction de la liaison ionique. Les deux facteurs principaux affectant l'énergie de cohésion sont les charges sur les ions et les rayons ioniques (qui affectent la distance entre les ions) ; cela peut être justifié par la loi de Coulomb [1].

L'énergie de cohésion est déterminée expérimentalement selon le cycle connu de Born-Haber et la loi de Hess qui sont basés sur la réaction correspondant à l'énergie interne standard de formation.

II.2.4. La stabilité d'une structure

Dans une structure cristalline, la plus petite distance entre deux ions est égale à la somme de leurs rayons ioniques. La condition de stabilité d'une structure consiste à trouver l'encadrement du rapport des rayons ioniques pour que le réseau de Bravais soit stable (énergie de cohésion minimale). Si le rapport change, l'énergie du système augmente considérablement conduisant ainsi à un changement de la coordinance et, par la suite un changement du réseau de Bravais.

II.2.5. La compétition entre les structures NaCl et NiAs

On a vu que les monosulfures se cristallisent soit dans la structure NaCl soit dans la structure NiAs. La question qui se pose maintenant est : laquelle des deux structures sera adoptée par les monosulfures, et est-ce qu'ils pourront avoir les deux structures ou encore il y aurait une compétition entre elles. Pour répondre à toutes ces questions, on étudie le caractère de la liaison chimique qui existe entre les anions et les cations. Pour ce faire, on a recourt à l'un des deux critères qui permettent de déterminer la nature de cette liaison. Ces deux critères sont la différence d'électronégativité et la distance de liaison :

- **L'étude de la différence de l'électronégativité :** Le tableau II.3 présente les valeurs de l'électronégativité, selon l'échelle de Pauling, des métaux de transition 3d ainsi que celle du soufre et la valeur de la différence $\Delta\chi$.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	S
Electronégativité	1.36	1.54	1.63	1.66	1.55	1.83	1.88	1.91	1.90	2.58
$\Delta\chi$ MS	1.22	1.04	0.95	0.92	1.03	0.75	0.70	0.67	0.68	X

Tableau II.3 : Electronégativité et différence $\Delta\chi$ des sulfures des métaux de transition 3d.

Une différence d'électronégativité inférieure à 0.7 permet de former la liaison covalente, tandis qu'une différence supérieure à 1.0 permet de former une liaison ionique [6]. D'après le tableau II.3, on constate que la plupart des monosulfures présentent des différences d'électronégativité entre 0.7 et 1.0. Donc, ils présentent un caractère mixte pour leurs liaisons. La structure NaCl est adoptée par les composés fortement ioniques (le cas de ScS et MnS), tandis que la structure NiAs est adoptée par les composés fortement covalents (les autres composés). Le monosulfure de titane TiS se cristallise dans la structure NiAs malgré que sa différence d'électronégativité est supérieure à 1. Donc le critère de la différence d'électronégativité est valable pour la majorité des monosulfures des métaux de transition 3d comme c'est le cas pour tous les composés ioniques.

- **L'étude de la longueur de liaison :** Le tableau II.4 présente les valeurs de la longueur (parfois appelée : la distance) de liaison des monosulfures en utilisant les rayons ioniques de Shannon-Prewitt [1].

	ScS	TiS	VS	CrS	MnS	FeS	CoS	NiS	CuS
Distance de liaison ionique	/	2.74	2.72	2.68	/	2.60	2.58	2.56	/
Distance de liaison covalente	/	2.36	2.26	2.21	/	2.21	2.20	2.19	/
Distance observée expérimentalement	/	2.49	2.42	2.46	/	2.47	2.33	2.39	/

Tableau II.4 : Distance de liaison ionique, covalente et observée expérimentalement pour les sulfures des métaux de transition 3d.

Il est à noter que les valeurs de la distance observée est déduite des paramètres de réseau de la structure NiAs et elles ne sont valables que pour la coordinence de 6.

On remarque, d'après le tableau II.4, que les monosulfures TiS, VS, CrS, FeS, CoS et NiS sont faiblement ioniques ; c'est la raison pour laquelle ils adoptent la structure NiAs réservée pour de tels composés.

La distance de liaison ionique représente la somme des rayons ioniques et la distance covalente représente la somme des rayons covalents, tandis que la distance observée est calculée à partir des paramètres de réseau pour une structure NiAs selon la formule suivante [10] :

$$d^2 = (c/4)^2 + \left(\frac{2a \cos(30^\circ)}{3} \right)^2 = \frac{c^2}{16} + \frac{a^2}{3}.$$

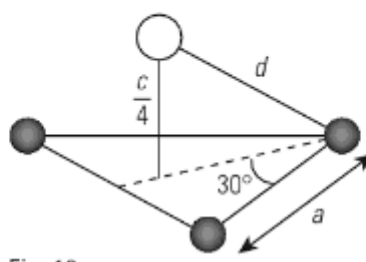


Fig. II.5 : Calcul de la distance de liaison à partir des paramètres de réseau.

Application sur l'arséniure de nickel NiAs :

Avec les valeurs $a = 3.60 \text{ \AA}$ et $c = 5.01 \text{ \AA}$, on obtient $d = 2.42 \text{ \AA}$. Cette valeur n'est pas très éloignée de la somme des rayons de covalence de Ni ($1.15 \text{ \AA}$) et de As ($1.20 \text{ \AA}$). En revanche, elle est beaucoup plus faible que la somme des rayons ioniques de Ni^{+3} ($0.62 \text{ \AA}$) et de As^{-3} ($2.20 \text{ \AA}$). Ce résultat montre que la liaison entre les atomes de nickel et d'arsenic est essentiellement covalente [7].

Conclusion :

Les deux structures diffèrent en termes de coordination locale et de connectivité polyédrique. Contrairement à la structure de NaCl où les deux ions ont des coordinations octaédriques, dans la structure NiAs, seuls les ions nickel ont cette coordination octaédrique. Les ions arséniures sont entourés d'un prisme trigonal des

ions nickel. Une autre distinction importante est le fait que les octaèdres centrés dans les cations partagent des faces dans la structure de NiAs par opposition aux arêtes de la structure de NaCl. Cela conduit à une distance cation-cation assez courte. Par conséquent, le type de structure NaCl est beaucoup plus stable que le type de structure NiAs pour les composés fortement ioniques, et la structure NiAs n'est observée que pour les composés MX avec des interactions de liaison M-X hautement covalentes.

II.2.6. Les données structurales

On présente les données structurales des monosulfures des métaux de transition 3d, à savoir les paramètres de réseau, le type de structure [8, 9, 10].

	ScS	TiS	VS	CrS	MnS	FeS	CoS	NiS	CuS	ZnS
Paramètre de réseau	a=5.20	a=3.30 c=6.44	a=3.34 c=5.78	a=3.44 c=5.32	a= 5.20	a=3.44 c=5.76	a=3.37 c=5.53	a=3.44 c=5.32	a=3.79 c=16.10	a= 5.41
Le rapport c/a	1	1.96	1.73	1.54	1	1.67	1.64	1.54	4.24	1
La structure type	NaCl	NiAs	NiAs	NiAs	NaCl	NiAs	NiAs	NiAs	NiAs	Zinc-blende

Tableau II.5 : Données structurales des monosulfures MSMT.

II.2.7. La prédiction d'une possible structure cristalline

La prédiction de la structure au niveau atomique est l'un des défis les plus fondamentaux dans la science de la matière condensée. Elle est basée sur la recherche d'une structure adoptée par des matériaux similaires ou de la même famille. On va étudier toutes les structures cristallines que pourraient adopter les composés ioniques, à savoir les structures NaCl, Zinc-blende, würtzite et MnP.

Pour les trois premières structures, on va adopter l'approche basée sur l'utilisation des valeurs de la distance de la liaison (la somme des rayons ioniques du cation et de l'anion) pour estimer les valeurs des paramètres de réseau. Pour la structure MnP qui est

considérée comme une distorsion de la structure NiAs, on va adopter les valeurs empiriques déduites à partir des paramètres de réseau de la structure idéale.

II.2.7.1. La structure MnP

La structure qui nous semble familière pour les monosulfures des métaux de transition 3d qui se cristallisent dans la structure NiAs est la structure MnP puisqu'elle est adoptée par les phosphures des métaux de transition 3d. La structure MnP a été prouvée aussi qu'elle est adoptée par les monosulfures de vanadium VS et de fer FeS qui appartiennent à la même famille des monosulfures des métaux de transition 3d. Notre travail consiste à vérifier la présence de la structure MnP pour le composé FeS et prédire l'existence de cette structure pour les autres composés appartenant à la famille des monosulfures des métaux de transition 3d.

La figure II.6 schématise la relation entre la structure NiAs et la structure MnP [].

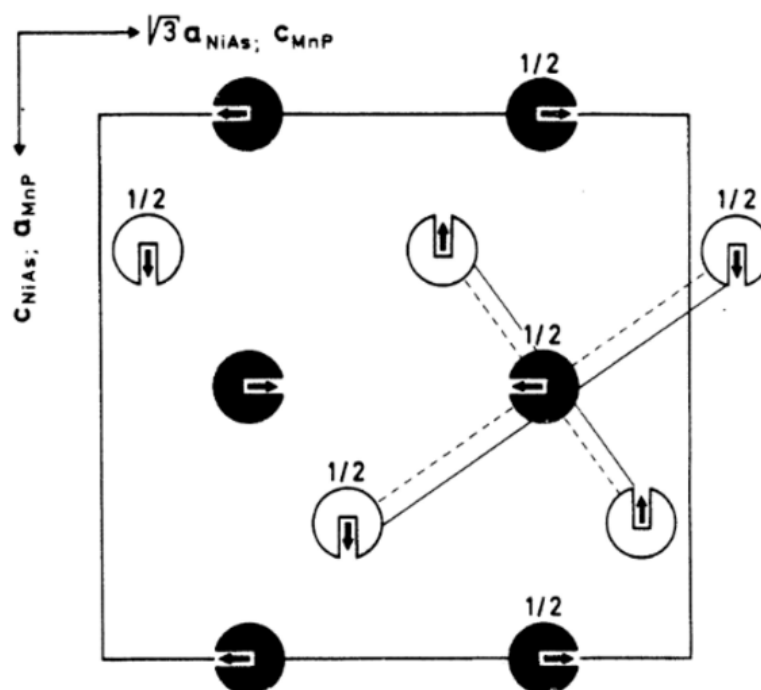


Fig. II.6 : La relation entre les structures NiAs et MnP.

L'arrangement structural dans la structure MnP correspond à une distorsion de celui de la structure NiAs. La projection montre les positions des atomes métalliques et non

métalliques dans l'arrangement NiAs, alors que les longueurs et les sens des flèches donnent leurs principaux déplacements dans la structure MnP.

Par conséquence aux contraintes empiriques sur les paramètres de position de la structure de type MnP, le centre de gravité des six atomes X entourant chaque atome M est décalé dans la direction opposée à celle de l'atome M central et, comme le montre la fig. II.6, ces déplacements sont approximativement à égale valeur. La conséquence la plus importante de ce réarrangement est la production de quatre contacts M-M à peu près égaux dans la structure de type MnP par opposition à deux dans le type NiAs. Cela se produit au dépit de la symétrie de l'octaèdre de coordination MX_6 ; les six liaisons M-X égales dans la structure de type NiAs étant divisées en quatre longueurs de liaison non équivalentes dans le type MnP [11].

II.2.7.2. La structure NaCl

Pour estimer la valeur du parameter de réseau a pour la structure possible NaCl, on utilise la formule suivante qui relie la distance de liaison au paramètre de réseau [1].

$$a_{NaCl} = 2 R_{a-c} \quad (3)$$

avec a_{NaCl} est le parameter de réseau de la structure NaCl et R_{a-c} est la distance de liaison entre le cation et l'anion. Pour calculer la distance de liaison, on utilise les valeurs de rayons ioniques qui correspondent au nombre de coordination de 6.

II.2.7.3. La structure zinc-blende

Pour estimer la valeur du parameter de réseau a pour la structure possible zinc-blende ZB, on utilise la formule suivante qui relie la distance de liaison au paramètre de réseau [12].

$$a_{ZB} = \frac{4}{\sqrt{3}} R_{a-c} \quad (4)$$

avec a_{ZB} est le paramètre de réseau de la structure ZB. Pour calculer la distance de liaison, on utilise les valeurs de rayons ioniques qui correspondent au nombre de coordination de 4.

II.2.7.4. La structure würtzite

Pour estimer les valeurs des paramètres de réseau a et c pour la structure würtzite WZ, on utilise les formules suivantes qui relient la distance de liaison aux paramètres de réseau. Les valeurs de paramètres de réseau utilisées correspondent aux valeurs idéales des paramètres libres $c/a = \sqrt{8}/3 = 1.633$ et $u = 3/8$ [12].

$$a_{WZ} = \sqrt{\frac{8}{3}} R_{a-c} \quad \text{et} \quad c_{WZ} = \frac{8}{3} R_{a-c} \quad (5)$$

avec a_{WZ} et c_{WZ} sont les paramètres de réseau de la structure WZ. Pour calculer la distance de liaison, on utilise les valeurs de rayons ioniques qui correspondent au nombre de coordination de 4.

II.2.8. La transition de phase

Après avoir étudié les structures hypothétiques pour les monosulfures MSMT, on procède maintenant à l'étude de possibles transitions de phase entre la structure NiAs, qui représente la structure de l'état fondamental et ces structures hypothétiques.

L'étude de la transition de phase cristallographique entre la structure NiAs et l'un des structures possibles se fait par le calcul de l'enthalpie de matériau pour les deux structures.

II.3. La structure électronique dans les monosulfures des métaux de transition

II.3.1. La nature électronique

Le tableau II.6 présente le caractère électronique des monosulfures des métaux de transition 3d en relation, d'un côté avec l'ordre du remplissage des électrons d, et d'un autre côté avec la structure cristalline.

	ScS	TiS	VS	CrS	MnS	FeS	CoS	NiS	CuS	ZnS
Nombre d'électrons 3d pour M^{+2}	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Structure cristalline	NaCl	NiAs	NiAs	NiAs	NaCl	NiAs	NiAs	NiAs	NiAs	Zinc blende
Caractère électronique	Métal	Métal	Métal	Métal	SC	Métal	Métal	Iso-Mott	SC	SC

SC : semiconducteur ; iso-Mott : Isolant de Mott

Tableau II. 6 : Lien entre l'ordre de remplissage, la structure cristalline et le caractère électronique

Les monosulfures des métaux de transition 3d présentent un caractère électronique varié. Les composés ScS, TiS, VS, CrS, FeS et Co sont métalliques. Le composé NiS a un faible gap. Les composés MnS et ZnS, qui se cristallisent dans des structures cubiques, sont des semiconducteurs présentant un grand gap. Le CuS qui se cristallise dans la structure NiAs est un semiconducteur avec un grand gap.

Le tableau II.7 présente la relation entre le rapport c/a et la nature électronique des monosulfures MSMT.

	ScS	TiS	VS	CrS	MnS	FeS	CoS	NiS	CuS	ZnS
c/a	1	1.96	1.73	1.54	1	1.67	1.64	1.54	4.24	1
Nature électronique	Mét	Mét	Mét	Mét	SC	Mét	Mét	SC	Mét	SC

Mét : métal SC : semiconducteur

Tableau II.7 : Lien entre le rapport c/a et la nature électronique.

On remarque, d'après le tableau II.7, que la même valeur pour le rapport c/a (1.54) a donné un métal pour le CrS et un semiconducteur pour le NiS.

On a dressé un tableau reliant la nature électronique des MSMT 3d, l'ordre de remplissage des électrons d avec la structure type et un autre tableau reliant le rapport c/a avec la structure type. En observant le tableau II.6, on n'a pas trouvé de liaison directe entre la nature électronique des monosulfures des métaux de transition 3d et le nombre d'électrons d d'un côté, et le type de la structure cristalline d'un autre côté. D'après le tableau II.7, il n'existe aucun lien direct entre le rapport c/a et la nature électronique des composés MSMT 3d.

II.3.2. La compétition entre l'état semiconducteur et l'état métallique

La question qui se pose : pourquoi des composés se comportent comme des métaux et d'autres comme des semiconducteurs. La compétition entre l'état semiconducteur et l'état métallique dans les monosulfures MSMT 3d, comme c'est le cas de tous les composés à base des métaux de transition, qui contiennent des électrons fortement corrélés est basée sur la compétition entre la répulsion coulombienne entre les électrons d et la largeur de bande de ces électrons. La théorie de bande classique au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT ne permet pas de traiter les systèmes contenant des électrons fortement corrélés. Pour résoudre ce problème, on fait appel à la correction de Hubbard au sein de DFT+U ou la correction de Hartree-Fock au sein des théories hybrides.

II.3.3. La transition électronique

La transition électronique métal-isolant concerne uniquement le composé NiS puisqu'il présente un faible gap. La transition est basée entre la compétition entre la répulsion coulombienne et la largeur de bande des électrons d. Une faible perturbation externe entraîne une transition entre les deux états électroniques.

Le grand défi est de comprendre comment la variation de la pression change l'état fondamental du système. Plusieurs travaux expérimentaux suggèrent que la pression réduise les corrélations électroniques. Dans les systèmes fortement corrélés, la pression augmente la largeur de bande au détriment de la répulsion électronique ; ce qui réduit l'effet des corrélations. La balance entre ces effets pourra entraîner une transition métal-semiconducteur.

II.3.4. L'effet du champ cristallin

Le champ cristallin est un champ électrique provenant des atomes voisins dans le cristal. Dans la théorie du champ cristallin, les orbitales voisines sont modélisées comme des charges ponctuelles négatives. Il a été montré que le champ cristallin détruit la symétrie sphérique des ions de la série des métaux de transition. Cette levée de dégénérescence des orbitales d dépend de la forme et de la symétrie du complexe où se trouve l'ion.

La théorie du champ cristallin peut être appliquée aux sulfures des métaux de transition 3d pour lesquels les cations M^{2+} ont leur sous-couche 3d insaturée. Chaque ion M^{2+} se trouve dans un environnement d'anions S^{2-} et constitue un complexe ou composé de coordination. L'effet du champ cristallin dépend de l'environnement d'anions S^{2-} qui est de deux types : octaédrique pour les structures NiAs et NaCl et tétraédrique pour les structures ZB et WZ.

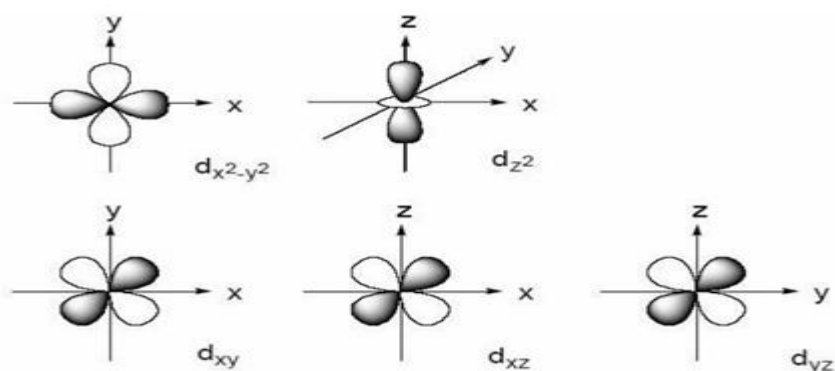


Fig. II.7: Les 5 orbitales d.

II.3.4.1. L'environnement octaédrique

Dans le cas d'une symétrie octaédrique, les orbitales situées le long des axes du référentiel cartésien (d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$) sont plus fortement repoussées que les orbitales dont les lobes se trouvent entre les axes (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}). Il en résulte un dédoublement en deux groupes notés e_g et t_{2g} .

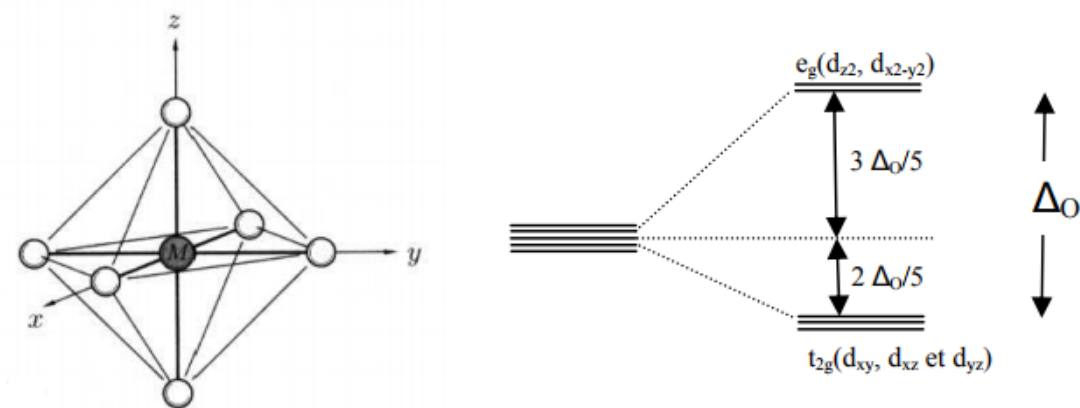


Fig. II.8 : L'effet du champ octaédrique sur les 5 orbitales d.

La répartition des électrons dans les sous-niveaux permet de calculer l'énergie de stabilisation par le champ cristallin notée ESCC par la formule suivante :

$$ESCC = (-0.4x + 0.6y) \times \Delta_o \quad (7)$$

Avec x et y représentent le nombre d'électrons dans les sous-niveaux t_{eg} et e_g selon la configuration $t_{eg}^x e_g^y$.

Le tableau II.8 présente la distribution des électrons d dans les complexes octaédriques avec les énergies de stabilisation.

d^n	ion	d_{xy} d_{xz} d_{yz} t_{2g}	d_{z^2} $d_{x^2-y^2}$ e_g	E_{SCC}	e^- célibataires	
1	Ti^{3+}, V^{4+}	$\uparrow$ — —	— —	-0.4	1	
2	Ti^{2+}, V^{3+}	$\uparrow$ $\uparrow$ —	— —	-0.8	2	
3	V^{2+}, Cr^{3+}	$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	— —	-1.2	3	
Champ faible Champ fort						
4	Cr^{2+}, Mn^{3+}	$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	$\uparrow$ — -0.6	4	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	— — -1.6 2
5	Mn^{2+}, Fe^{3+}	$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	$\uparrow$ $\uparrow$ 0.0	5	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$	— — -2.0 1
6	Co^{3+}, Fe^{2+}	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	$\uparrow$ $\uparrow$ -0.4	4	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	— — -2.4 0
7	Co^{2+}, Ni^{3+}	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$	$\uparrow$ $\uparrow$ -0.8	3	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow$ — -1.8 1
8	Ni^{2+}, Pt^{2+}	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow$ $\uparrow$	-1.2	2	
9	Cu^{2+}, Ag^{2+}	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$	-0.6	1	
10	Cu^+, Zn^{2+}	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	0.0	0	

Tableau II.8 : Distribution des électrons d dans les complexes octaédriques.

II.3.4.2. L'environnement tétraédrique

Dans le cas de la symétrie tétraédrique, tout se passe de manière inverse par rapport à ce que ce passe pour la symétrie octaédrique.

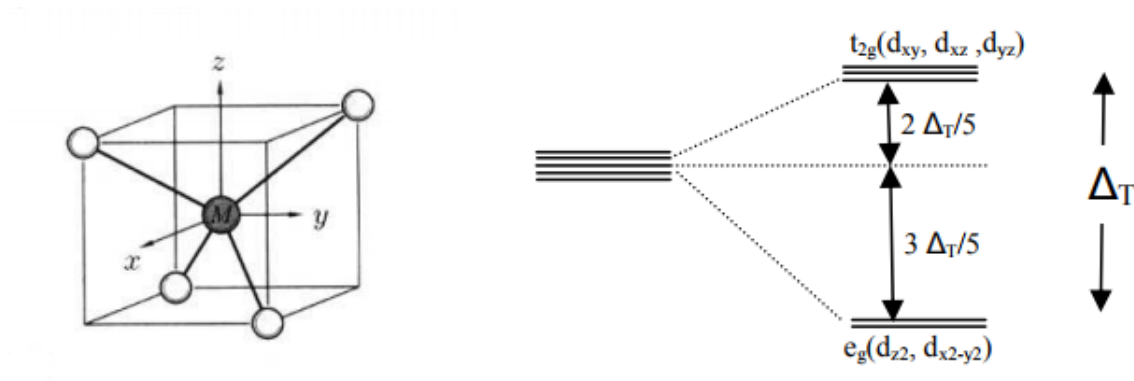


Fig. II.9 : L'effet du champ tétraédrique sur les orbitales d.

La répartition des électrons dans les sous-niveaux permet de calculer l'énergie de stabilisation par le champ cristallin notée ESCC par la formule suivante :

$$ESCC = (-0.6x + 0.4y) \times \Delta_T \quad (8)$$

Avec x et y représentent le nombre d'électrons dans les sous-niveaux t_{eg} et e_g selon la configuration $t_{eg}^x e_g^y$.

Le tableau II.9 présente la distribution des électrons dans les complexes tétraédriques avec les énergies de stabilisation.

d^n	ion	$d_{z^2} \quad d_{x^2-y^2}$ e_g			$d_{xy} \quad d_{xz} \quad d_{yz}$ t_{2g}	E_{SCC}	e- célibataires	
1	Ti^{3+}, V^{4+}	$\uparrow$				-0.6	1	
2	Ti^{2+}, V^{3+}	$\uparrow$	$\uparrow$			-1.2	2	
		Champ faible				Champ fort		
3	V^{2+}, Cr^{3+}	$\uparrow$	$\uparrow$			-0.8	3	
4	Cr^{2+}, Mn^{3+}	$\uparrow$	$\uparrow$			-0.4	4	
5	Mn^{2+}, Fe^{3+}	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$		0.0	5	
6	Co^{3+}, Fe^{2+}	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$		-0.6	4	
7	Co^{2+}, Ni^{3+}					-1.2	3	
8	Ni^{2+}, Pt^{2+}					-0.8	2	
9	Cu^{2+}, Ag^{2+}					-0.4	1	

Tableau II.9 : Distribution des électrons d dans les complexes tétraédriques.

II.3.4.3. Les configurations spin-haut et spin-bas

Pour les ions d^4 à d^7 en géométrie octaédrique et pour les ions d^3 à d^6 en géométrie tétraédrique, il existe 2 manières différentes de remplir les niveaux t_{2g} et e_g :

- On aura une configuration spin élevé (spin maximum) si la règle de Hund est respectée. On parlera de champ faible.
- On aura une configuration spin faible (spin minimum) si la règle de Hund n'est pas respectée ; cette situation se rencontre si le champ cristallin est fort.

La configuration adoptée par le complexe est celle qui possède l'énergie ESCC la plus basse. Il en résulte que la configuration spin faible (champ fort) sera adoptée si $\Delta_o > P$ (P = énergie d'appariement de deux électrons). Inversement, si $\Delta_o < P$, le complexe a une configuration spin élevé (champ faible).

D'après les tableaux précédents donnant les valeurs de ESCC, on constate que la configuration spin élevée est favorisée pour les ions d^3 (Cr^{3+}) et d^8 en géométrie octaédrique et pour les ions d^2 (V^{3+}) et d^7 (Co^{2+}) en géométrie tétraédrique. Quant à la configuration spin faible, elle est fréquemment observée pour les ions d^6 (Co^{3+}) et d^5 pour les complexes octaédriques mais pratiquement jamais observée dans une géométrie tétraédrique (ion d^4) car Δ_T est faible ($\Delta_T < \Delta_o$) et on rencontre presque toujours $\Delta_T < P$.

II.3.5. L'effet de Jahn-Teller

L'effet Jahn-Teller correspond à une déformation spontanée de la géométrie du complexe liée à un accroissement de l'énergie de stabilisation. Il est surtout observé dans un environnement octaédrique pour les ions d^4 (Cr^{2+} , Mn^{3+}) et d^9 (Cu^{2+}).

Deux déformations quadratiques de l'octaèdre peuvent être observées : la compression et l'élongation selon l'axe z , chacune correspondant à deux états d'énergie.

- Si ces deux états d'énergie sont proches, le complexe passe alternativement d'une distorsion à l'autre. Cette alternance étant très rapide, on n'observera aucune déformation. On parle alors d'effet Jahn-Teller dynamique. Pour voir la distorsion, il faut réaliser des expériences à basse température.

- Si les deux distorsions correspondent à deux états d'énergie différents, on observera celle associée à l'état de plus basse énergie. Cela correspond à l'effet Jahn-Teller statique.

En pratique, l'allongement suivant z est le plus fréquent notamment avec le cuivre (d^9).

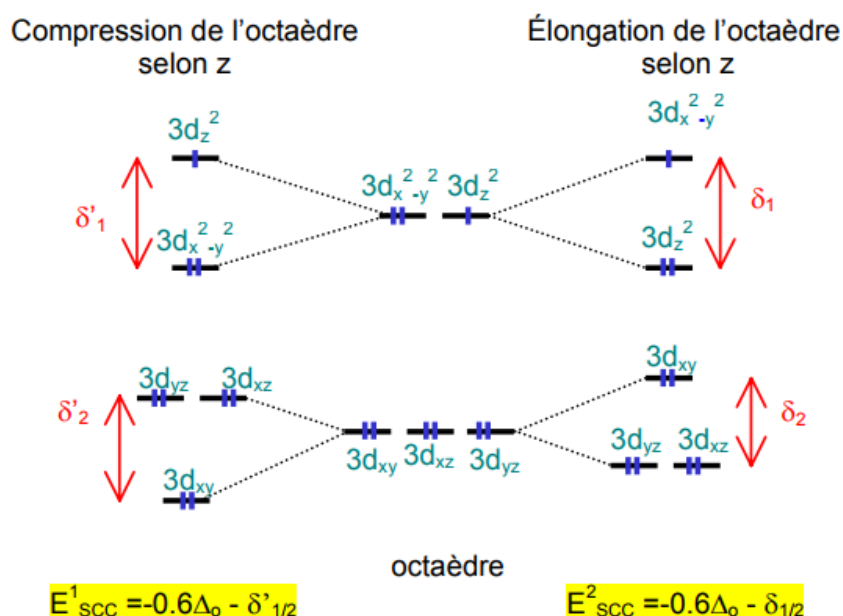


Fig. II.10 : L'effet de Jahn-Teller.

II.3.6. La demi-métallicité dans les monosulfures MSMT

Un demi-métal est défini comme un matériau qui se comporte comme un conducteur pour les électrons de spin haut ou bas et comme un isolant ou semiconducteur pour les électrons de l'autre spin. Les matériaux demi-métalliques trouvent leurs applications dans la spintronique.

Il a été remarqué que les composés ioniques à base des métaux de transition se cristallisant dans les structures zinc blende ou würtzite se comportent comme des demi-métaux. Malgré que la plupart des demi-métaux sont ferromagnétiques, il existe d'autres demi-métaux qui sont antiferromagnétiques.

Dans notre étude *ab-initio*, on va vérifier si les monosulfures des métaux de transition MSMT lorsqu'ils se cristallisent dans la structure zinc blende et dans la phase ferromagnétique sont des demi-métaux ou non.

II.4. La structure magnétique des monosulfures des métaux de transition

II.4.1. La détermination de l'état magnétique le plus stable

Pour déterminer l'état magnétique le plus stable, il y a deux méthodes les plus utilisées qui sont :

- La méthode d'optimisation géométrique des différents états magnétiques ;
- La méthode des constantes de couplage d'échange.

II.4.1.1. La méthode d'optimisation géométrique

Cette méthode consiste à faire une optimisation de volume pour les différents états magnétiques (non magnétique, ferromagnétique et antiferromagnétiques) selon les ions voisins à considérer.

Pour la structure NiAs, on considère, généralement, les atomes les premiers voisins et les atomes les deuxièmes voisins ; ce qui implique d'avoir besoin de trois configurations antiferromagnétiques comme il est illustrées dans la figure II.11.

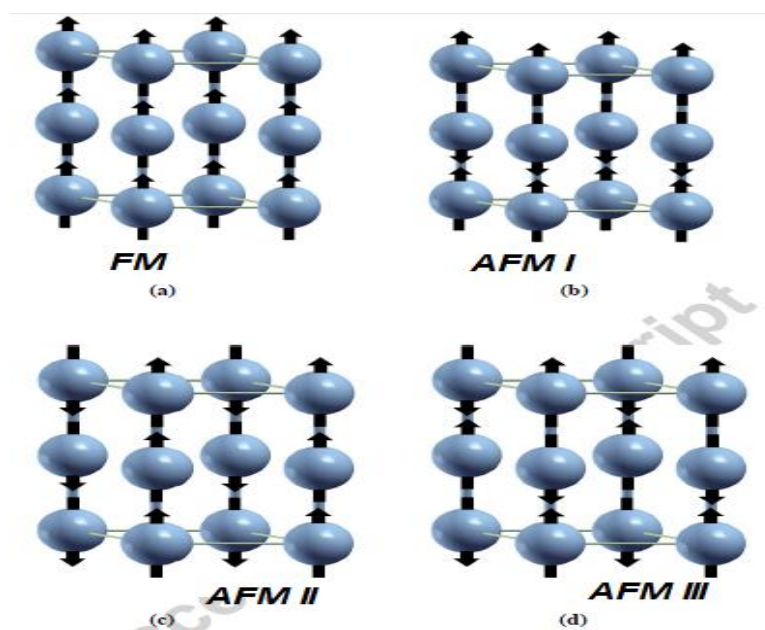


Fig. II.11 : Les différents ordres magnétiques de la structure NiAs.

Pour la structure MnP, on considère généralement trois configurations antiferromagnétiques qui sont illustrées dans la figure II.12 [13].

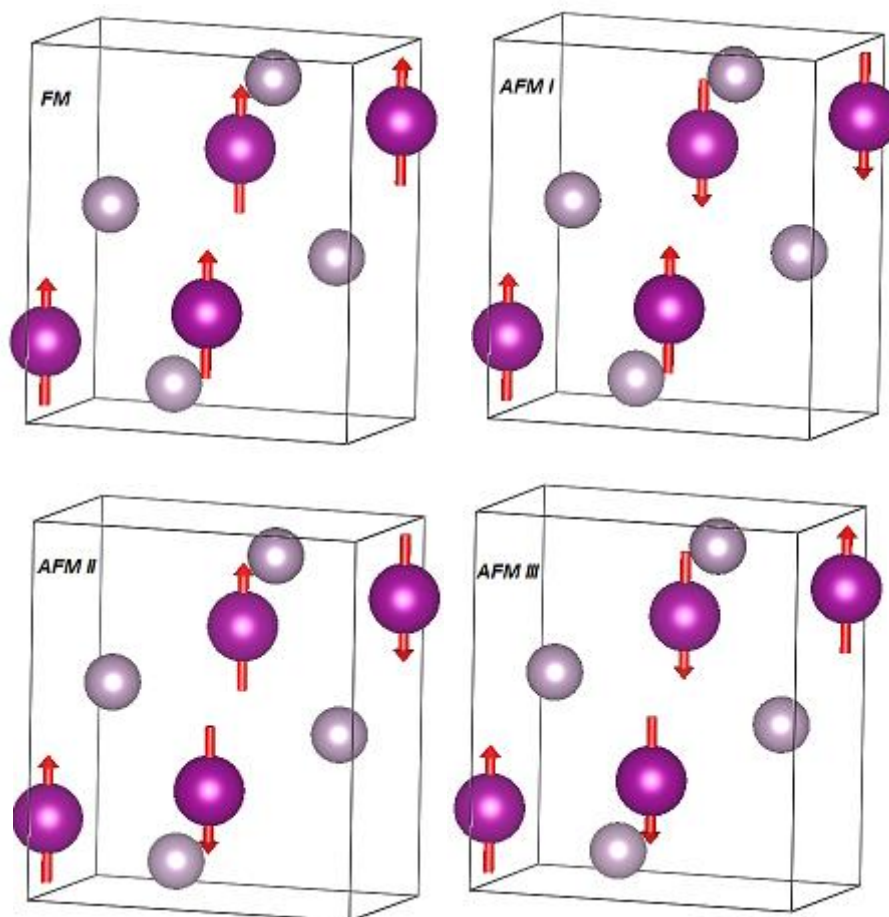


Fig. II.12 : Les différents ordres magnétiques de la structure MnP.

Il a été remarqué que les composés à base des métaux de transition qui se cristallisent dans la structure orthorhombique MnP présente un magnétisme non colinéaire pour son état fondamental. Ce type de magnétisme ne fait pas partie de notre travail et on va se contenter de déterminer l'état magnétique relativement le plus stable parmi les configurations présentées ci-dessus [13,14].

II.4.1.2. La méthode des constantes de couplage d'échange

Cette méthode consiste à calculer des paramètres qui représentent la force de couplage entre les différents atomes. A partir des valeurs et des signes de ces paramètres, appelés constantes de couplage d'échange, on peut déduire si le matériau est ferromagnétique ou

antiferromagnétique, ainsi que la stabilité magnétique du matériau. Le calcul des constantes de couplage d'échange est basé sur une modélisation de couplage d'échange au niveau microscopique entre les moments magnétiques localisés au sein de la théorie du ferromagnétisme. Il existe plusieurs modèles, les plus utilisés sont le modèle d'Ising et le modèle d'Heisenberg.

II.4.1.2.1. Le modèle d'Ising

Ce modèle est proposé par Lenz (1925) et fut traité en détail plus tard par son élève Ising (1925). Le modèle d'Ising comporte pour l'essentiel un réseau de spins (moments magnétiques), qui ne peuvent avoir que deux orientations, $S = \pm 1$ par rapport à l'axe des z.

L'hamiltonien pour les interactions entre les atomes premiers voisins est donné par la formule suivante :

$$H(S_1, \dots, S_N) = -J \sum_{NN} S_i S_k \quad S = \pm 1 \quad (9)$$

où l'on somme sur toutes les paires de plus proches voisins (NN : Nearest Neighbors). Il est évident que l'hamiltonien dépend du nombre de plus proches voisins.

II.4.1.2.2. Le modèle d'Heisenberg

Heisenberg proposa un modèle amélioré (1928) entièrement basé sur la mécanique quantique. L'hamiltonien du modèle d'Heisenberg s'écrit

$$H(S_1, \dots, S_N) = -2J \sum_{NN} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_k \quad (10)$$

À l'inverse de l'équation (9), il contient tous les vecteurs de spin des électrons en interaction d'atomes voisins. Le facteur 2 permet de conserver la même signification pour J dans les deux modèles. En général, on a

$$2S_i \cdot S_k = S^2 - s_i^2 - s_k^2 = S(S+1) - 2s(s+1) = S(S+1) - \frac{3}{2} \quad (11)$$

si $s = \frac{1}{2}$ est le spin des électrons qui se combinent pour former un spin total $S = 0, 1$.

Pour des spins parallèles ($S=1$), on obtient alors $H_{ik} = -2J/2$, et pour des spins antiparallèles ($S=0$), $H_{ik} = 3J/2$. La différence d'énergie $H_{\uparrow\uparrow} - H_{\downarrow\downarrow} = -2J$ est donc la même que dans le modèle d'Ising.

Si l'on néglige les composantes x et y des vecteurs de spin dans l'équation (10), dont les valeurs espérées s'annulent de toutes façons, on obtient le modèle d'Ising, avec cependant les composantes z des opérateurs de spin comme variables, ce qui entraîne un facteur $1/2$ additionnel car $|S_z| = 1/2$ et $|S_{iz}S_{kz}| = 1/4$ [15].

II.4.1.2.3. L'application pour les structures NiAs et MnP

Puisque le moment magnétique dans les structures NiAs et MnP a une seule composante selon l'axe z, le modèle d'Ising et le modèle d'Heisenberg sont équivalents ; on choisit d'utiliser le premier modèle pour sa simplicité. Le modèle est étendu jusqu'aux atomes deuxièmes et troisièmes voisins.

La figure II.13 montre les constantes de couplage d'échange entre les ions les plus proches voisins de l'ordre 1 jusqu'à 3 pour la structure NiAs.

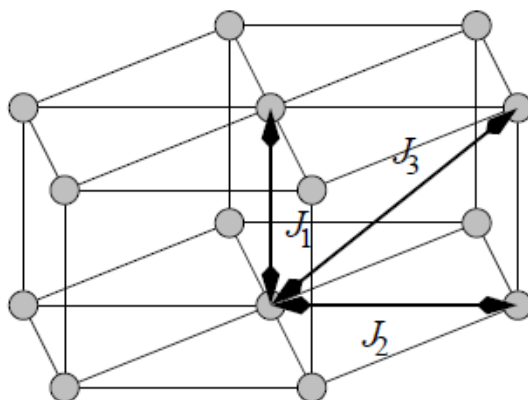


Fig. II.13 : Constantes d'échange de la structure NiAs.

Le tableau II.10 présente les propriétés des constantes d'échange J_1 - J_3 qui existent dans la structure NiAs [16].

Constante d'échange	N° d'atomes voisins	Vecteur
J1	2	$c/2$
J2	6	a
J3	12	$c/2+a$

Tableau II.10 : Les constantes d'échange J_1 - J_3 .

La figure II.14 montre les constantes de couplage d'échange entre les ions les plus proches voisins de l'ordre 1 jusqu'à 3 pour la structure MnP.

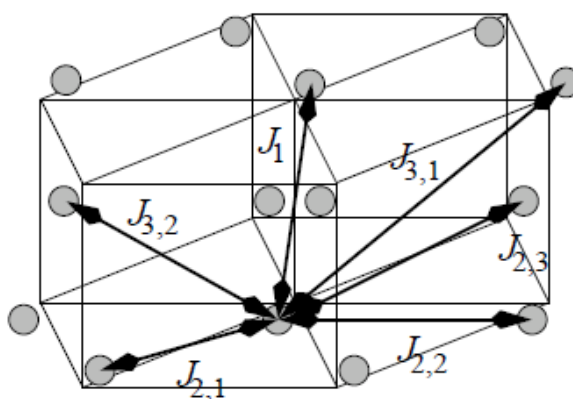


Fig. II.14 : Les constantes d'échange de la structure MnP.

Dans la structure MnP, les constantes J_1 , J_2 et J_3 sont divisées en six différentes constantes à cause de la perte de la symétrie. Puisqu'il reste une seule constante J_1 , la constante J_2 est divisée en trois différentes constantes d'échange $J_{2,1}$, $J_{2,2}$ et $J_{2,3}$ correspondant aux différentes distances entre les atomes Mn dans le plan hexagonal. De plus, la constante J_3 est divisée en trois différentes constantes d'échange ; bien que deux parmi eux sont entre des atomes Mn séparés par, approximativement, la même distance et ils sont supposés être identiques. Par conséquent, J_3 n'est divisé efficacement qu'à $J_{3,1}$ et $J_{3,2}$ [16].

II.4.1.2.4. Le calcul ab-initio

La méthode directe et populaire pour calculer les constantes d'échange est de calculer les énergies totales pour les configurations magnétiques de nombre $N+1$ (Configuration ferromagnétique + N configurations antiferromagnétiques) avec N est le nombre de constantes d'échange. Pour le cas général, on se limite au calcul des constantes J_1 et J_2 pour la structure NiAs ; cela exige d'utiliser trois configurations magnétiques. Pour la structure MnP, on se contente de calculer les constantes J_1 , $J_{2,1}$, $J_{2,2}$ et $J_{2,3}$; ce qui exige d'utiliser cinq configurations magnétiques [16].

Toutes les énergies calculées seront ajustées au modèle d'Heisenberg suivant :

$$E_{s_1, s_2, \dots} = E_0 - \frac{1}{2} \sum_{i,j} s_i s_j J_{ij} \quad (13)$$

II.4.2. La compétition entre l'état ferromagnétique et l'état antiferromagnétique

Pour étudier la compétition entre l'état ferromagnétique et l'état antiferromagnétique, il faut étudier la force des couplages entre les atomes voisins qui dépend de la distance entre eux.

Bibliographie

- [1] Relva C. Buchanan, Taeun Park, Materials Crystal Chemistry, MARCEL DEKKER, INC, NEW YORK, BASEL.
- [2] Richard John Borg, George Julian Dienes, The Physical Chemistry of Solids, ACADEMIC PRESS, INC.
- [3] R.D Shannon, Bond Distances in sulfides and a Preliminary Table of Sulfide Crystal Radii, Structure and Bonding in crystals.
- [4] Sulekh Chandra, Comprehensive Inorganic Chemistry, NEW AGE INTERNAIONAL (P) LIMITED, PUBLISHERS.
- [5] Th. Weber, Roel Prins, R.A. van Santen, Transition Metal Sulphides: Chemistry and Catalysis, Published by Kluwer Academic Publidhers.
- [6] Kenneth W. Raymond, General Organic and Biological Chemistry, John Wiley and Sons, Inc.
- [7] L'indispensable en état solide, Edition Julien Barret.
- [8] D Hobbs and J Hafner, J. Phys.: Condens. Matter 11 (1999) 8197–8222.
- [9] P Raybaud *et al*, J. Phys.: Condens. Matter 9 (1997) 11085–11106.
- [10] R.G. Balderas, / Surface Science 518 (2002) 163–173.
- [11] Kazuko Motizuki, Hideaki Ido, Tadaei, Electronic Structure and Magnetism of 3d-Transition Metal Pnictides, Springer.
- [12] Mattila, T. and Zunger, A. (1999). Journal of Applied Physiology, 85 (1), 160-167.
- [13] Z. Gercsi and K.G. Sandeman, 2010, *PHYSICAL REVIEW B*, Vol: 81, ISSN: 1098-0121.
- [14] Wu W Cheng J *et al*, Nat Commun. 2014 Nov 19;5:5508.
- [15] Walter Greiner, Ludwig Neise, Horst Stöcker, Thermodynamique et mécanique statistique, Springer.
- [16] Ivan Rungger and Stefano Sanvito, arXiv:cond-mat/0601574 [cond-mat.mtrl-sci].

CHAPITRE III

L'OUTIL AB-INITIO

- THEORIES AB-INITIO**
- METHODES DE CALCUL**
- CODE DE CALCUL**

" Toute la science exacte est dominée par l'idée d'approximation."

Bernard Russel

CHAPITRE III

L'OUTIL AB-INITIO

PARTIE 1

LES THEORIES AB-INITIO

III.1.1. Introduction

Il y a plusieurs théories *ab-initio* qui sont utilisées dans le domaine de la science des matériaux qui sont toutes basées sur la mécanique quantique. On expose ici deux théories qui sont les plus utilisées. Il s'agit de la théorie de Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité.

III.1.2. Application de la mécanique quantique

III.1.2.1. Exposé du problème

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les noyaux et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger [1,2]:

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

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'Hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction (répulsion ou attraction) suivant la charge des particules (noyau, électron).

$$H_{\text{total}} = T_n + V_{n-n} + V_{e-n} + V_{e-e} + T_e \quad (\text{III.2})$$

Où :

$$T_n = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 : \text{l'énergie cinétique des noyaux,}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} : \text{l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux,}$$

$$V_{e-n} = -\sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} : \text{l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons,}$$

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

La solution de l'équation (III.2) conduit à la résolution d'un problème à N corps.

Il y a plusieurs théories (on cite : la théorie de la DFT et la théorie de Hartree-Fock comme exemples très utilisés) pour résoudre ce problème ; mais toutes ces théories sont basées sur deux approximations fondamentales, vu l'impossibilité de résoudre le problème de façon exacte. Ces approximations sont :

- Approximation des noyaux gelés (ou approximation de Born-Oppenheimer),
- Approximation des électrons indépendants (ou approximation de Hartree).

III.1.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est trop grande à celle des électrons. Les noyaux sont donc lourds et par la suite sont fixes. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux V_{n-n} devient une constante qu'on peut choisir comme une nouvelle origine des énergies [3].

L'hamiltonien total devient :

$$H_{\text{total}} = T_e + V_{e-n} + V_{e-e} \quad (\text{III.3})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'**adiabatique**, car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau [18].

On pourra toujours introduire ultérieurement T_n et V_{n-n} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons), mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

III.1.2.3. Approximation de Hartree

Le résultat de l'approximation de Born-Oppenheimer est un système composé de plusieurs électrons interdépendants, c'est-à-dire d'électrons en interaction qui mène à un problème à plusieurs corps ; un problème qui est impossible à résoudre. Donc on a besoin d'une autre approximation [3,4,5].

L'approximation des électrons indépendants (introduite par Douglas Hartree en 1927) consiste à remplacer un système réel composé d'électrons en interaction par un système fictif composé d'électrons indépendants plongés dans un potentiel effectif. Ce dernier est pris comme le potentiel moyen créé par les $(N-1)$ électrons sur un électron quelconque et qui est un potentiel approximatif.

III.1.3. La théorie de Hartree-Fock

La théorie de Hartree-Fock est la première théorie *ab-initio* et elle est à la base de toutes les autres théories *ab-initio*. Elle est basée sur l'utilisation de la fonction d'onde comme paramètre fondamental. L'interaction de corrélation est négligée dans la méthode de Hartree-Fock et toutes les méthodes qui prennent cette interaction en considération sont appelées des méthodes post Hartree-Fock [5,6].

III.1.3.1. L'équation de Hartree

La fonction d'onde du système est donc le produit des fonctions d'onde monoélectroniques :

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (\text{III.4})$$

L'équation III.4 se transforme en la forme suivante :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R}) \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{III.5})$$

Cette équation est appelée l'équation de Hartree qui sera résolue en appliquant le principe variationnel de Rayleigh-Ritz et la méthode de calcul du champ auto-cohérent (de l'anglais : SCF self-consistent field). Le potentiel V_{ext} inclut les interactions V_{N-N} et V_{e-N} .

III.1.3.2. La correction de Fock

La fonction d'onde construite par Hartree ne prend pas en considération les interactions de corrélation et d'échange. Pour inclure l'effet d'échange dans la fonction d'onde, Fock a fait appel au déterminant de Slater pour représenter la fonction d'onde monoélectronique. La caractéristique de déterminant de Slater est l'antisymétrie qui respecte le principe d'exclusion de Pauli et tient compte de l'indiscernabilité des électrons [6].

Le déterminant de Slater est représenté comme suit [7,8] :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_i(x_1) & \varphi_j(x_1) & \cdots & \varphi_k(x_1) \\ \varphi_i(x_2) & \varphi_j(x_2) & \cdots & \varphi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_i(x_N) & \varphi_j(x_N) & \cdots & \varphi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{III.6})$$

Ou φ est une spin-orbitale qui est le produit d'une fonction orbitaire et d'une fonction de spin. On constate ici qu'il est effectivement possible d'échanger les indices des spin-orbitales et que le signe de la spin-orbitale est alors changé. D'autre part, la fonction d'onde est nulle lorsque deux électrons occupent la même spin-orbitale c.a.d $i=j$.

III.1.3.3. L' équation de Hartree-Fock

Remplacer la fonction d'onde multiélectronique par le déterminant de Slater va remplacer l'équation de Hartree par l'équation de Hartree-Fock suivante [7,8] :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(r) + V_N(r)\psi_i(r) + V_H(r)\psi_i(r) - \sum_j \left[\int \frac{d^3r'}{|r-r'|} \psi_j^*(r') \cdot \psi_i(r') \right] \psi_j(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (2.9) \quad (\text{III.7})$$

III.1.7. Résolution des équations de Hartree-Fock

La résolution des équations de Hartree-Fock se fait de la même manière que celle de la fonction de Hartree ; c'est-à-dire adopter le principe variationnel et la méthode de champ auto-cohérent [7,8].

Le principe variationnel postule que la fonction d'onde solution de l'équation de Hartree-Fock est celle qui minimise l'énergie du système.

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{III.8})$$

La méthode de résolution utilisée est la méthode de champ auto-cohérent qui est une méthode itérative. Le calcul est arrêté lorsqu'une convergence est satisfaite sur l'énergie ou la fonction d'onde est obtenue.

III.1.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (sous-entendu électronique) DFT (de l'anglais : Density Functional Theory) trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920 [9,10].

L'objectif principal de la théorie de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique (utilisée dans la théorie de Hartree-Fock) par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs [11,12]. Il s'agit d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement (parce qu'elle dépend seulement de 3 variables, par opposition à la fonction d'onde multiélectronique qui dépend de 3N variables) et conceptuellement (la densité électronique a un sens physique et ce n'est pas le cas pour la fonction d'onde qui est une grandeur mathématique et qui n'a pas un sens physique).

L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme, par exemple, l'énergie.

La DFT a été, à l'origine, principalement développé dans le cadre de la théorie quantique non relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps). La théorie fut, par la suite, étendue au domaine relativiste (équation de Dirac).

III.1.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la DFT est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn.

Premièrement, Hohenberg et Kohn [11] ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $\rho(r)$ permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle du deuxième à l'état fondamental. Par conséquent, l'énergie totale du système, à l'état fondamental, est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$E = E [\rho(r)] \quad (III.9)$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la théorie de Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est fonction de la fonction d'onde.

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé ; et à travers cet hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn [12] ont montré (en se basant sur le premier principe variationnel) que, pour un potentiel externe donné V_{ext} et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental, soit :

$$E (\rho_0) = \min E(\rho) \quad (III.10)$$

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

$$E [\rho(r)] = F [\rho(r)] + \int V_{ext} (r) \rho(r) d^3r \quad (II.11)$$

Où :

V_{ext} représente le potentiel externe agissant sur les particules,

$F[\rho(\mathbf{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn avec :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | T_e + V_{e-e} | \Psi \rangle \quad (\text{III.12})$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho(\mathbf{r})]$.

III.1.4.2. Les équations de Kohn et Sham

En se basant sur l'approximation des électrons indépendants, Kohn et Sham [12] ont transformé le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn [11] s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $E[\rho(\mathbf{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{III.13})$$

Où :

$T_0[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant,

$E_H[\rho(\mathbf{r})]$ désigne le terme de Hartree (interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge,

$E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction interélectronique appelée énergie d'échange-corrélation,

$V_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})]$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le dernier terme existe déjà dans l'équation originale (équation (II.6)), mais les trois premiers termes résultent de l'application de l'approximation des électrons indépendants. Les termes T_0 et E_H sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant, ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$.

L'équation de Schrödinger monoélectronique à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{III.14})$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$v_{\text{eff}}(\vec{r}) = v_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{III.15})$$

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

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{III.16})$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{III.17})$$

III.1.4.3. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham (KS) [11,12] est basée sur deux points :

Premièrement, la résolution nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelée orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_j c_{ij} \varphi_j(\vec{r}) \quad (\text{III.18})$$

Où :

$\varphi_i(\vec{r})$ Sont les fonctions de base et les c_{ij} sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de KS se résume en la détermination des coefficients c_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale, par l'application du principe variationnel de Rayleigh-Ritz. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

Il faut être prudent pour les fonctions d'onde partielles ψ_i et les énergies partielles ϵ_i . Elles ne sont pas les fonctions d'onde et les énergies des électrons. Seulement la densité électronique totale et l'énergie totale qui représentent la densité et l'énergie du système à l'état fondamental.

Deuxièmement, cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle qui s'appelle : champ auto-cohérent (Self Consistent Field : SCF), et qui est illustré par l'organigramme de la figure (II.1). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(\mathbf{H} - \epsilon_i \mathbf{S}) \mathbf{C}_i = 0 \quad (\text{III.19})$$

Où :

$\mathbf{H}$ représente la matrice hamiltonienne et $\mathbf{S}$ 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. Cette dernière peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées en utilisant l'équation (III.17).

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{III.20})$$

Où :

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

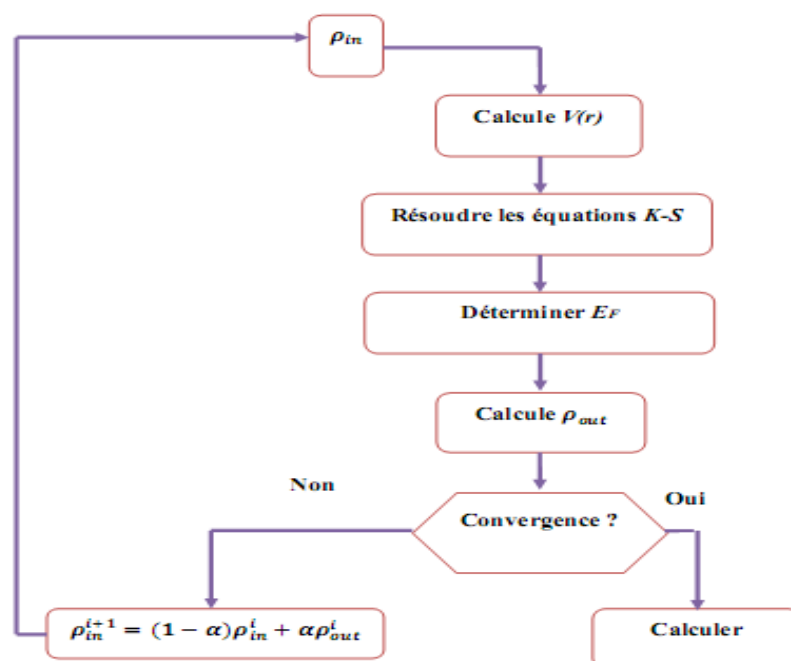


Fig. III.1. Cycle auto-cohérent de la théorie de DFT.

III.1.4.4. La fonctionnelle d'échange-corrélation

Le fait que la fonctionnelle d'échange-corrélation rassemble tous les termes inconnus, résultant de l'application de l'approximation des électrons indépendants, sa détermination nécessite de faire d'autres approximations [11,12].

Les effets qui sont inclus dans le terme de la fonctionnelle d'échange-corrélation 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 lié au principe de Pauli et ne fait, absolument, pas intervenir la charge de l'électron. La théorie 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 .

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

La correction de self-interaction qui sert à corriger les erreurs induites par le fait que les fonctions d'ondes électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes, et qui doit conduire à un comptage du nombre de paires d'électrons.

La théorie de la DFT prend en compte, en plus des effets précédents, de la correction du terme d'échange 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'ondes. Le calcul de l'énergie et le potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

III.1.4.4.1. L'approximation de la densité locale

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

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

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III.21})$$

Où :

ϵ_{xc} représente l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons uniforme.

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

$$E_{xc}^{LSDA}[S \uparrow, S \downarrow] = \int E_{xc}^{hom}(S \uparrow, S \downarrow) \rho(\vec{r}) d^3r \quad (\text{III.22})$$

Où :

E_{xc}^{hom} est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

La LDA suppose que la fonctionnelle E_{xc} est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$E_{xc}(\rho) = E_x(\rho) + E_c(\rho) \quad (\text{III.23})$$

Où :

$E_x(\rho)$ est l'énergie d'échange et $E_c(\rho)$ est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle $E_{xc}(\rho)$ peut être constante mais, généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner, Ceperly et Adler, Perdew et Zunger, Kohn et Sham, Hedin et Lundqvist et Perdew et Wang.

III.1.4.4.2. L'approximation du gradient généralisé

Pour atténuer les défauts de la méthode LDA, l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation : GGA) considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point mais aussi de son gradient. La fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{III.24})$$

Il existe plusieurs versions de la GGA et on va citer les plus connues :

- PW-GGA introduite par Perdew et Wang en 1992 [13,14],
- PBE-GGA introduite par Perdew, Burke et Ernzerhof [15] en 1996,
- Meta-GGA introduite par Tao et al en 2003,
- WC-GGA introduite par Wu-Cohen en 2006,
- EV-GGA introduite par Engel et Vosko.

III.1.4.4.3. La correction de Hubbard

Les fonctionnelles LDA et GGA ne permettent pas de donner des résultats crédibles pour les systèmes qui comportent des électrons fortement corrélés comme dans les composés à base de métaux de transition d et f. Par exemple, pour les matériaux qualifiés d'isolants de Mott, Les calculs avec les fonctionnelles standards ont abouti à

des matériaux métalliques tandis qu'ils ont été trouvés expérimentalement comme des semiconducteurs. Hubbard a ajouté un terme décrivant les électrons fortement corrélés. Ce terme inclut deux paramètres U et J , U pour exprimer l'interaction de Coulomb et J pour exprimer l'interaction d'échange. Ces paramètres sont extraits soit des calculs *ab-initio* ou de l'expérience ou encore traités de façon empirique.

Les corrections DFT+ U peuvent être introduites dans les théories *ab-initio* de différentes façons mais les deux principales méthodes les plus utilisées sont celle introduite par Liechtenstein et al. dans lequel les corrections U et J sont introduites séparément et celle proposée par Dudarev et al. où seule la différence $U_{\text{eff}} = U - J$ qui compte pour l'interaction de Coulomb.

La fonctionnelle de l'énergie dans l'approximation de DFT+ U est donnée par l'équation suivante :

$$E^{\text{DFT}+U} = E^{\text{DFT}} + E_{\text{Hub}} - E_{\text{dc}}. \quad (\text{III.25})$$

Le premier terme de l'équation (1.43) représente la contribution de la DFT standard à l'énergie totale. Le deuxième terme représente le terme correctif qui prend en compte les fortes corrélations des électrons localisés. Ce terme est appelé terme de Hubbard car il prend une forme équivalente à celle du terme U du modèle de Hubbard [16]. Il est aussi appelé terme d'interaction directe car il représente l'interaction coulombienne directe entre les électrons localisés. Enfin, le dernier terme de l'équation (III.25) représente le terme de double comptage. Ce terme n'est pas spécifique au formalisme DFT+ U . Il est en fait requis dans toutes les méthodes qui ajoutent des termes de corrélations à la fonctionnelle DFT standard. La nécessité d'avoir recours à un terme de double comptage est une conséquence du succès de la LDA ou de la GGA qui arrivent à décrire de façon correcte une partie des corrélations électroniques. Par conséquent, si l'on ajoute un terme pour décrire ces corrélations, il est nécessaire de soustraire la contribution de la LDA ou de la GGA.

III.1.4.4. Les fonctionnelles hybrides

Une fonctionnelle hybride est un élément d'une classe d'approximations à la fonctionnelle d'échange-corrélation, introduite en 1993 par Axel Becke [17], utilisé au

sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La caractéristique de ces fonctionnelles est d'avoir une partie d'échange basée sur la méthode de Hartree-Fock (HF) dépendante des orbitales alors que la partie de corrélation est basée sur une autre approche (soit issue de méthodes *ab-initio*, soit (semi-)empirique). Se basant sur un schéma simple d'amélioration ^[2], elles sont considérées comme « les fonctionnelles les plus précises disponibles tant que l'énergie est à prendre en compte et la méthode de prédilection de la communauté des chimistes » [19].

- Origine

Les fonctionnelles hybrides visent à corriger l'erreur de *self-interaction* (interaction de l'électron avec lui-même) et la mauvaise représentation des phénomènes de corrélation non-locale des approximations « classiques » de la DFT (LDA et GGA), dans lesquelles elles ne sont pas prises en compte. Ces deux dernières conduisent à une délocalisation électronique trop importante, et donc à la mauvaise représentation des propriétés de certains matériaux comme les oxydes de transition. La construction des fonctionnelles hybrides est basée sur deux considérations. La première est que l'énergie d'échange (E_x) est plus importante que celle de corrélation (E_c), avec : $E_c \approx 10\% E_x$ (l'énergie d'échange-corrélation, E_{xc} , est égale à $E_x + E_c$). La seconde est que si la DFT conduit à une surestimation de grandeurs et la méthode HF à une sous-estimation, alors la fonctionnelle exacte d'échange doit contenir une partie de l'échange HF [19]. La première fonctionnelle hybride proposée en se basant sur ces considérations est la fonctionnelle *HH* (pour *half and half*) [17], avec :

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

Où E_c^{DFT} indique l'énergie de corrélation obtenue par une fonctionnelle « classique » de la DFT (c'est-à-dire LDA ou GGA).

Selon les électrons qui sont concernés par l'application des fonctionnelles hybrides, ces dernières sont classées en deux classes :

- Les fonctionnelles hybrides sur site (en anglais : Onsite Hybrid Functionals) où uniquement les électrons fortement corrélés qui seront concernés par l'application.

- Les fonctionnelles hybrides complètes (en anglais : Full Hybrid Functionals) où tous les électrons seront concernés par l'application.

Dans notre étude, on a opté pour les fonctionnelles hybrides sur site qui sont de deux types :

- ❖ La fonctionnelle d'échange exact sur site appelée E_{XC}^{DFT+E} avec l'équation suivante [20] :

$$E_{XC}^{DFT+E}[\rho] = E_{XC}^{DFT}[\rho] + \alpha(E_X^{HF}[\psi_{sel}] - E_{XC}^{DFT}[\rho_{sel}]) \quad (III.27)$$

- ❖ La fonctionnelle hybride sur site appelée E_{XC}^{DFT+H} avec l'équation suivante [21]:

$$E_{XC}^{DFT+H}[\rho] = E_{XC}^{DFT}[\rho] + \alpha(E_X^{HF}[\psi_{sel}] - E_X^{DFT}[\rho_{sel}]) \quad (III.28)$$

Avec Où ψ_{sel} et ρ_{sel} représentent la fonction d'onde et la densité électronique correspondante des électrons sélectionnés respectivement. La fraction α de l'échange HF est traitée comme un paramètre empirique.

III.1.4.5. Les effets relativistes

La mécanique quantique non-relativiste décrite par l'équation de Schrödinger a réussi pour étudier des solides contenant des éléments légers où la vitesse de l'électron est petite par rapport à celle de la lumière ; tandis que, pour les éléments lourds, l'effet relativiste ne peut être négligé. Les effets relativistes sont de quatre types :

- ❖ Augmentation de la masse d'un électron avec sa vitesse ($v_e \rightarrow c$) et son impact sur le calcul des énergies des orbitales ;
- ❖ Le décalage de Darwin qui est dû aux mouvements faibles et irréguliers d'un électron autour de sa position principale ;
- ❖ Le couplage Spin-Orbite qui est l'interaction du moment magnétique de spin (s) d'un électron et le champ magnétique induit par le moment magnétique orbital (l) ;
- ❖ L'effet relativiste indirect des électrons de cœur sur les électrons de valence. Il est dû au changement du potentiel électrostatique induit par la relativité des électrons de cœur.

Une telle description relativiste de la mécanique quantique est trouvée dans l'équation de Dirac :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (c\boldsymbol{\alpha} \cdot (\mathbf{p} - \frac{q\mathbf{A}}{c}) + \beta mc^2 + qV)\Psi \quad (\text{III.29})$$

Où :

$\mathbf{P}$: l'opérateur de l'impulsion,

$\mathbf{A}$: l'opérateur du potentiel vecteur,

V : l'opérateur du potentiel scalaire,

$\boldsymbol{\alpha}$ et $\boldsymbol{\beta}$ sont les matrices de Dirac 2x2

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\beta} = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix}$$

Ici, $\boldsymbol{\sigma}$ sont les matrices de Pauli 2x2 et I est la matrice identité.

En plus des effets relativistes, l'équation de Dirac tient compte aussi de l'effet de spin et des corrections de symétrie de structure. L'équation de Dirac devient donc comme suit :

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) - mc^2 \left(\frac{1}{8} \left(\frac{p}{mc} \right)^4 \right) + \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}) - \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} \quad (\text{III.30})$$

Le premier et le deuxième terme comprennent l'équation de Schrödinger non-relativiste ; le troisième terme est la correction relativiste de l'énergie cinétique (ou de la masse) ; le quatrième terme correspond au couplage de spin-orbite et le dernier terme représente la correction de Darwin.

Il est à noter que le traitement relativiste total inclut les trois effets directs ; tandis que le traitement relativiste scalaire inclut les deux premiers effets seulement.

La mise en œuvre du traitement relativiste dans le code de calcul wien2K se fait de la manière suivante :

- ❖ Dans la région des sphères atomiques :
 - Les électrons de cœur sont traités dans le cadre du relativisme total ;
 - Les électrons de valence sont traités dans le cadre du relativisme scalaire, et il y a une possibilité de traiter le couplage de spin-orbite dans un cadre variationnel de deuxième niveau.
- ❖ Dans la région interstitielle : les électrons de valence sont traités de façon non-relativiste.

PARTIE 2

LES METHODES DE CALCUL

III.2.1. Introduction

On va présenter les méthodes qui sont implémentées dans le code de calcul wien2K, en l'occurrence, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW.

III.2.2. La méthode LAPW

La méthode LAPW implémentée dans le code de calcul wien2K est qualifiée de tous-électrons et de potentiel complet. Tous-électrons veut dire qu'il s'agit de prendre en considération la totalité des électrons ; cela se justifie par le besoin d'informations contenues dans la région autour du noyau, ce qui n'est le cas pour les méthodes de pseudo-potentiel qui s'intéressent uniquement aux électrons de valence. Le potentiel complet veut dire qu'aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel.

III.2.2.1. Les bases de la méthode de calcul

La méthode de calcul LAPW est basée sur les trois concepts essentiels suivants:

- Le jeu des fonctions de base,
- Les fonctions d'onde,
- Le potentiel.

III.2.2.1.1. Choix du jeu des fonctions de base

Afin de représenter les fonctions d'onde électroniques, une base d'ondes planes ne sera très efficace dans ce cas. En effet, près du noyau, les fonctions d'ondes électroniques présentent de fortes oscillations et une base d'ondes planes devrait contenir un nombre ingérable de fonctions. Pour représenter de manière efficace les oscillations de la zone du cœur, on fait appel à un autre type de fonctions de base : fonctions sphériques.

III.2.2.1.2. Choix des fonctions d'onde

Toutes les méthodes de résolution des équations de DFT utilisent la combinaison linéaire des fonctions de base pour construire les fonctions d'onde utilisées dans l'équation de Schrödinger. L'équation suivante présente la construction de la fonction d'onde :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_j c_{ij} \varphi_j(\vec{r}) \quad (\text{III.31})$$

Les méthodes implémentées dans le code de calcul « WIEN2k », avec ses versions, utilisent des fonctions d'ondes qui s'appellent : les **ondes planes augmentées** qui consistent à utiliser les ondes planes dans la région interstitielle et des fonctions spéciales pour la région des sphères atomiques.

III.2.2.1.3. L'approche du potentiel complet FP

L'approche du potentiel complet (Full Potential : FP) consiste à ne faire aucune approximation sur la forme du potentiel (fig.III.3). Le potentiel et la charge sont développés en des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques et comme des séries de Fourier dans la région interstitielle.



Fig.III.2 : Forme schématique du potentiel complet.

Le potentiel est développé sous la forme :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.32})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.33})$$

Donc leur forme est complètement générale ; ce qui leur a valu l'appellation : **potentiel complet**.

Le choix du rayon de la sphère n'est pas critique dans les calculs à potentiel complet comme dans le cas de la MTA (de l'anglais : Muffin-Tin Approximation). Dans ce dernier cas, on doit obtenir différents rayons comme un choix optimal qui dépend du choix du potentiel (maximum entre deux atomes voisins) ou de la densité de charge (minimum entre deux atomes voisins). Donc, dans le calcul MTA, on doit faire un compromis ; mais dans le calcul FP, le problème est facilement résolu.

III.2.2.2. La méthode APW

En 1937, **Slater** [7,8] introduit les ondes planes augmentées (**Augmented Plane Waves : APW**) comme fonctions de base pour résoudre les équations monoélectroniques qui correspondent maintenant aux équations de Kohn-Sham dans la théorie de DFT.

L'idée à la base de la construction de la méthode APW par **Slater** est à s'intéresser au comportement des électrons dans l'espace. Quand les électrons sont éloignés des noyaux, ils se comportent comme des électrons libres et il est commode de les décrire par les ondes planes ; mais lorsqu'ils se sont liés aux noyaux, ils se comportent comme dans un atome libre et ils pourront être décrits efficacement par les fonctions sphériques (produits des fonctions radiales et des harmoniques sphériques). Par conséquent, tout l'espace peut être techniquement divisée en deux régions : des sphères (appelées : sphères muffin-tin) et une région interstitielle. Le potentiel et les fonctions d'onde sont traités dans l'approximation de MTA. Donc, ils ont été considérés comme présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère de rayon R_α et être lisses en dehors des sphères. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal

sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle.

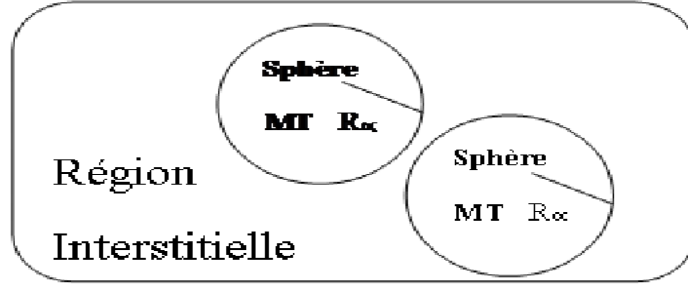


Fig.III.3 : Répartition de la maille élémentaire : une région interstitielle et des régions sphériques.

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(k_n)r} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.34})$$

Avec : $k_n = k + K_n$

Où :

Ω est le volume de la cellule,

A_{lm} sont les coefficients du développement,

$\mathbf{r}$ est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère,

$\mathbf{k}$ est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ),

$\mathbf{K}_n$ sont les vecteurs de l'espace réciproque,

U_l est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger avec l'énergie E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{III.35})$$

Avec $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel.

Cette équation définit la fonction radiale orthogonale à n'importe quel état propre du même Hamiltonien qui disparaît à la frontière des sphères.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, on développe les ondes planes en harmoniques sphériques et fonctions de Bessel ; ce qui donne :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l e^{i(k+K)R_\alpha}}{\sqrt{\Omega} u_l(R_\alpha, E)} j_l(|k+K|R_\alpha) Y^*(k+K) \quad (\text{III.36})$$

Avec J_l est la fonction de Bessel donnée par :

$$J_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} j_{l+1/2}(x) \quad (\text{III.37})$$

On obtient alors des **ondes planes augmentées (APWs)**. Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . Le grand inconvénient de la méthode APW est qu'elle ne permet pas d'obtenir les valeurs propres par une simple diagonalisation puisque le paramètre E_l est inconnu. La valeur exacte de E_l est nécessaire pour décrire l'état propre $\psi_n(r)$ avec précision. Puisque l'énergie dépend de la fonction $U_l(r, E_l)$, on a un problème non-linéaire en énergie. Il faut définir une énergie d'essai pour résoudre l'équation (III.5) pour obtenir la fonction de base APW, mettre en place les éléments matriciels et calculer le déterminant $|H - ES|$. Si l'énergie propre n'est pas égale à E_l , une autre valeur d'essai devrait être prise jusqu'à ce que l'énergie propre soit égale à E_l . Cela rend la méthode APW inefficace.

La méthode APW, ainsi construite, présente encore quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (III.6). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes.

Afin de surmonter tous ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées, notamment celles proposées par **Koelling [22]** et par **Anderson [23]**. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur de la sphère par une

combinaison linéaire des fonctions radiales U_l et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

III.2.2.3. La méthode LAPW

III.2.2.3.1. Principe de la méthode

La méthode **LAPW** est introduite par **Anderson [23]** pour contourner le problème de non-linéarité de la méthode **APW**. Dans cette méthode, la fonction radiale est développée par le développement de **Taylor** autour de la valeur de $E_{l,1}$. Les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons des fonctions radiales $U_l(r)$ $Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $Y_{lm}(r) \dot{U}_l(r)$. Les fonctions $U_l(r)$ sont définies comme dans la méthode **APW** et la fonction $\dot{U}_l(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_{l,1} \right\} \dot{U}_{l,1}(r) = r U_{l,1}(r) \quad (\text{III.38})$$

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{l,1})] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(k+K)r} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.39})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les coefficients sont déterminés de telle sorte pour assurer la continuité de la fonction d'onde en valeur et en pente. Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si $E_{l,i}$ diffère un peu de l'énergie de bande E_l , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l$ et de l'énergie E_l .

$$U_l(r, E_l) = U_l(r, E_{l,1}) + (E_l - E_{l,1}) \dot{U}_l(r, E_{l,1}) + O((E_l - E_{l,1})^2) \quad (\text{III.40})$$

Où $O((E_l - E_{l,1})^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT ; mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision par rapport à la méthode APW. Cette dernière reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E_l - E_{l,1})^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E_l - E_{l,1})^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec une seule valeur $E_{l,i}$, d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique ; ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW.

Takeda et Kubler [24] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possède son propre paramètre $E_{l,i}$ de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et $E_{l,1}$ proche de $E_{l,2}$, 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 du calcul beaucoup plus grand que dans la méthode LAPW standard. Singh a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de coupure (cut off) des ondes planes.

III.2.2.3.2. Rôles des énergies de linéarisation $E_{l,i}$

Les fonctions U_l et $\dot{U}_l$ sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT ; mais cette condition n'est satisfaisante que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même nombre quantique l . Et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité dans la méthode APW ; alors que la non-orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode LAPW exige un choix délicat de l'énergie de linéarisation $E_{l,i}$. Dans ce cas, on ne peut pas effectuer un calcul sans modifier $E_{l,i}$.

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

III.2.2.3.3. Le problème des états de semi-cœur

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bandes précises au voisinage des énergies de linéarisation $E_{l,i}$. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir des énergies $E_{l,i}$ au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de l'énergie de linéarisation E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie. C'est le cas des matériaux ayant des orbitales 4f et les métaux de transition. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation, on a recours à l'usage des fenêtres d'énergies multiples ou à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

III.2.2.3.4. La méthode LAPW+Orbitales Locales (LAPW+LO)

Le développement en orbitales locales est venu pour résoudre le problème des états de semi-cœur. La méthode LAPW+LO (LAPW+Local Orbitals) consiste à utiliser une troisième catégorie de fonctions de base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres d'énergies de linéarisation. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. **Singh [25]** a donné les orbitales locales l'abréviation « LO ». Une orbitale locale est décrite par :

$$\phi_{lm} = \left[A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{2,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l}) \right] Y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha \quad (\text{III.41})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Une orbitale est définie par des nombres quantiques l et m donnés et également pour un atome donné. Une orbitale locale est nulle dans la région interstitielle et dans les sphères MT des autres atomes. C'est pour cette raison qu'elle est appelée : **orbitale locale**.

III.2.2.4. La méthode APW+lo

III.2.2.4.1. Principe de la méthode :

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW mais au prix d'une taille de base importante et des erreurs induites par la linéarisation.

Sjöstedt, Nordström et Singh [26] ont montré que la méthode de LAPW standard, avec la contrainte supplémentaire sur les ondes planes pour assurer la continuité de la fonction d'onde, à la surface des sphères muffin-tin, en valeur et en pente, n'est pas le moyen le plus efficace pour linéariser la méthode APW de Slater. Il peut être beaucoup plus efficace lorsque l'on utilise la base de la méthode APW standard, mais bien sûr avec l'utilisation de la fonction $U_l(r, E_l)$ pour une valeur fixe de paramètre E_l afin de garder le problème linéaire en énergie comme dans la méthode LAPW. On ajoute ensuite une nouvelle orbitale locale (lo), qui est différente de celles (LOs) utilisées pour les états de semi-cœur, pour avoir suffisamment de flexibilité variationnelle dans les fonctions de base radiales: Cette nouvelle méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. La nouvelle fonction d'onde est décrite par :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E_l) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(k+K)r} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.42})$$

La définition d'une orbitale locale pour la méthode APW+lo est donnée par :

$$\phi^{lo}(r) = [A_{lm} U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{l,1})] Y_{lm}(r) \quad (\text{III.43})$$

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés de telle sorte que l'orbitale locale soit nulle à la surface des sphères muffin-tin.

III.2.2.4.2. La méthode APW+lo+Orbitales Locales (APW+lo+LO)

Le même problème des états de semi-cœur survient dans la méthode APW+lo. La solution est la même que celle adoptée pour la méthode LAPW (LAPW+LO) qui consiste à utiliser les orbitales locales.

La définition d'une orbitale locale pour la méthode APW+lo est donnée par :

$$\phi^{LO}(r) = [A_{lm}U_l(r, E_{l,1}) + C_{lm}U_l(r, E_{l,2})] Y_{lm}(r) \quad (\text{III.44})$$

Au contraire à l'orbitale locale de la méthode LAPW, il n'y a pas le terme de la dérivée $\dot{U}_l$. Les coefficients A_{lm} et C_{lm} sont déterminés de telle sorte que l'orbitale locale soit nulle à la surface des sphères muffin-tin.

III.2.2.5. La base mixte LAPW/APW+lo ou L(APW) +lo

La raison pour laquelle LAPW implique $K_{\max}$ plus important que celui nécessaire pour APW+lo peut être liée à certains états qui sont difficiles à représenter par la base LAPW. Les exemples les plus fréquents sont :

- Les états de valence d et f,
- Les états d'atomes ayant une sphère « muffin-tin » relativement petite comparée à celles des autres atomes de la maille élémentaire.

Il est plus avantageux de traiter ces derniers avec la base APW+lo, et limiter l'utilisation de la base LAPW pour le reste des états. Pourquoi ? L'utilisation de la base APW+lo pour un état signifie que, par atome, $2l+1$ orbitales locales sont ajoutées à la base. Ceci implique une base APW+lo, pour le même $R_{\min} \times K_{\max}$, considérablement plus large que la base LAPW. Cela est compensé par le fait qu'un petit $R_{\min} \times K_{\max}$ est suffisant pour avoir des résultats précis. Cependant, il est préférable de n'utiliser ces extra fonctions de base que lorsqu'elles sont nécessaires.

Une telle approche aboutit à une base mixte LAPW/APW+lo. Cette base mixte est très recommandée dans le code de calcul « WIEN2k ».

PARTIE 3

CODE DE CALCUL

III.3.1. Description générale du code de calcul wien2k

Le code de simulation WIEN a été développé à l'institut de chimie des matériaux à l'université technique de Vienne et publié par P.Blaho, K.Schwarz, P.Sorintin et S.Tricky [27] dans *Comput. Phys. Commun.* en 1990 et fonctionne sous une plateforme UNIX (ou LINUX).

Dans les années qui suivirent, le code a subi plusieurs modifications et révisions et chaque version du code a pris une appellation selon l'année de parution (WIEN93, WIEN95 et WIEN97). La version qui a paru en 2000 a pris l'appellation de « wien2k ».

Le package wien2k est basé sur les méthodes des ondes planes augmentées au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Il est composé de deux parties :

- des programmes indépendants écrits en FORTRAN90,
- des scripts c-shell qui assurent le lien entre les programmes fortran.

La version du wien2k que nous avons utilisé est wien2k_14.2 qui est parue le 08/09/2014 et qui utilise les méthodes (L) APW +lo. Cette version de wien2K est dotée d'une interface graphique appelée « w2web » (qui veut dire : wien to web).

Le code de calcul wien2k est très utilisé dans la physique de la matière condensée ainsi que dans la chimie quantique. Il permet de calculer les propriétés des matériaux telles que :

- Les propriétés électroniques : la structure de bande, la densité des états et la densité électronique,
- L'énergie totale (pour faire l'optimisation des structures et équilibres géométriques),
- Propriétés magnétiques (moment magnétique) et polarisations de spin,
- Gradients de champ électronique et les champs hyperfins,
- Spectres d'émission et d'absorption aux RX,

- Les propriétés optiques (indice de réfraction, indice de réflexion,.....),
- Les propriétés thermodynamiques (enthalpie,.....).

III.3.2. Déroulement du calcul

Avant de passer au calcul des différentes propriétés des matériaux, on doit passer au calcul des grandeurs fondamentales telles que la densité électronique, le potentiel, les fonctions propres et les énergies propres. Ce premier calcul se déroule en trois étapes :

1^{re} étape : Préparation de fichier structure `case.struct` :

Le fichier structure `case.struct` est préparé à partir des données *ab-initio* :

- ❖ Les paramètres du réseau,
- ❖ Les positions atomiques,
- ❖ Nombre d'atomes non-équivalents.

2^{eme} étape : Initialisation :

Elle consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux.

Les différents programmes d'initialisation inclus dans la version `wien2k_14.2` sont :

- **NN** : est un sous-programme qui calcule les distances entre les plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance F , d'habitude, pris égal à 2) et donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique. En outre, il contrôle le chevauchement des sphères atomiques. Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé : `case.outputnn`.
- **SGROUP** : détermine le groupe d'espace (space group), ainsi que le groupe ponctuel (point group) de la structure donnée. Le fichier de sortie s'appelle : `case.struct.sgroup`.
- **SYMMETRY** : génère les opérations de symétrie du groupe spatial à partir du fichier `case.struct`, ainsi que le groupe ponctuel des différents sites atomiques. Il génère aussi l'expansion LM pour les harmoniques sphériques (dans le fichier `case.in2.st`), ainsi que les matrices de rotation locale (dans le fichier `case.struct.st`).

- **LSTART** : produit les densités électroniques des atomes libres et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans les calculs de structure de bande (c'est-à-dire : comme des états de bande (états de valence+états de semi-cœur) ou du cœur, avec ou sans les orbitales locales, ...). De plus, ce sous-programme demande de spécifier le potentiel d'échange-corrélation (LDSA ou GGA) et l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence (habituellement, elle est prise égale à -6 Ry).
- **KGEN** : génère une maille de points k dans la zone irréductible de Brillouin (IBZ). On doit spécifier le nombre de points k dans toute de Brillouin (BZ).
- **DSTART** : produit une densité initiale pour le cycle auto-cohérent SCF (Self Consistent Field) par une superposition des densités atomiques générées par le sous-programme LSTART.

3^{ème} étape : Exécution du cycle SCF :

Après la création de tous les fichiers d'entrée nécessaires, on procède au calcul SCF qui consiste à réaliser la convergence de l'énergie, de la densité et du potentiel. Le cycle SCF sert à exécuter les sous-programmes suivants :

- **LAPW0 (POTENTIEL)**: génère le potentiel à partir de la densité. Il génère le fichier SCF case.scf0.
- **LAPW1 (BANDES)** : calcule les bandes de valence. Ce calcul se fait à travers le calcul des valeurs propres des énergies et les vecteurs propres par la méthode de diagonalisation de la matrice. Les résultats sont enregistrés dans le fichier case.vector. Il génère aussi le fichier SCF case.scf1. C'est ce sous-programme qui consomme la grande partie de temps du calcul.
- **LAPW2 (RHO)** : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres, ainsi que l'énergie de Fermi. Il génère les fichiers SCF case.scf2.
- **LCORE** : détermine les énergies et les états du cœur. Il génère le fichier SCF case.scfc.

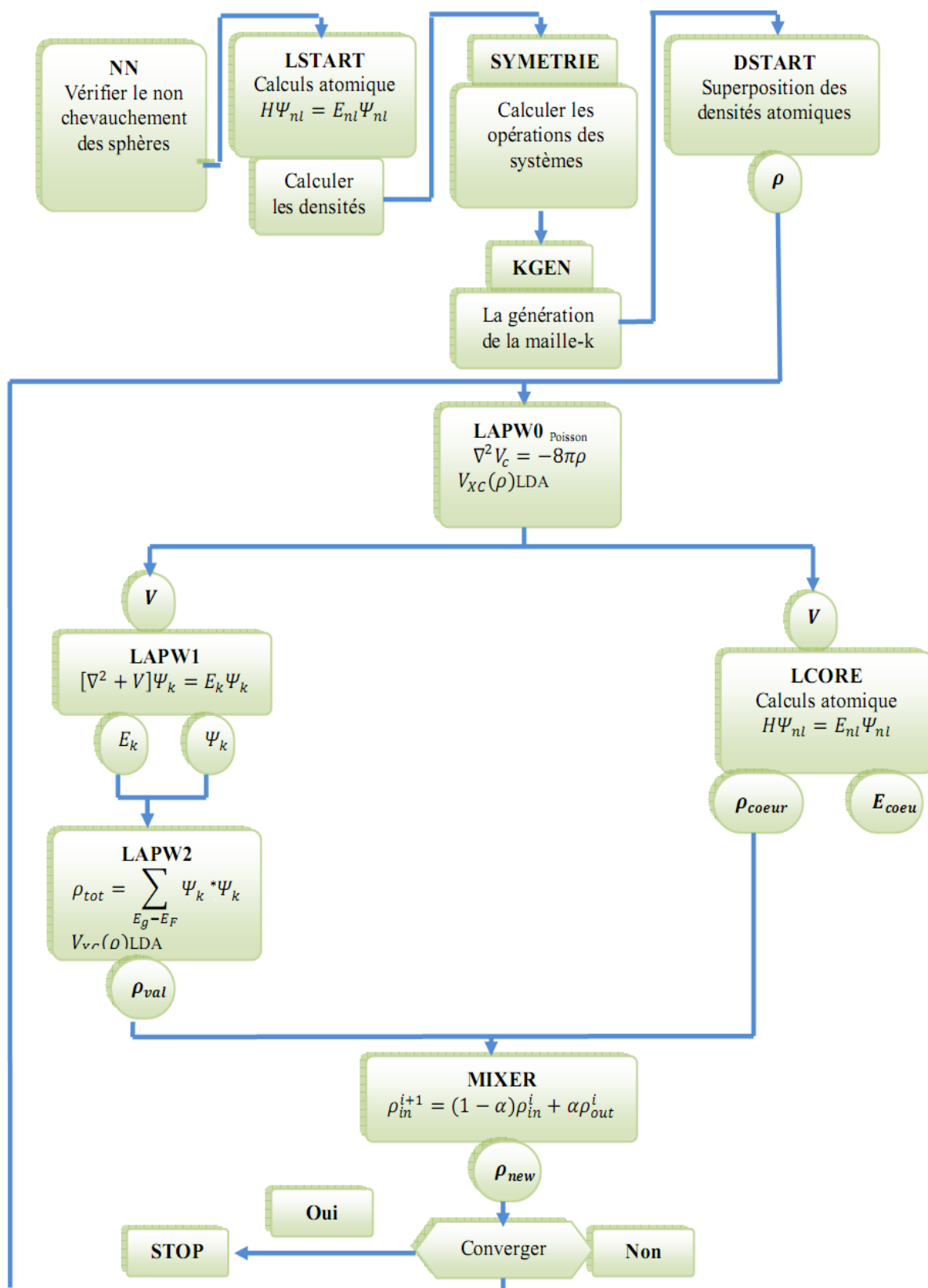


Fig. III.4 : Déroulement des programmes d'initialisation et de cycle SCF.

- **MIXER** : additionne la densité initiale et la densité finale pour utiliser la densité totale comme densité initiale pour la prochaine itération. Il génère le fichier SCF case.scfm.

Après la fin de la première itération et le déroulement de la deuxième itération du cycle SCF, un fichier case.scf est généré et qui contient les informations fondamentales telles que : l'énergie totale, le volume, la densité, etc.

Le déroulement des différents programmes est illustré dans le diagramme de la figure (III.4).

Bibliographie

- [1] E. Schrödinger, Mémoires sur la Mécanique Ondulatoire (J. Gabay, Paris, 1988).
- [2] T. Cazenave, Semilinear Schrödinger equations.
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn Inhomogeneous Electron Gas Phys. Rev. 136: B(1964) 864.
- [4] W. Kohn and L.J. Sham Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects Phys. Rev. 140 : A (1965) 1133.
- [5] D.R. Hartree : Proc. Cambridge Philos. Soc 24 (1928)89.
- [6] V. Fock: Zeitschrift für Physik, 61 (1930) 126.
- [7] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [8] J. C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 846.
- [9] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23(1927)542.
- [10] E. Fermi, Z. Phys. Rev. (1951)53.
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn: Inhomogeneous electron gas. Physical review, 136(3B):B864, (1964).
- [12] W. Kohn et L.J. Sham, Phys. Rev. 140(1965)1133.
- [13] J.P. Perdew, in electronic structure of solids 91, edited by P. Zeishe and H. Eschrig(Akademie Verlag, Berlin, 1991).
- [14] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Perderson, D. J. Singh, and F. Olhais, Phys. Rev. B46(1992) 6671.
- [15] J. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett 77 (1992) 3865.
- [16] Thèse de doctorat, Etude des propriétés de transport atomique dans le dioxyde d'uranium par le calcul de structure électronique : influence des fortes corrélations.
- [17] A.D. Becke, « A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories », *J. Chem. Phys.*, vol. 98, 1993, p. 1372–1377.
- [18] John P. Perdew, Matthias Ernzerhof et Kieron Burke, « Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations », *J. Chem. Phys.*, vol. 105, 1996, p. 9982–9985.

-
- [19] A.D. Becke, « Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange », *J. Chem. Phys.*, vol. 98, 1993, p. 5648.
- [20] P. Novák, J.Kunes, L. Chaput, W.U.Picket. *Phys. Status Solidi. B* 243, 563 (2006).
- [21] Iberio de P. R. Moreira, Francesc Illas, and Richard L. Martin. *Phys. Rev. B* 65, 155102 (2002).
- [22] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5 (1975) 2041.
- [23] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3060.
- [24] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5 (1979) 661.
- [25] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 6388.
- [26] Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114(2000) 15.
- [27] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, *Phys. Rev. B.* 64, (2001) 195134.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

" Si l'électron nous a servi à comprendre beaucoup de choses, nous n'avons jamais bien compris l'électron lui-même."

Louis de Broglie

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Introduction

L'objectif de notre étude est de comparer entre les résultats des différents calculs *ab-initio* des propriétés structurales, électroniques et magnétiques et les résultats de prédiction de l'étude théorique faite dans le chapitre II. Le calcul *ab-initio* est réalisé sur le sulfure de nickel NiS qui se cristallise dans la structure hexagonale NiAs, dans une première étape, puis étendu pour d'autres sulfures de la même famille qui se cristallisent dans la même structure. On a étudié la prédiction d'autres structures cristallines comme le MnP, le NaCl, le ZB pour le sulfure de nickel ; puis on a utilisé les résultats obtenus pour les appliquer sur les autres sulfures (CrS, FeS et CoS). On a utilisé la méthode LAPW implémentée dans le code de calcul wien2k. Pour le traitement du terme de corrélation et d'échange, on a utilisé la fonctionnelle standard PBE ainsi que les fonctionnelles hybrides qu'on a appelé PBE+E et PBE+H.

IV.2. Détails de calcul

Les calculs se font en résolvant les équations de Kohn-Sham par une méthode auto-cohérente en utilisant la méthode LAPW, basée sur l'approche du potentiel complet (FP), au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La valeur maximale pour le nombre des ondes partielles dans les sphères atomiques est $l_{\max} = 10$. Cette valeur représente la coupure des fonctions angulaires, et elle est de qualité comparable que le $K_{\max}$ puisque la condition $R_{\text{mt}} \times K_{\max} \cong l_{\max}$ est vérifiée. L'énergie de coupure qui définit la séparation entre les états de cœur et les états de valence est -6 Ry. Les états de cœur sont traités dans le cadre du relativisme complet, tandis que les états de valence sont traités dans le cadre du relativisme scalaire. Les effets de couplage de spin-orbite sont négligés à cause de leur effet très faible sur le calcul des différentes propriétés des composés à base des atomes légers (faible nombre atomique). Les tests de convergence réalisés sur la structure NiAs ont mené à des valeurs portées sur le tableau IV.1.

	Toutes les Structures		NiAs	MnP	NaCl	ZB
	RKmax	K-point	Rmts (a.u)			
CrS	8	1000	Cr : 2.46 S : 2.24	/ /	/ /	Cr : 2.48 S : 2.03
FeS	8	1000	Fe : 2.35 S : 2.23	/ /	/ /	Fe : 2.31 S : 1.89
CoS	8	1000	Co : 2.33 S : 2.10	/ /	/ /	Co : 2.28 S : 1.87
NiS	8	350	Ni : 2.35 S : 2.14	Ni : 2.40 S : 1.96	Ni : 2.45 S : 2.00	Ni : 2.26 S : 1.85

Tableau IV.1 : Résultats de convergence.

Pour le traitement du potentiel d'échange-corrélation, on a opté pour les fonctionnelles hybrides qui appartiennent entre la théorie DFT et la théorie de Hartree-Fock et qui sont connus par donner des résultats en accord avec ceux expérimentaux pour les systèmes fortement corrélés. Les méthodes hybrides, comme pour la méthode DFT+U, sont basées sur l'approche suivante : diviser le système en deux sous-systèmes, l'un pour les électrons faiblement corrélés (les électrons s et p) qui seront traités par la méthode standard (PBE dans notre cas) et un autre pour les électrons fortement corrélés (les électrons d) qui seront traités par l'approximation de Hartree-Fock. On a utilisé trois fonctionnelles qui sont la fonctionnelle standard de PBE paramétrée par Perdew, Burke et Ernzerhof et deux fonctionnelles hybrides: échange exact sur site et hybride sur site. Puisque les fonctionnelles hybrides sont basées sur le même principe que celui de la fonctionnelle PBE+U, on a vu plus adéquat de les nommer PBE+E pour la 1^{ère} et PBE+H pour la 2^{ème}.

La fonctionnelle de PBE+E est définie par Novak *et al* [1] dont l'énergie a la forme suivante :

$$E_{XC}^{DFT+E}[\rho] = E_{XC}^{DFT}[\rho] + \alpha(E_X^{HF}[\psi_{sel}] - E_{XC}^{DFT}[\rho_{sel}]) \quad (1)$$

et la fonctionnelle de PBE+H est définie par Moreira *et al* [2] dont l'énergie a la forme suivante:

$$E_{XC}^{DFT+H}[\rho] = E_{XC}^{DFT}[\rho] + \alpha(E_X^{HF}[\psi_{sel}] - E_X^{DFT}[\rho_{sel}]) \quad (2)$$

Où ψ_{sel} et ρ_{sel} représentent les fonctions d'onde et la densité électronique correspondante, respectivement. La fraction d'échange α est traitée comme un paramètre empirique.

Les configurations électroniques des métaux de transition ainsi que celle du soufre sont portées dans le tableau IV.2.

Cr	[Ar]3d ⁵ 4s ¹
Fe	[Ar]3d ⁶ 4s ²
Co	[Ar]3d ⁷ 4s ²
Ni	[Ar]3d ⁸ 4s ²
S	[Ne] 3s ² 3p ⁴

Tableau IV.2 : Configurations électroniques des atomes de Cr, Fe, Co, Ni et S.

Pour le calcul de la densité des états (DOS), on a utilisé un maillage de 2000 pour le calcul SCF et 5000 pour calculer les énergies et les vecteurs propres.

IV.3. Le sulfure de NiS

IV.3.1. La structure la plus stable NiAs

Le sulfure de nickel, en phase la plus stable, se cristallise dans la structure hexagonale NiAs avec les paramètres de réseau et les positions atomiques portés dans le tableau IV.3.

Paramètres de réseau [3]	Groupe d'espace	Positions atomiques
$a = 3.39 \text{ \AA}$	$P6_3/mmc$	Ni (2a) (0, 0, 0)
$c = 5.30 \text{ \AA}$	# 196	S (2c) ($1/3, 2/3, 1/4$)

Tableau IV.3 : Les paramètres de réseau et les positions atomiques de NiS.

La figure IV.1 représente la maille élémentaire de sulfure de nickel dans la structure NiAs.

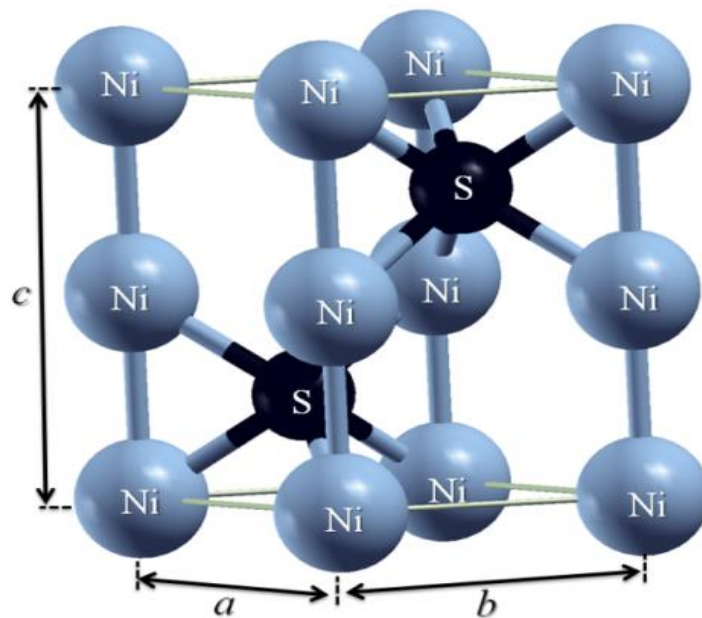


Fig. IV.1 : La maille élémentaire de NiS dans la structure NiAs.

IV.3.1.1. Détermination de l'état magnétique fondamental

La première étape consiste à déterminer l'état magnétique fondamental pour la structure la plus stable qui est la structure hexagonale NiAs à partir des cinq calculs correspondant aux cinq configurations magnétiques (nm, fm, afmI, afmII, afmIII). Pour chaque configuration, on calcule la variation de l'énergie totale en fonction du volume.

La figure IV.2 schématise les quatre configurations magnétiques adoptées dans ce calcul [4]. Seuls les atomes de nickel sont présentés.

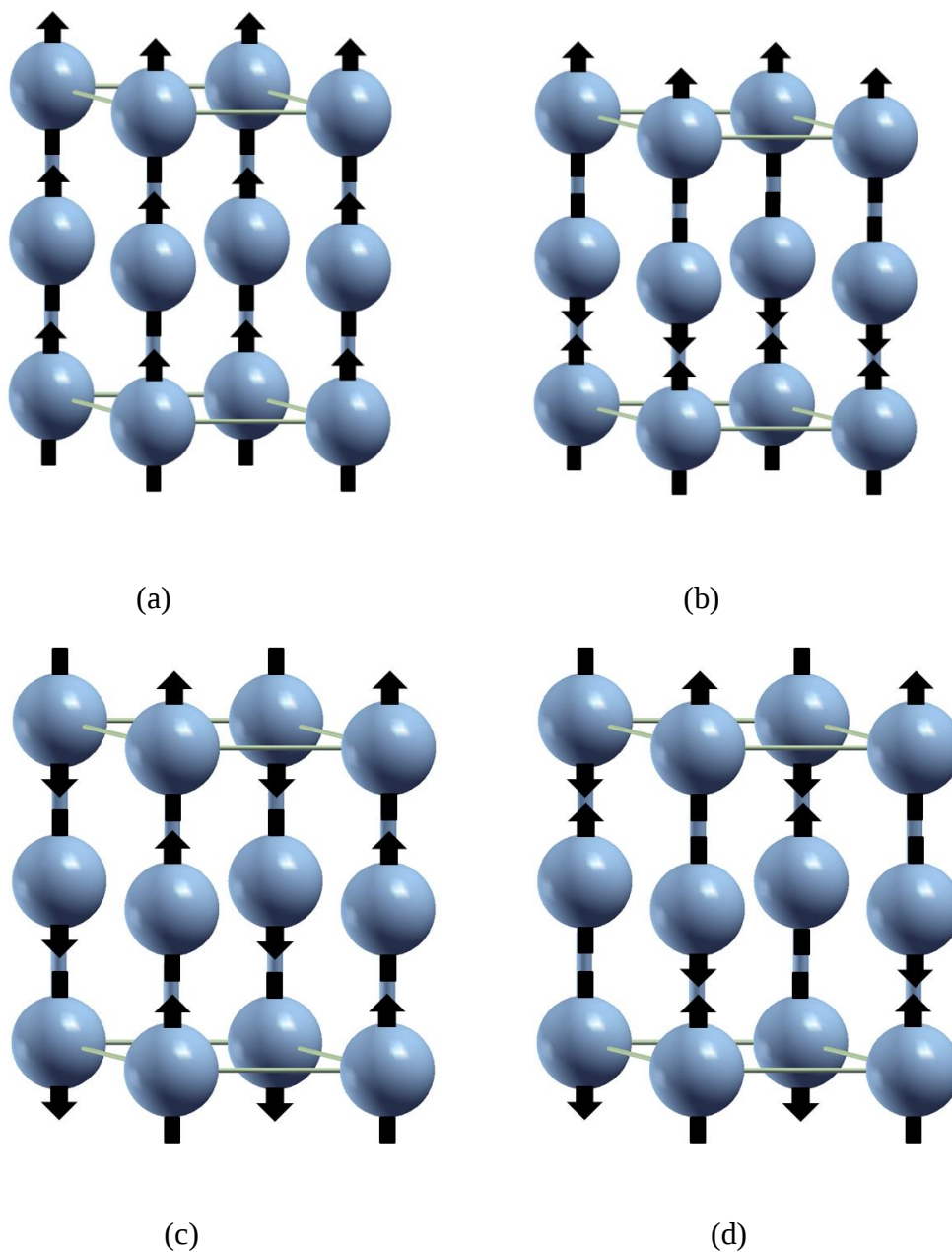


Fig. IV.2: Configurations magnétiques: (a) fm, (b) afmI, (c) afmII et (d) afmIII.

Pour ce calcul, on a utilisé les trois fonctionnelles PBE, PBE+E et PBE+H. Puisque les fonctionnelles hybrides donnent le même résultat, on s'est contenté du résultat de la fonctionnelle PBE+E.

La figure IV.3 présente la variation de l'énergie totale en fonction du volume calculée par la fonctionnelle PBE pour les différentes configurations magnétiques.

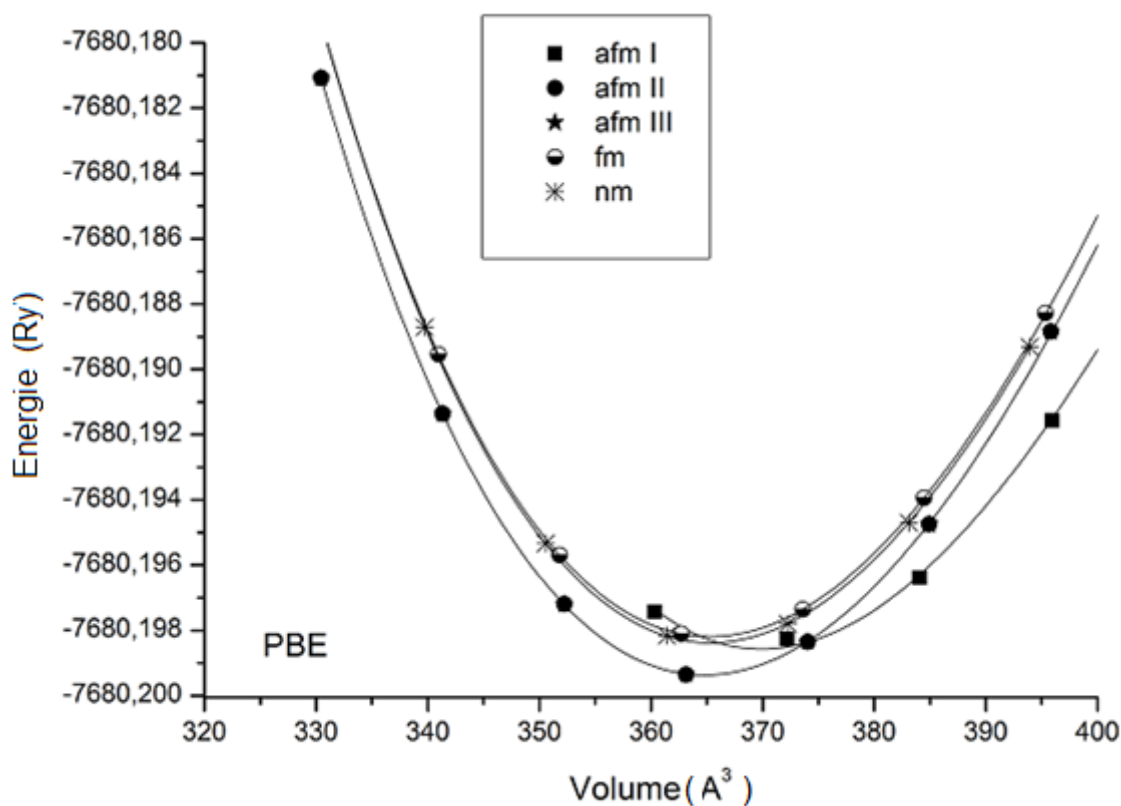


Fig. IV.3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume calculée avec la méthode PBE pour les cinq configurations magnétiques.

On remarque d'après la variation de l'énergie totale que tous les états magnétiques convergent vers l'état non magnétique. On conclut que la fonctionnelle PBE ne permet pas d'obtenir l'état antiferromagnétique de type I qui est trouvé expérimentalement.

Pour résoudre ce problème, nous avons fait recours aux fonctionnelles hybrides avec un paramètre ajustable α . L'étude des différentes propriétés en fonction du paramètre α nous a permis de déterminer une valeur adéquate égale à 0.05.

La variation de l'énergie totale en fonction du volume calculée avec la méthode PBE+E pour les différentes configurations magnétiques est représentée sur la figure IV.4.

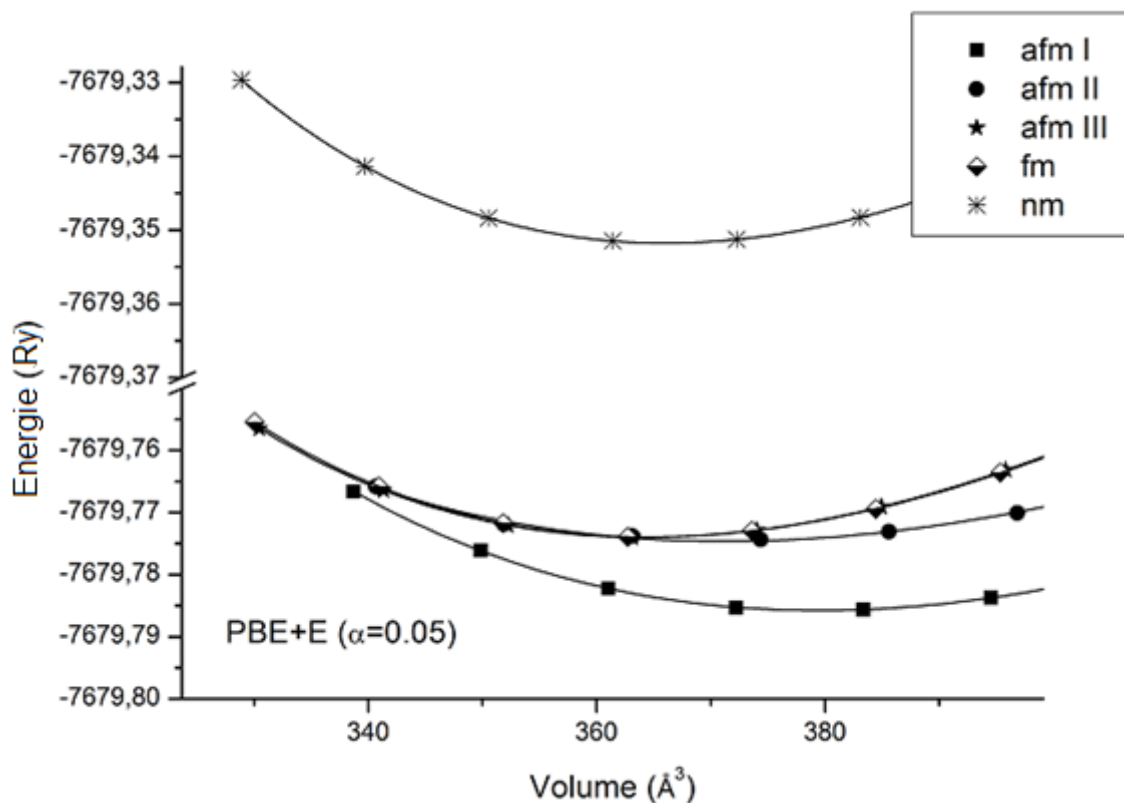


Fig. IV.4: Variation de l'énergie totale en fonction du volume calculée avec la méthode PBE+E pour les différentes configurations magnétiques.

D'après la variation de l'énergie totale calculée avec la méthode PBE+E, on voit que l'état magnétique le plus stable est celui qui correspond à l'ordre antiferromagnétique de type I (afmI) pour une portion d'échange qui représente 5% de l'échange exact de Fock.

Le choix de la valeur du paramètre α est basé sur l'obtention d'un gap égal au gap expérimental qui a la valeur de 0.1 eV [5].

IV.3.1.2. Propriétés structurales

La détermination des propriétés structurales d'un matériau est primordiale dans un calcul *ab-initio*. Elle permet d'exploiter les résultats calculés à l'équilibre (l'état fondamental) pour déterminer d'autres propriétés physiques. Les propriétés structurales sont déterminées à partir des résultats expérimentaux obtenus dans des conditions ambiantes ou celles du laboratoire.

Le sulfure de nickel NiS se cristallise dans une structure hexagonale de type NiAs. Donc, le calcul consiste à faire une optimisation de :

- rapport c/a ;
- volume.

Pour déterminer les paramètres de réseau, on a fait recours au package 2D-Optimize de Morteza Jamal [6]. L'optimisation du rapport c/a et le volume V permet de déterminer les valeurs optimales des paramètres de réseau, du module de compressibilité ainsi que de sa dérivée. Les résultats de l'optimisation sont portés sur le tableau IV.4.

	Ce travail ($\alpha = 0.05$)			Autres calculs	Exp
	PBE	PBE+E	PBE+H		
a (Å)	3.4619	3.4928	3.4868	3.452 ^a PBE 3.499 ^a PBE+U (U=4.5eV) 3.482 ^a PBE+U (U=2.5eV)	3.39 ^b , 3.439 ^c 3.4456 ^d (T=99 K) 3.4395 ^d (T=300 K)
c (Å)	5.2029	5.3262	5.3139	5.189 ^a PBE 5.354 ^a PBE+U (U=2.5eV) 5.483 ^a PBE+U (U=4.5eV)	5.30 ^b , 5.3476 ^c 5.4051 ^d (T=99 K) 5.3514 ^d (T=300 K)
c/a	1.5029	1.524	1.5241	1.503 ^a PBE 1.537 ^a PBE+U (U=2.5eV) 1.561 ^a PBE+U (U=4.5eV)	1.56 ^b , 1.555 ^c
B (GPa)	138.0176	108.7860	107.4234	136.14 ^a PBE 104.45 ^a PBE+U U=2.5eV 98.21 ^a PBE+U (U=4.5eV)	--- ---
B'	4.8971	4.4842	3.8180	---	---

^a: Ref [7] ^b: Ref [3] ^c: Ref [8] ^d: Ref [9]

Tableau IV.4 : Paramètres de réseau, le module de compressibilité B et sa dérivée B' de NiS calculés par les méthodes PBE, PBE+E et PBE+H.

A partir du tableau IV.4, on remarque que nos résultats pour les paramètres de réseau sont en accord avec d'autres résultats théoriques ou expérimentaux ; et les résultats de module de compressibilité et sa dérivée sont aussi en accord avec d'autres résultats théoriques. Il

n'y a pas de résultats expérimentaux pour le module de compressibilité et sa dérivée pour les comparer avec nos résultats.

IV.3.1.3. Propriétés électroniques

Le calcul des propriétés électroniques est très important pour déterminer les autres propriétés physiques. Par exemple, le calcul de la densité d'état est très utile pour déterminer les propriétés optiques, magnétiques et chimiques d'un matériau ; tandis que le calcul de la densité de charge de valence est très important pour déterminer les propriétés chimiques.

IV.3.1.3.1. La structure de bandes

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont représentées dans l'espace réciproque ; et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. La figure IV.5 illustre la première zone de Brillouin de la structure NiAs [10].

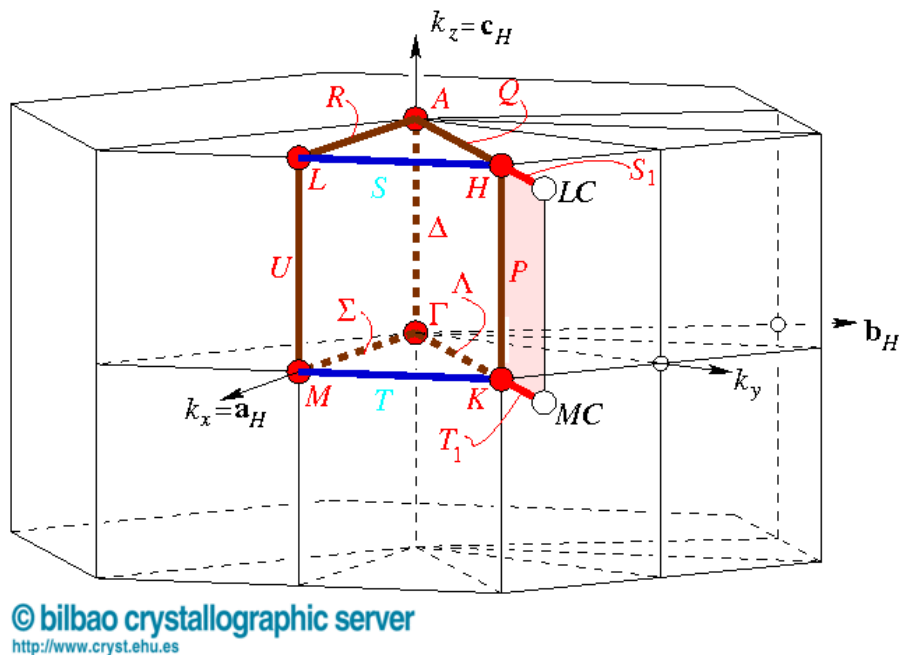


Fig. IV.5: La première zone de Brillouin de la structure NiAs.

La zone de Brillouin permet de connaître les points et les axes de haute symétrie. Vu la complémentarité entre l'espace direct et l'espace réciproque, les bandes électroniques

hautement dispersives dans l'espace réciproque correspondent aux états électroniques hautement délocalisés dans l'espace direct ; tandis que les bandes moins dispersives (plates) correspondent aux états électroniques localisés [11].

Dans la figure IV.6, on a présenté la structure de bandes calculée le long des lignes de haute symétrie de sulfure de nickel avec la méthode PBE.

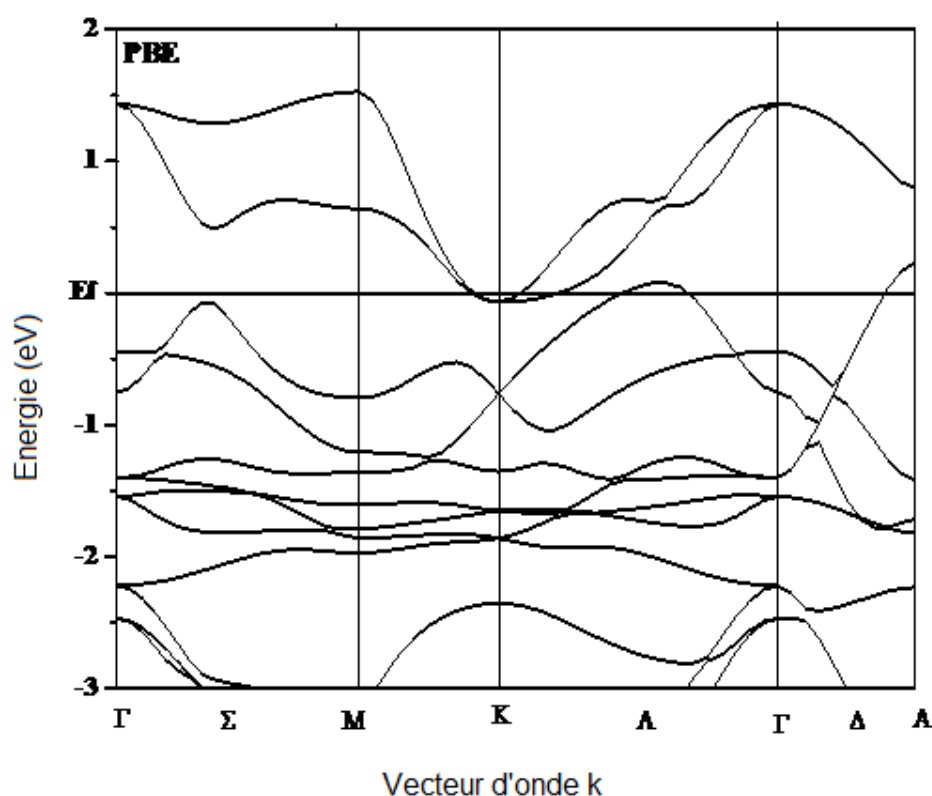


Fig. IV.6 : La structure de bandes calculée avec la méthode PBE.

D'après la figure IV.6, on remarque que le NiS a un caractère métallique ; ce qui est inconsistant avec les résultats expérimentaux qui qualifient le matériau comme un semi-conducteur ayant un faible gap.

La structure de bandes calculée avec la méthode PBE+E est schématisée sur la figure IV.7.

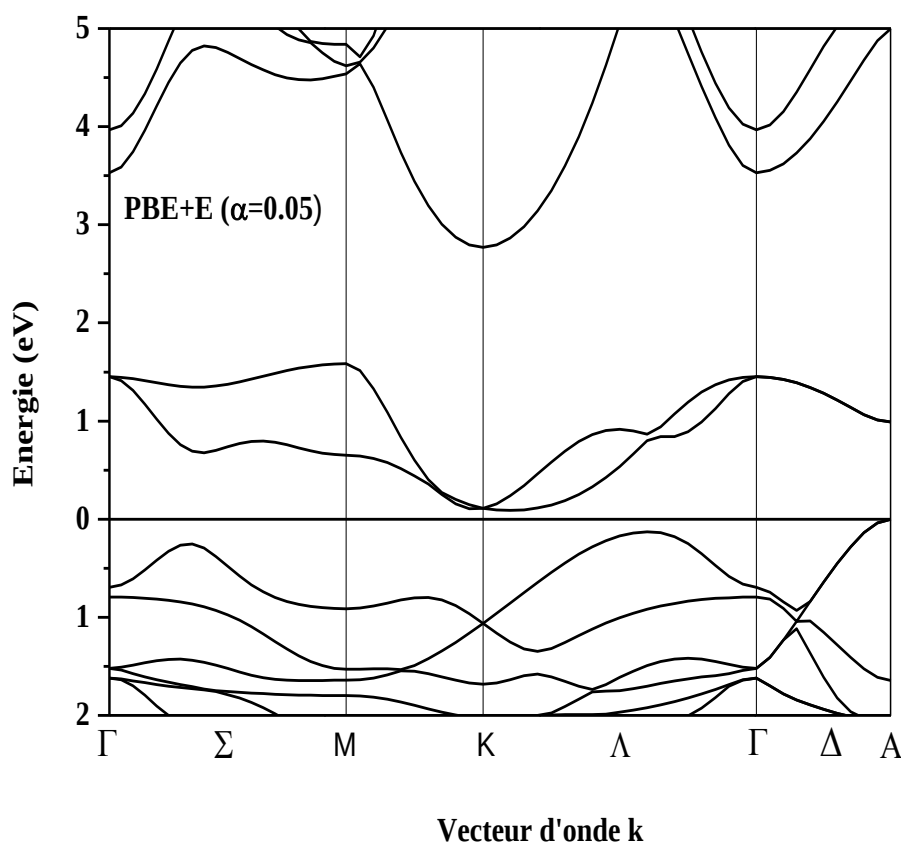


Fig. IV.7: La structure de bandes calculée avec la méthode PBE+E ($\alpha=0.05$).

L'application de la méthode PBE+E avec une valeur égale à 0.05 pour le paramètre α permet d'obtenir l'état semi-conducteur avec un gap égal à 0.1 eV pour le NiS. Le choix de la valeur du paramètre α est justifié par avoir un gap égal au gap expérimental [5]. Le gap calculé est un gap indirect entre les points $A^v - K^c$. Ce résultat est en accord avec les résultats des travaux théoriques et expérimentaux [5, 7, 12, 13].

Pour étudier la dispersion de bandes et l'existence d'une localisation des électrons, on présente dans la figure IV.8 la structure bande pour une large échelle d'énergie.

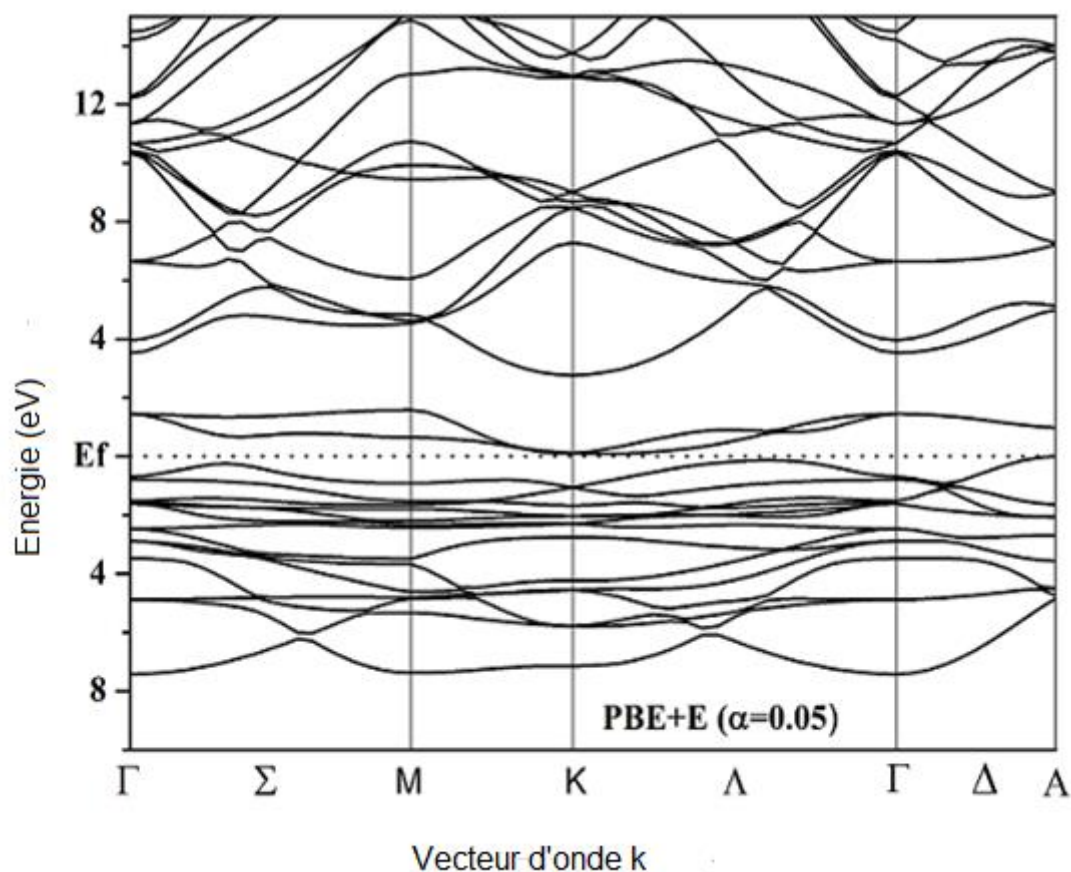


Fig. IV.8: La structure de bande étendue.

Dans la région de la bande de valence, il y a une dispersion substantielle de bandes dans les branches ΓA , ΓK et ΓM dans la région entre -8 et -5eV. Les bandes le long de ΓA , ΓK et ΓM montrent des états électroniques localisés.

IV.3.1.3.2. La densité d'états

Sur la figure IV.9 est illustrée la densité d'états totale pour les deux spins up et down calculée avec la méthode PBE. La densité totale est présentée pour une large échelle d'énergie pour pouvoir discuter de la formation de la bande de valence.

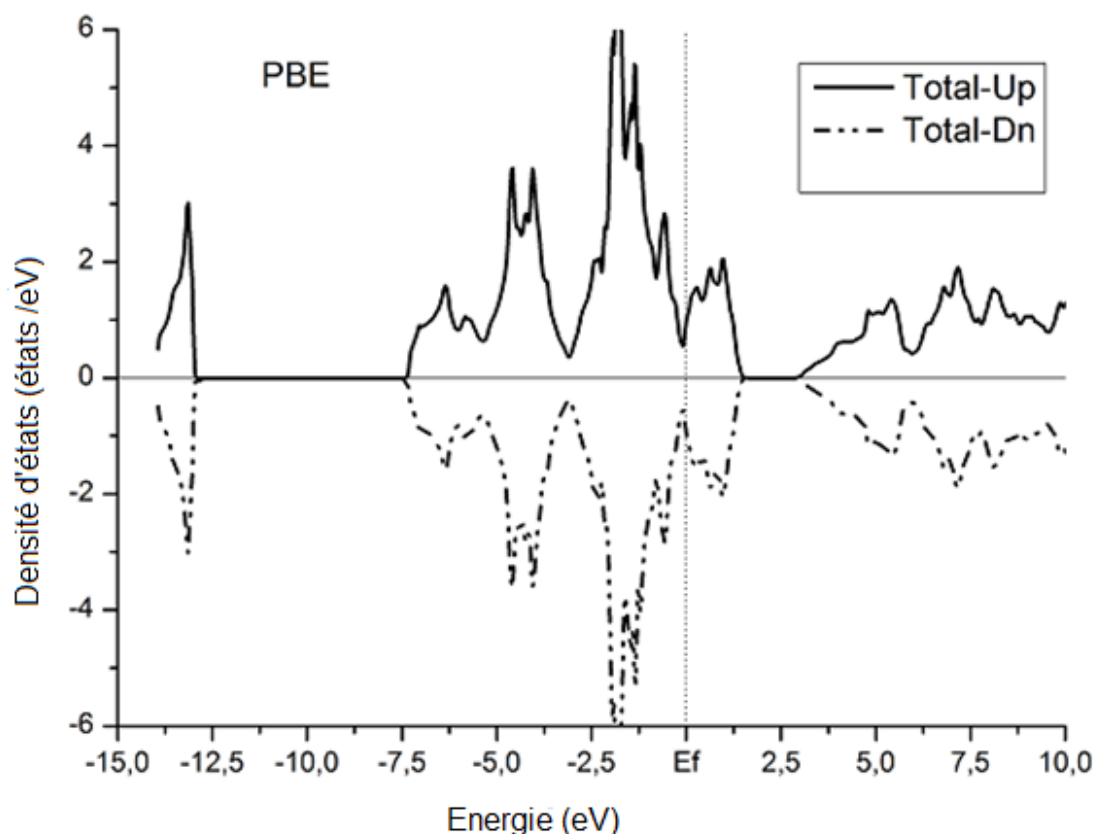


Fig. IV.9 : Densité d'état totale calculée avec la méthode PBE.

A partir de la figure IV.9, on remarque que la densité d'états au niveau de Fermi n'est pas nulle ; ce qui donne un matériau ayant un caractère métallique qui est contradictoire avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles. On voit aussi que la bande de valence est composée de trois régions : La première région étroite autour de la valeur -13.5 eV ; la deuxième région s'étend entre -7.5 et 3.5 eV et la troisième région s'étend entre -3.5 eV et le niveau de Fermi.

La cause d'un tel résultat est que la méthode de PBE n'est pas convenable pour traiter les électrons fortement corrélés comme c'est le cas dans notre matériau qui contient des électrons d. Pour résoudre ce problème, on a fait recours aux méthodes dites hybrides.

La figure IV.10 présente la densité d'états totale des deux spins up et down calculée avec la méthode PBE+E.

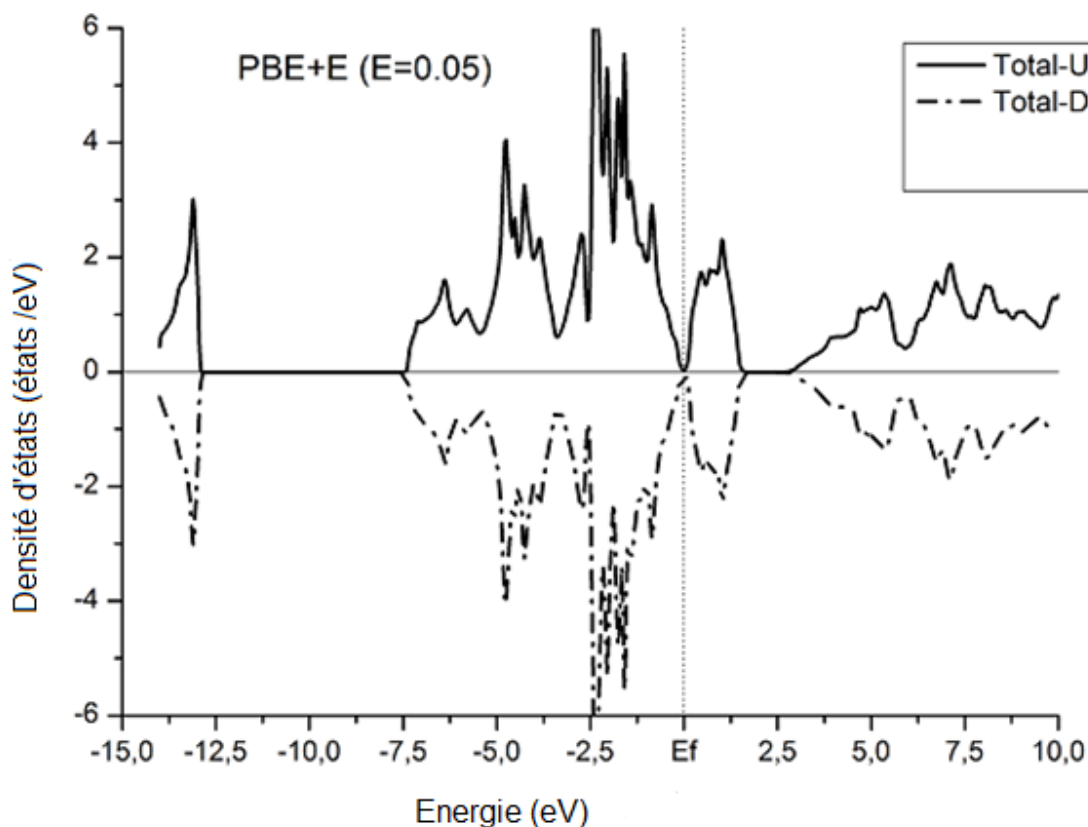


Fig. IV.10 : Densité d'états calculée avec la méthode PBE+E.

A partir de la figure IV.10, on remarque l'apparition d'un faible gap pour les deux spins up et down; ce qui qualifie le sulfure de nickel comme étant un semiconducteur. Ce résultat est en accord avec les résultats théoriques et expérimentaux [7, 13, 14].

Avant de présenter la contribution des différents états à la densité totale, il est à noter que pour un matériau antiferromagnétique les électrons de spin up sont majoritaires et les électrons de spin down sont minoritaires pour l'atome Ni1 qui est considéré comme un atome de spin-up et c'est tout-à-fait le contraire pour l'atome Ni2 qui est considéré comme un atome de spin-down [15]. Pour cette raison, on s'est contenté de représenter uniquement les densités de cas spin-up.

La figure IV.11 illustre les électrons majoritaires et minoritaires pour les deux atomes Ni1 et Ni2.

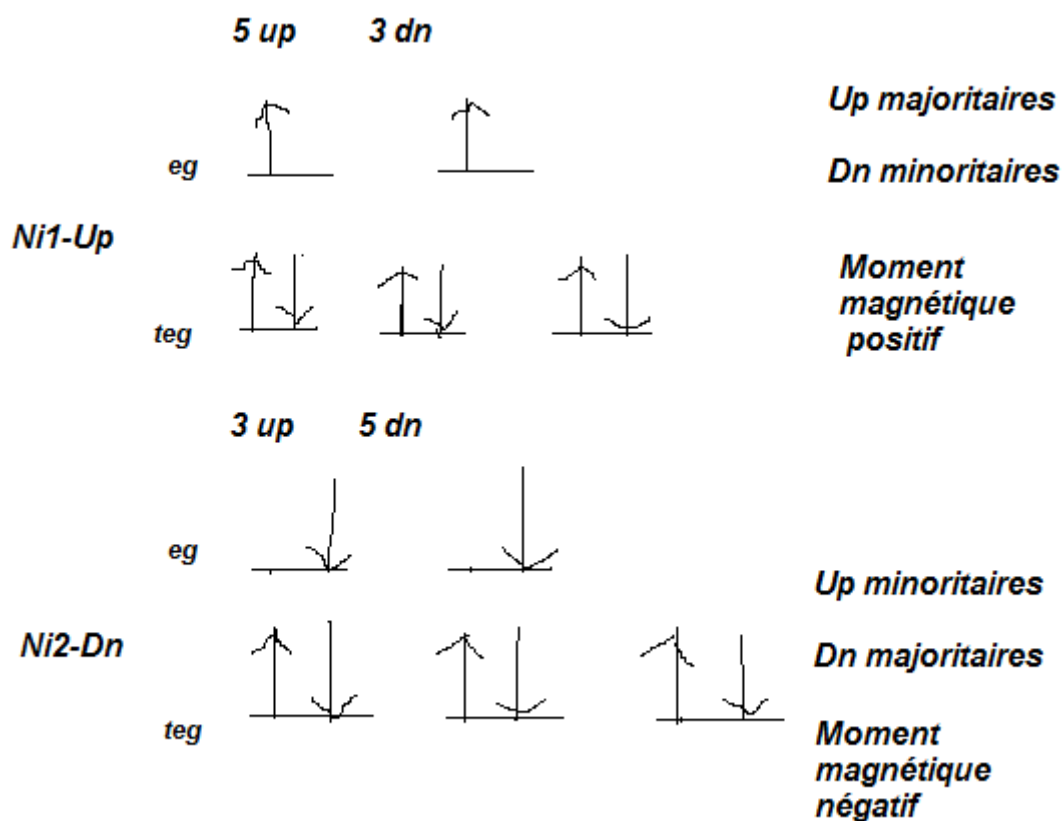


Fig. IV.11 : Les électrons majoritaires et minoritaires des atomes Ni1 et Ni2.

D'après la figure IV.11, on distingue entre un atome up et un électron de spin up. La notation up et down pour les atomes permet de configurer un matériau antiferromagnétique ; tandis que la notation up et down pour les spins permet de configurer les directions qui sont parallèles et antiparallèles au moment magnétique atomique total.

La contribution des densités totales atomiques à la densité totale du cristal est représentée dans la figure IV.12.

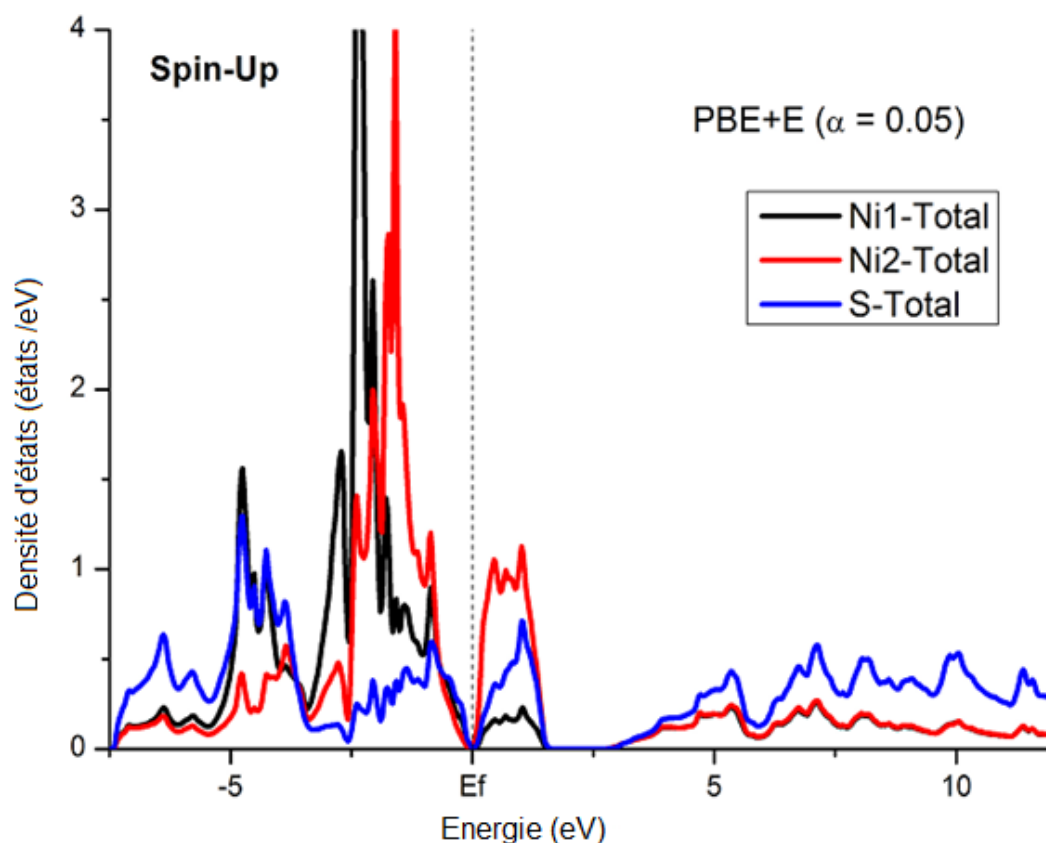


Fig. IV.12: Densités totales atomiques du NiS.

A partir de la figure IV.12, on voit que tous les atomes Ni1, Ni2 et S contribuent à la densité totale du cristal au-dessous et au-dessus du niveau de Fermi. On remarque aussi que les atomes Ni1 et Ni2 ont des contributions différentes. Ce sont les électrons minoritaires de Ni2 qui présentent une forte densité d'états par rapport à celle des électrons majoritaires de Ni1.

Pour étudier l'origine du faible gap, on présente les densités partielles des différents états des trois atomes comme il est illustré dans la figure IV.13.

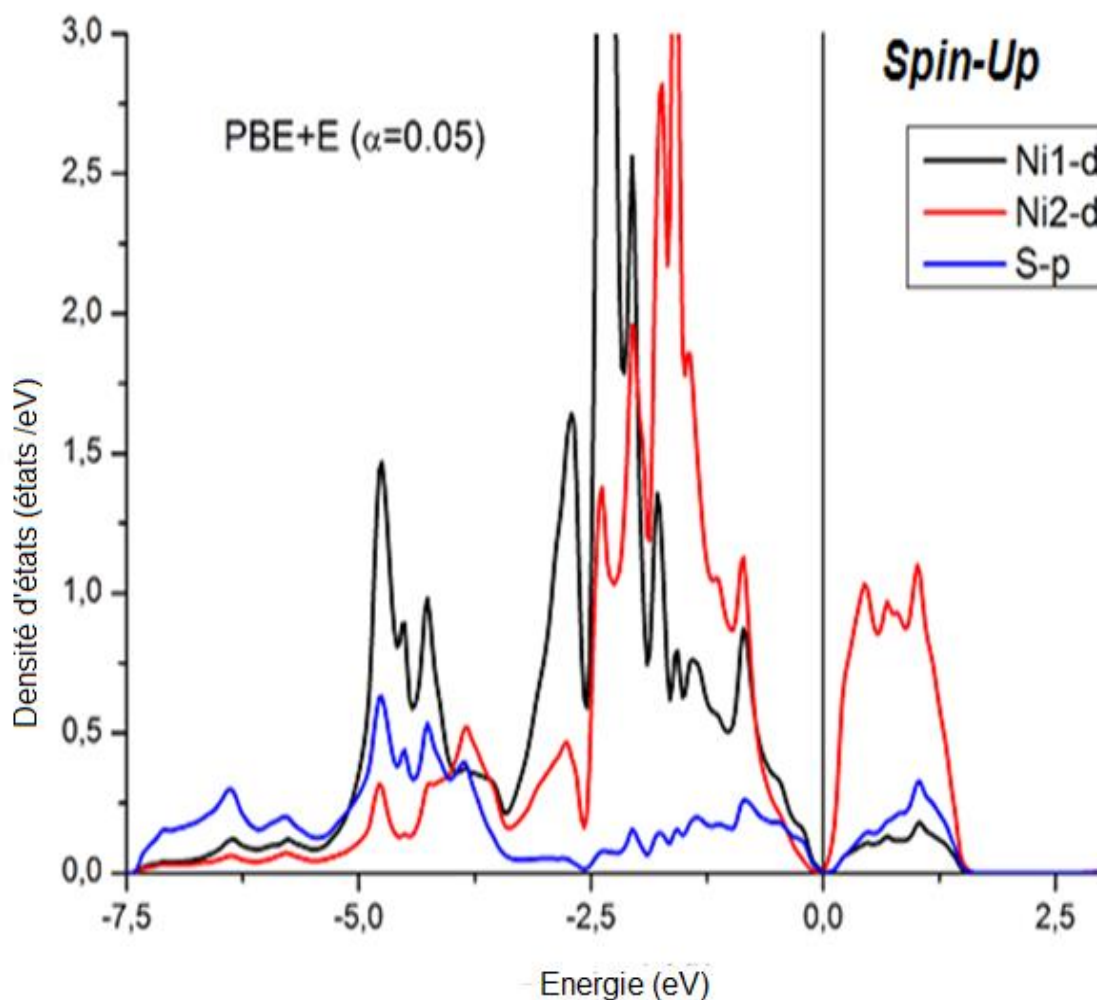


Fig. IV.13: Les densités partielles des états 3d (Ni1, Ni2) et les états 3p (S).

L'apparition du gap est causé par l'éclatement des trois bandes des états Ni1-d, Ni2-d et S-p ; ce qui permet de conclure que le sulfure de nickel NiS est qualifié comme un isolant de transfert de charge. Ce résultat est consistant avec les résultats de Zhang *et al* [7] et Usuda et Hamada [13] et non consistant avec les résultats de White et Mott qui ont trouvé que le sulfure de nickel NiS est un isolant de Mott-Hubbard [14].

La différence entre la contribution des orbitales s et d pour les atomes Ni1 et Ni2 est illustrée par la figure IV.14.

On remarque, à partir de la figure IV.14, que la contribution des états s pour les deux atomes Ni1 et Ni2 est quasiment nulle au-dessous et au-dessus de niveau de Fermi ; ce qui montre qu'ils n'ont aucun rôle dans la liaison chimique.

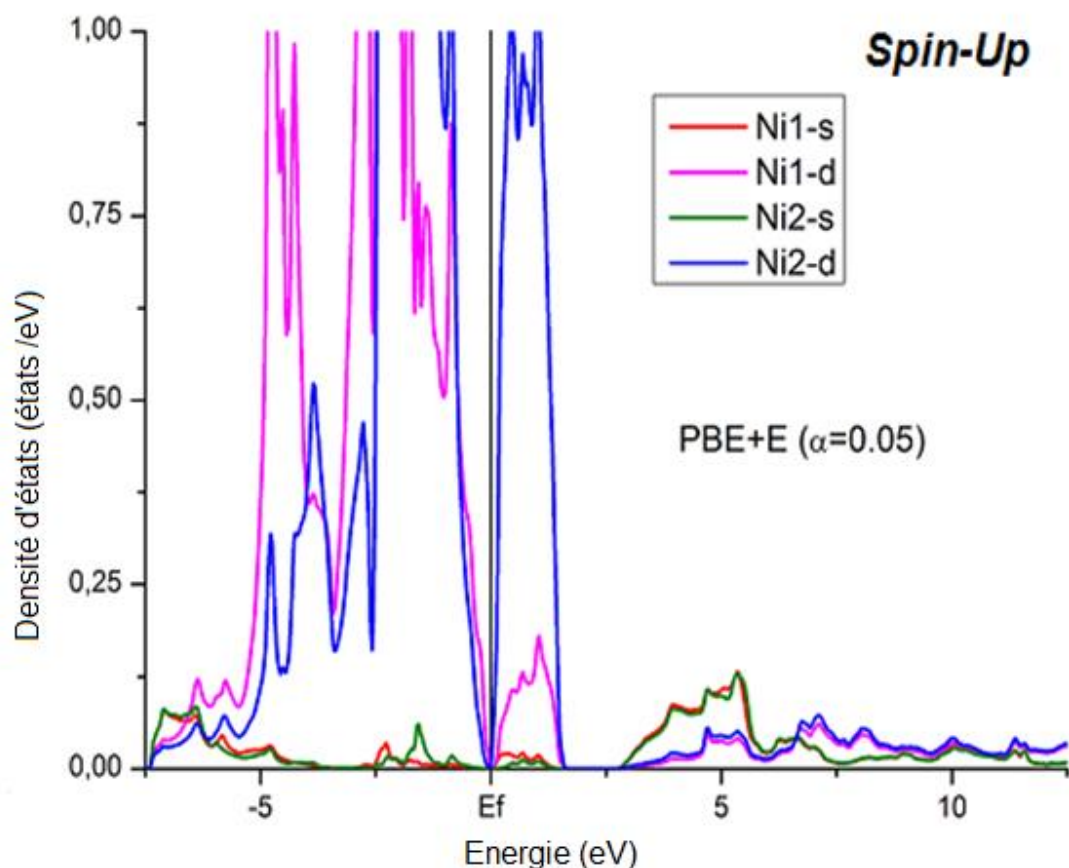


Fig. IV.14 : Contribution des orbitales s et d dans les atomes Ni1 et Ni2.

Pour comparer entre la contribution des orbitales d pour les deux atomes Ni1 et Ni2, on a présenté leurs densités partielles dans la figure IV. 15.

La figure IV.15 nous permet de voir qu'il y a une contribution différente pour les deux états d pour les atomes Ni1 et Ni2. On peut expliquer cette différence par la configuration magnétique pour les deux atomes. On peut conclure que la configuration antiferromagnétique influe sur la liaison chimique.

La nature de la liaison chimique est donc déterminée par les électrons minoritaires qui ont contribution plus importante par rapport à la contribution des électrons majoritaires.

La densité totale des atomes minoritaires est plus importante au-dessous et au-dessus de niveau de Fermi.

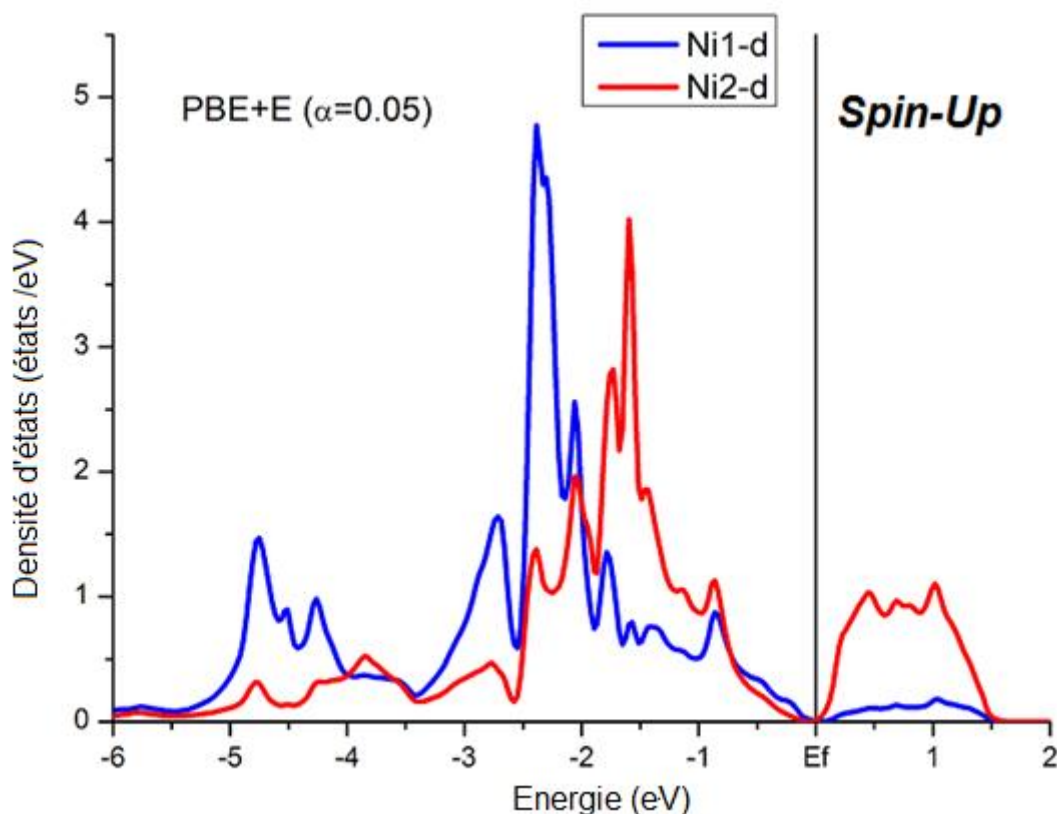


Fig. IV.15: Contribution des densités partielles des états d pour les deux atomes Ni1 et Ni2.

A cause de l'effet du champ de cristal, les états d se décomposent en sous-états e_g et t_{eg} . La contribution de leurs densités partielles est illustrée dans la figure IV.16.

A partir de la figure IV.16, on voit que la contribution majoritaire est présentée par les sous-états t_{eg} pour les deux atomes et la contribution des états e_g est quasiment nulle. Cela est justifié par le fait que les sous-états ne sont pas totalement remplis. La contribution de $Ni1-t_{eg}$ est supérieure au-dessous de niveau de Fermi ; tandis que la contribution de $Ni2-t_{eg}$ est supérieure au-dessus de niveau de Fermi.

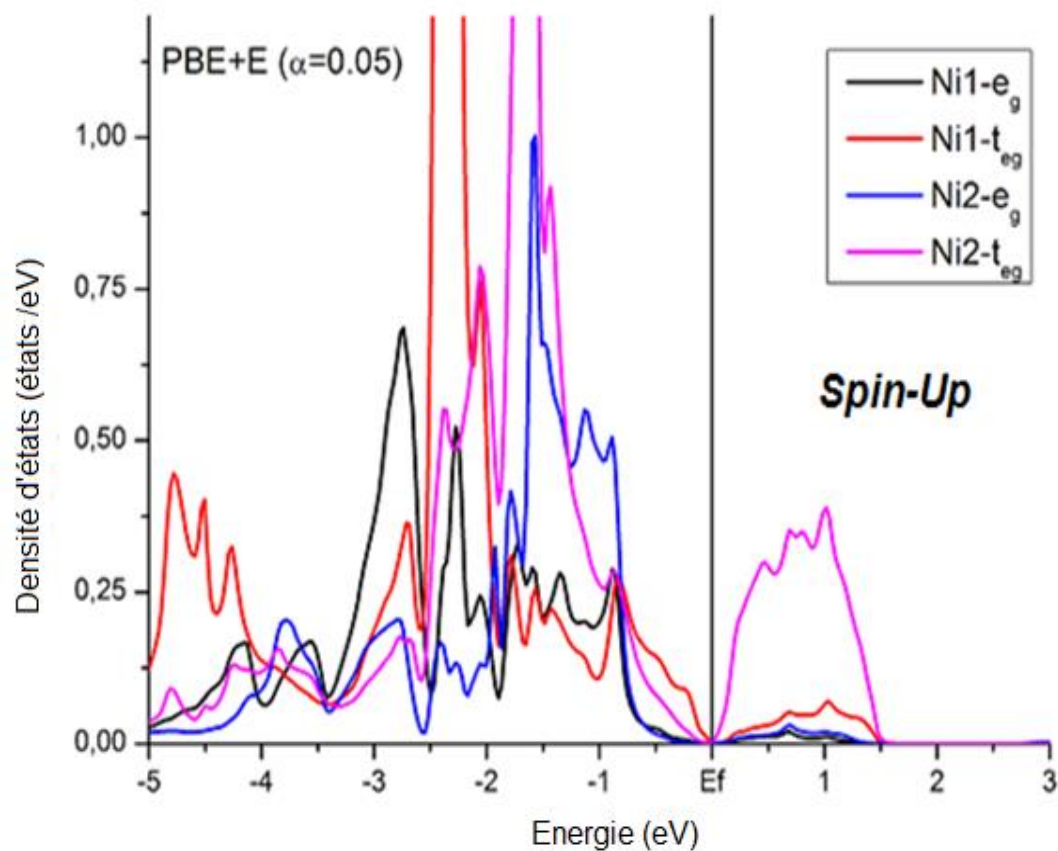


Fig. IV.16 : Contribution des sous-états e_g et t_{eg} à la densité totale.

IV.3.1.3.3. La densité de charge

Pour étudier la nature de la liaison chimique entre l'anion S^{2-} et le cation Ni^{2+} , on calcule la densité de charge de valence. Le plan choisi pour illustrer cette densité est le plus le plus dense représenté sur la figure IV.17.

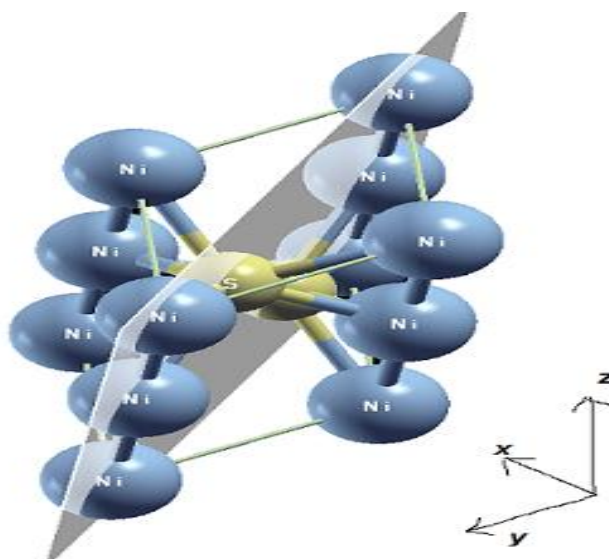


Fig. IV. 17: Le plan de projection (110) de la densité de charge de valence.

La densité de charge de valence calculée est illustrée sur la figure IV.18.

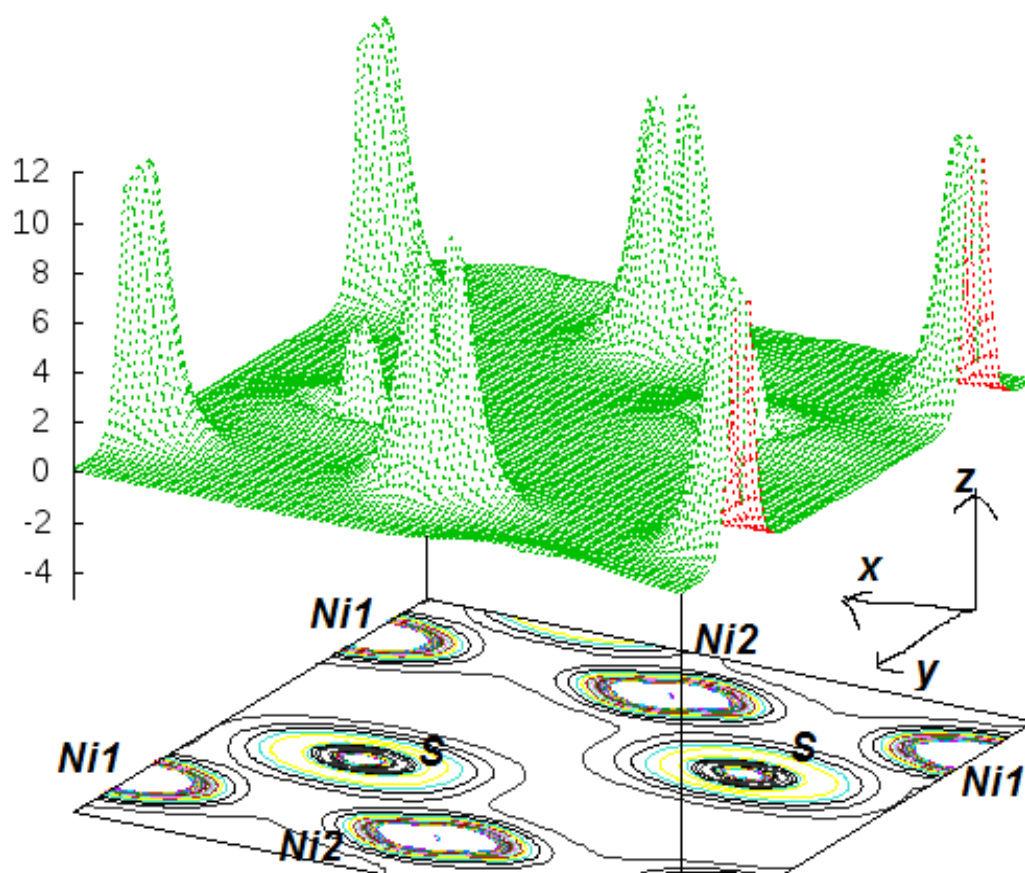


Fig. IV.18 : La densité de charge de valence en 3D et en contours.

On voit, d'après la figure IV.18, que la nature de liaison entre l'anion S^{2-} et le cation Ni^{2+} est fortement ionique que covalente à cause de la densité des circonférences autour de chaque ion et de faibles circonférences communes entre eux.

IV.3.1.4. Propriétés magnétiques

On présente les valeurs des moments magnétiques de sulfure de nickel NiS dans la structure NiAs.

Le tableau IV.5 présente les valeurs du moment magnétique pour le sulfure de nickel NiS dans la structure NiAs. Ces valeurs correspondent à une valeur du paramètre α égale à 0.05 avec la méthode PBE+E.

NiS	Moment magnétique (μ_B)
Notre calcul	0.97 (0.1 eV)
Autres calculs	0.86 ^a (0.1 eV) 1.025 ^b (0.095 eV)
Valeurs expérimentales	1.50 (260 K) ^c 1.66 (4.2 K) ^c 1.60 (260 K) ^d 1.80 (4 K) ^d

^a : [5] ^b : [13] ^c : [16] ^d : [17]

Tableau IV.5 : Le moment magnétique de NiS.

D'après le tableau IV.5, on voit que nos résultats sont en accord avec les résultats théoriques disponibles mais ils sont très inférieurs aux valeurs expérimentales déterminées à une température égale à 4 K. On remarque d'après les valeurs expérimentales que le moment magnétique diminue avec la température.

IV.3.1.5. L'effet de corrélation et d'échange

Pour étudier l'effet de corrélation et de l'échange sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques, on a pris l'exemple de sulfure de nickel NiS dans la structure NiAs à cause de son caractère électronique.

Nous rappelons que la méthode PBE+E correspond à l'application d'une partie variable de l'échange exact de Fock pour l'interaction d'échange-corrélation ; tandis que la méthode PBE+H correspond à l'application d'une partie constante de corrélation et une partie variable de l'échange exact de Fock.

IV.3.1.5.1. L'effet de corrélation et d'échange sur les propriétés structurales

Les figures IV.19 et IV.20 illustrent la variation du volume et du rapport c/a en fonction du paramètre α . On remarque que l'interaction d'échange a un grand effet sur le volume de la maille élémentaire et un petit effet sur le rapport c/a . On peut interpréter ça par le fait que l'effet d'échange n'a lieu que sur le plan « ab » de la structure hexagonale. On peut voir aussi qu'on ne peut pas reproduire la valeur expérimentale du rapport c/a avec les deux méthodes ; ce qui veut dire qu'elles nécessitent un traitement avancé des électrons fortement corrélés pour résoudre un tel problème.

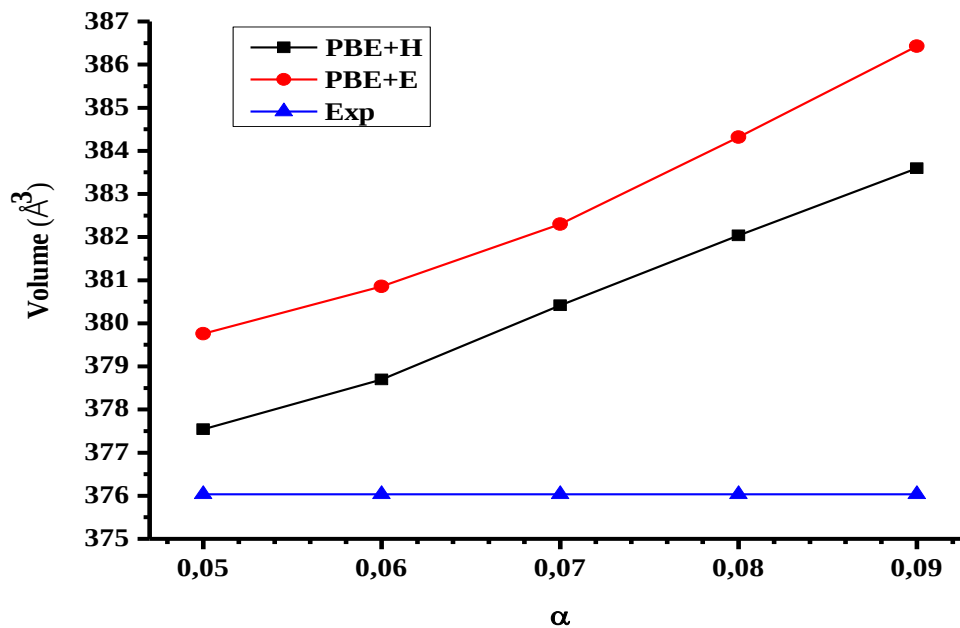


Fig. IV.19 : L'effet du paramètre α sur le volume.

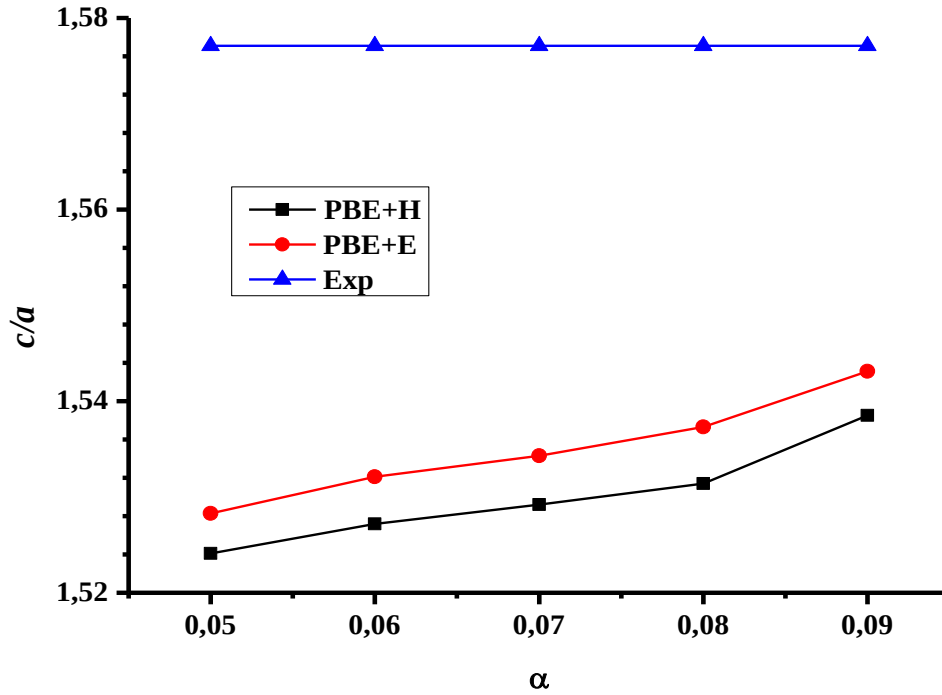


Fig. IV.20 : L'effet du paramètre α sur le rapport c/a .

Comparant l'effet des deux méthodes, on remarque qu'elles sont similaires puisqu'elles permettent d'avoir une variation linéaire en fonction du paramètre α et que la seule différence réside dans le décalage rigide entre les deux courbes. On peut expliquer cela par le fait que l'interaction de corrélation cause une contraction de la maille élémentaire et le rapport c/a .

IV.3.1.5.2. L'effet de corrélation et d'échange sur les propriétés électroniques et magnétiques

Les figures IV.21 et IV.22 montrent l'effet de corrélation et d'échange sur le gap et le moment magnétique. On note que pour avoir l'état antiferromagnétique, on a besoin d'une valeur pour le paramètre α supérieure à zéro mais pour avoir l'état semi-conducteur on a besoin d'une valeur égale ou supérieure à 5% de l'échange exact. On peut voir que lorsque l'interaction d'échange augmente, le gap et le moment magnétique augmentent. Il n'y a pas une seule valeur pour le paramètre α qui reproduit les valeurs expérimentales du gap et du moment magnétique. Pour reproduire le gap expérimental on a besoin d'une valeur plus grande.

L'effet de corrélation apparait dans la diminution des deux grandeurs. On peut expliquer ça par la compétition qui existe entre l'interaction d'échange et l'interaction de corrélation sur le gap et le moment magnétique.

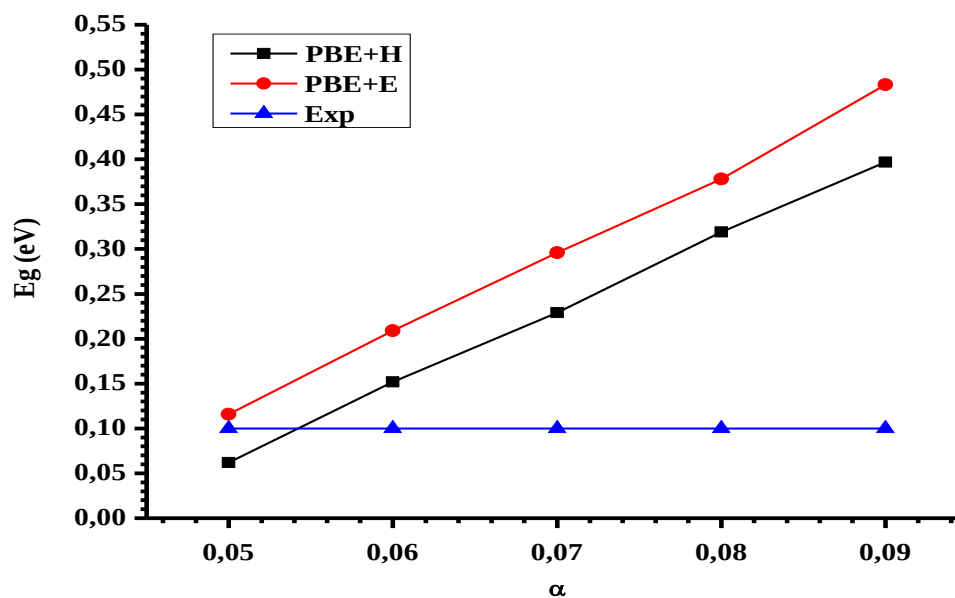


Fig. IV.21 : L'effet du paramètre α sur le gap.

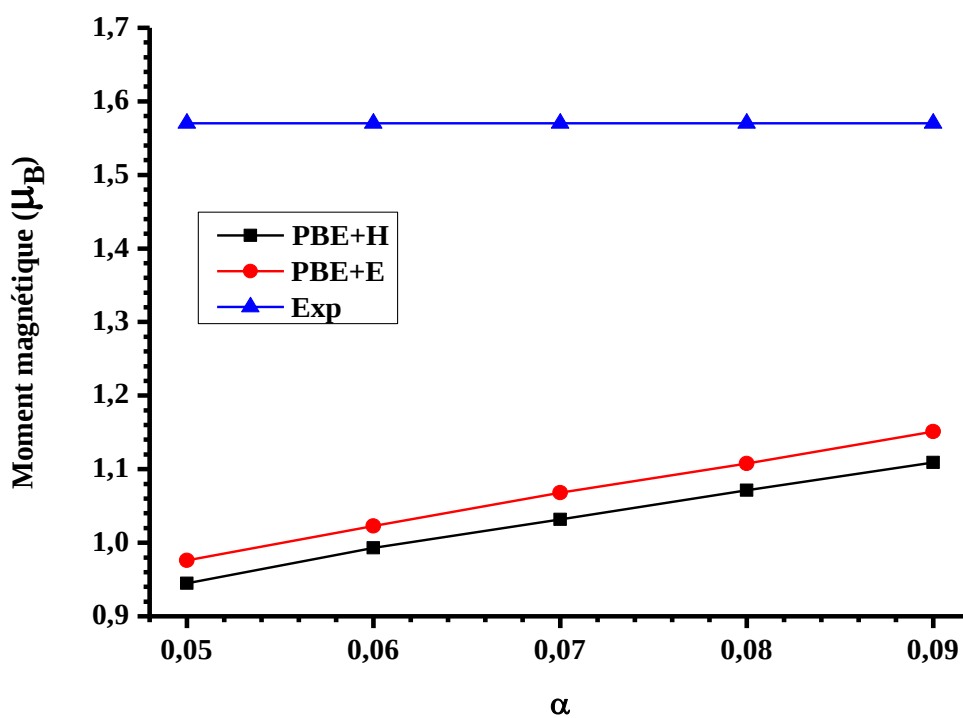


Fig. IV.22 : L'effet du paramètre α sur le moment magnétique.

A la fin, on a à faire un choix pour la valeur du paramètre α qui permet d'avoir des propriétés structurales, électroniques et magnétiques en bon accord avec les résultats expérimentaux. La valeur convenable est $\alpha = 0.05$ qui représente 5% de l'échange exact de Fock et qui permet d'avoir la valeur expérimentale du gap égale à 0.1 eV [5].

IV.3.1.6. L'effet des paramètres de réseau sur les propriétés électroniques et magnétiques

IV.3.1.6.1. L'effet des paramètres de réseau sur les propriétés électroniques

La figure IV.23 montre la variation du gap en fonction du volume avec les deux méthodes. On remarque que le gap varie linéairement en fonction de volume de la maille élémentaire et qu'il existe une valeur au-dessous de laquelle il n'existe pas de gap. On peut expliquer ça par le fait que l'augmentation du gap est due à l'expansion de la maille élémentaire. On peut remarquer aussi que l'effet de corrélation qui existe dans la méthode PBE+H cause un retard pour l'apparition du gap à cause de la compétition qui existe entre les interactions de corrélation et d'échange.

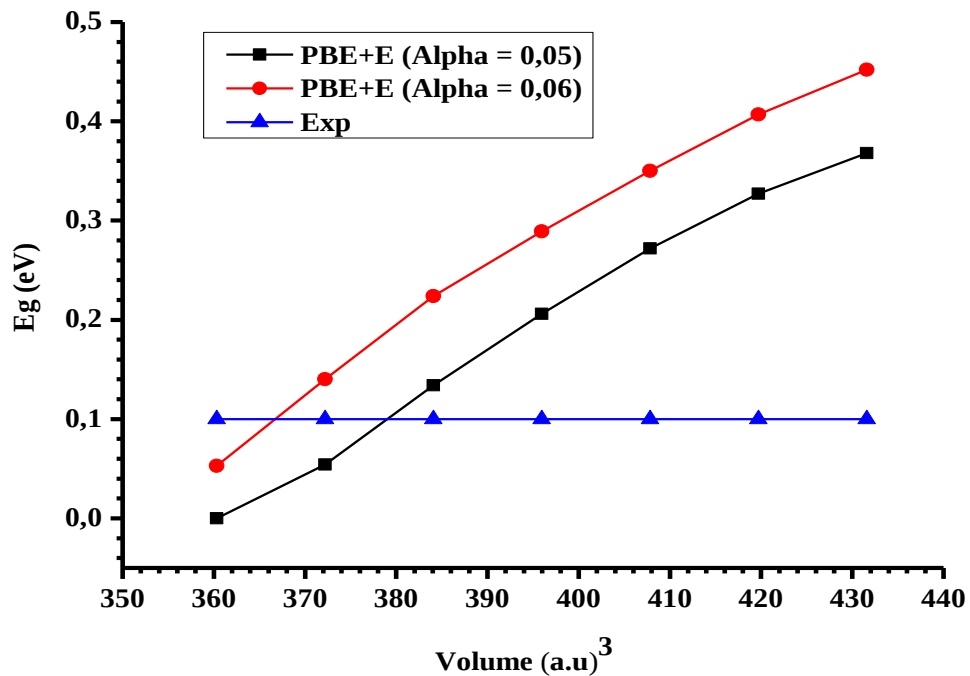


Fig. IV.23 : L'effet du volume sur le gap.

La figure IV.24 montre la variation du gap en fonction du rapport c/a avec les deux méthodes. On remarque que le gap varie inversement en fonction du rapport c/a . On peut interpréter ça par le fait que l'augmentation de la distance inter-couches cause la diminution du gap.

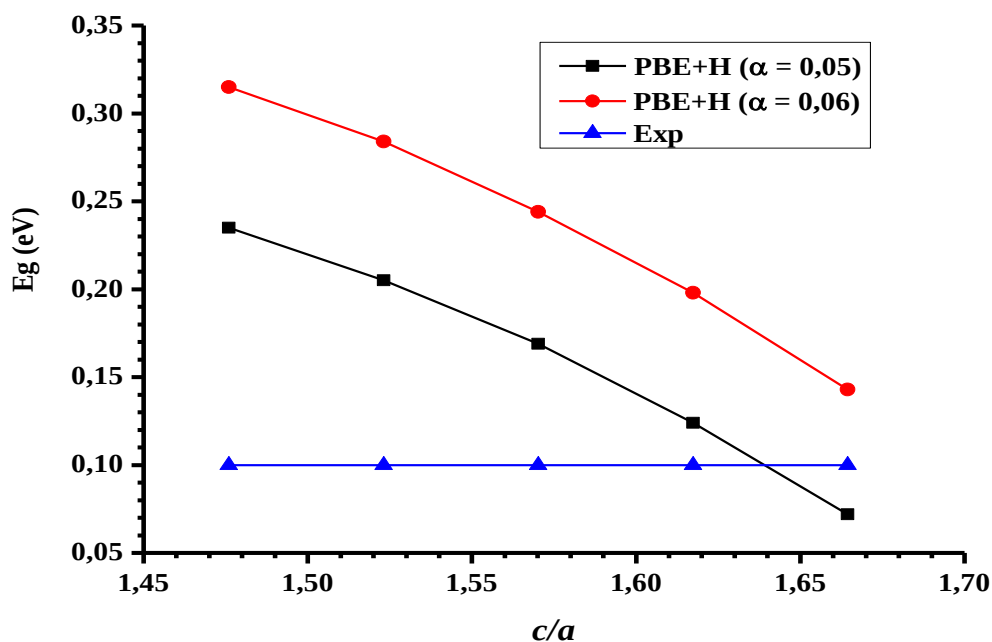


Fig. IV.24 : L'effet du rapport c/a sur le gap.

On conclut que le gap est déterminé par la compétition entre le volume et la distance inter-couches.

IV.3.1.6.2. L'effet des paramètres de réseau sur les propriétés magnétiques

La figure IV.25 montre la variation du moment magnétique en fonction du volume. On remarque que le moment magnétique varie linéairement en fonction du volume. On remarque aussi la corrélation freine l'effet du volume sur le moment magnétique.

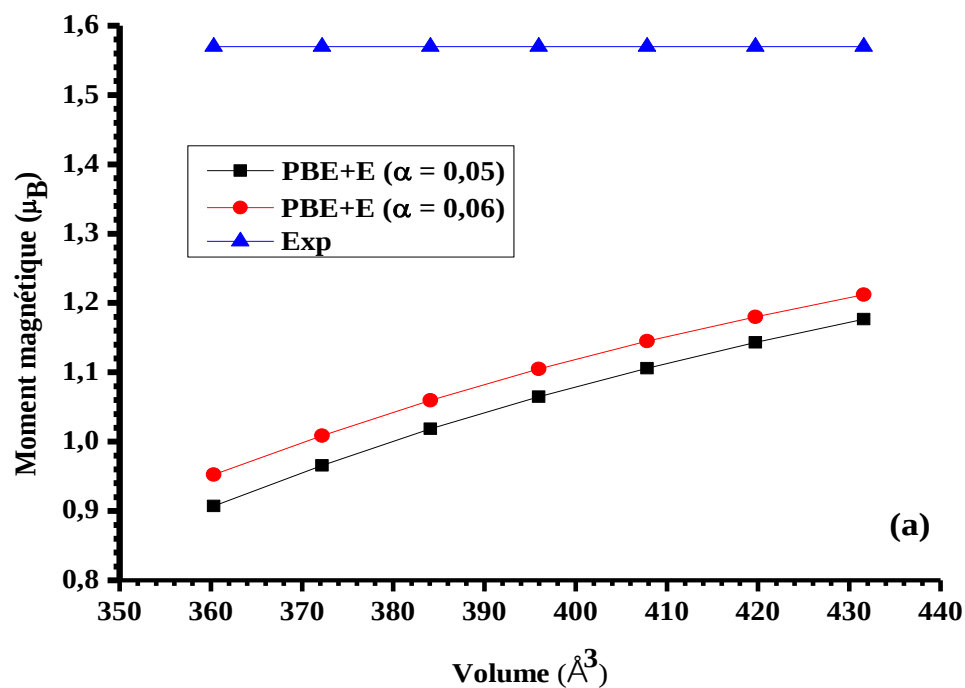
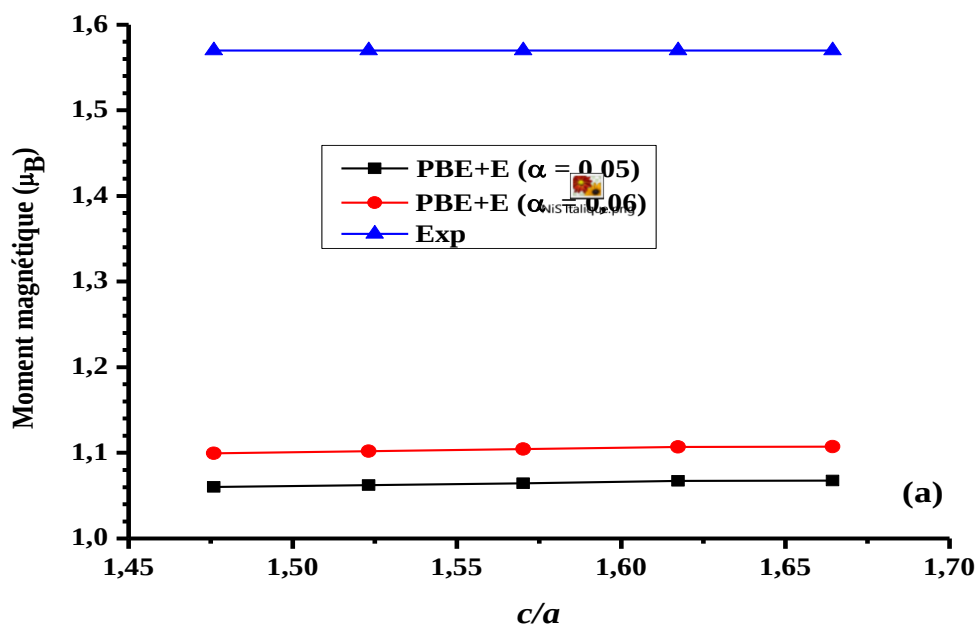


Fig. IV.25 : L'effet du volume sur le moment magnétique.

La figure IV.26 montre la variation du moment magnétique en fonction du rapport c/a .

Fig. IV.26 : L'effet du rapport c/a sur le moment magnétique.

On remarque que l'augmentation de la distance inter-couches n'affecte pas le moment magnétique. On conclut que le moment magnétique est déterminé par la distance intra-couche dans le plan ab de la structure hexagonale.

IV.3.2. La prédiction de la structure MnP

Il a été remarqué que les matériaux se cristallisant dans la structure NiAs pourront se transformer vers la structure MnP puisque cette dernière n'est qu'une distorsion de la première. Il a démontré que la structure MnP existe pour le sulfure de vanadium VS et le sulfure de fer FeS [18, 19]. On va étudier son existence pour le sulfure de nickel NiS.

IV.3.2.1. Les valeurs de départ

Pour ce faire, on commence par les valeurs empiriques, puis on procède à l'optimisation des positions atomiques et les paramètres de réseau. Les valeurs de départ sont déduites à partir des équations suivantes [18]:

$$a_{\text{MnP}} = c_{\text{NiAs}}, \quad b_{\text{MnP}} = a_{\text{NiAs}} \quad \text{et} \quad c_{\text{MnP}} = a_{\text{NiAs}} \times \sqrt{3}$$

Le tableau IV.6 présente les valeurs de départ pour les positions atomiques et les paramètres de réseau pour le sulfure de nickel NiS dans la structure MnP [18, 20].

	NiS (MnP)
Paramètres de réseau (Å)	a= 5.2030 b= 3.4624 c= 5.5477
Positions atomiques	Ni (0.005,1/4,0.20) S (0.20,1/4,0.57)

Tableau IV.6 : Les valeurs de départ de la structure MnP.

IV.3.2.2. La détermination de l'état magnétique le plus stable

La détermination de l'état magnétique le plus stable se fait pour le sulfure de nickel NiS dans la structure orthorhombique MnP. On calcule la variation de l'énergie en fonction du volume pour cinq configurations (nm, fm afmI, afmII et afmIII).

La figure IV.27 présente les quatre configurations magnétiques dans la structure MnP adoptées dans ce calcul [18].

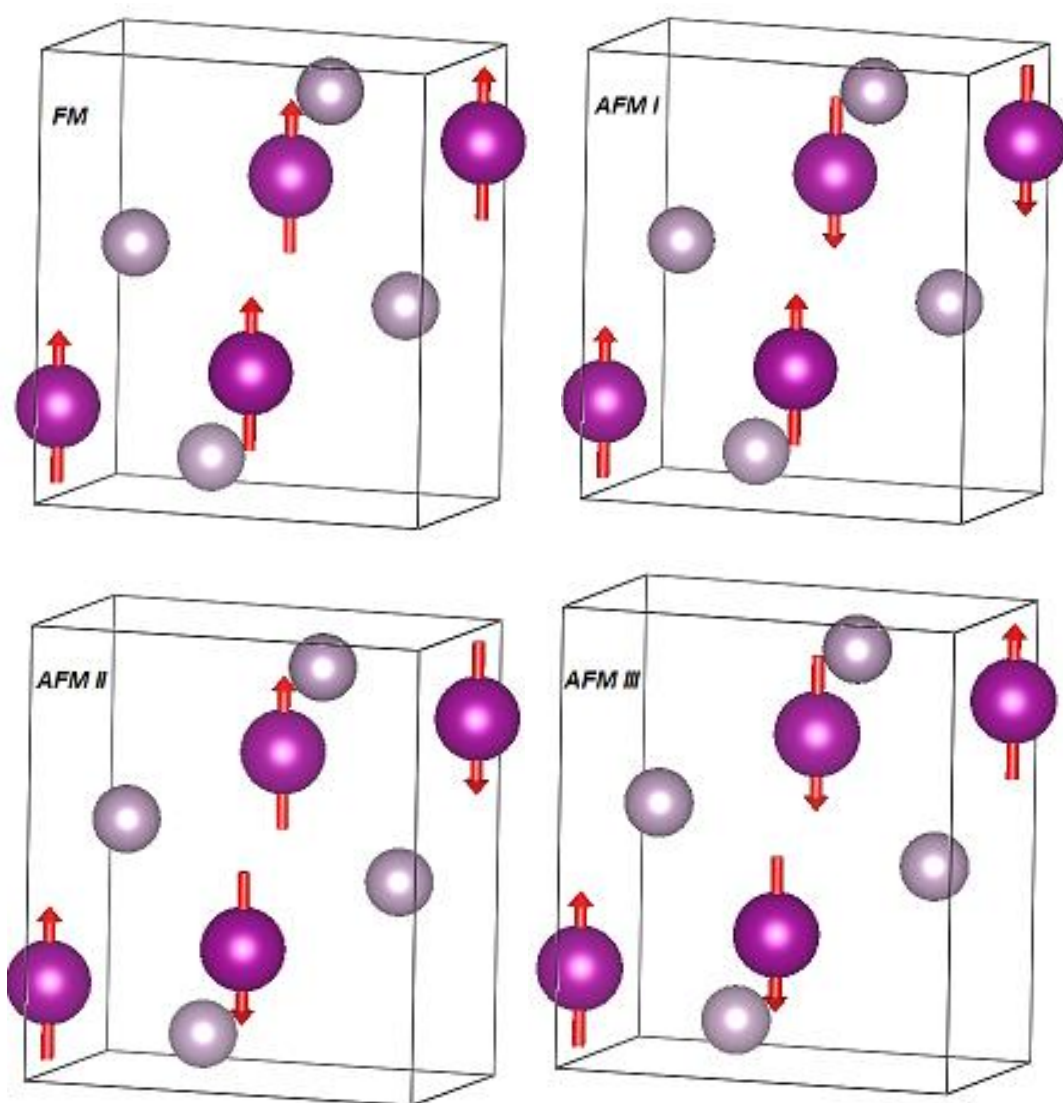


Fig. IV.27 : Les différents ordres magnétiques de la structure MnP.

Pour ce calcul, on a utilisé uniquement la méthode PBE+E. Malgré que la structure MnP est une distorsion de la structure NiAs, on a utilisé la même valeur pour le paramètre α puisque cette distorsion est trop faible et elle ne va pas influencer fortement sur l'interaction d'échange.

La figure IV.28 présente la variation de l'énergie en fonction du volume pour les différentes configurations.

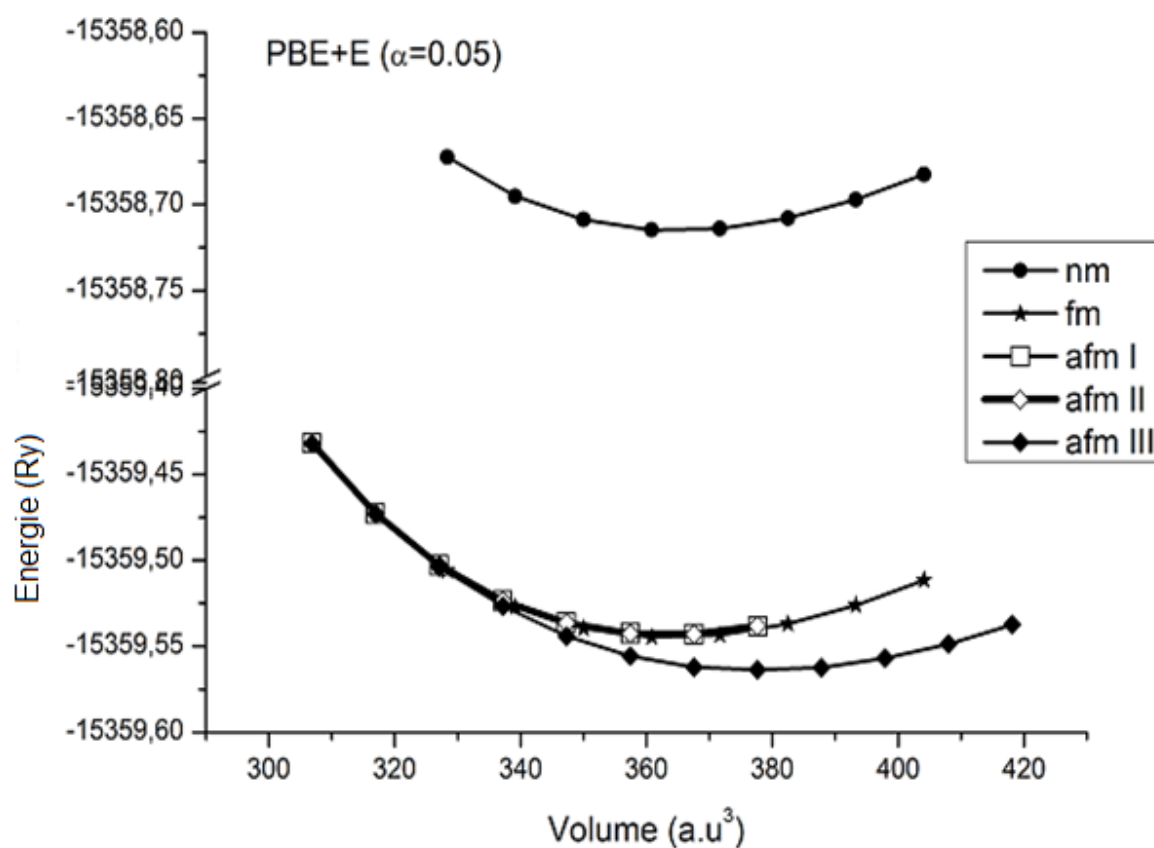


Fig. IV.28 : Variation de l'énergie en fonction du volume pour les cinq configurations de NiS dans la structure MnP.

On remarque que l'ordre antiferromagnétique afm III est l'état magnétique le plus stable. Ce résultat est en accord avec le résultat trouvé pour le phosphore de manganèse MnP [18]. Expérimentalement, il n'existe aucun ordre antiferromagnétique pour les composés à base des métaux de transition dans la structure MnP. La configuration magnétique trouvée pour quelques composés dans cette famille est la configuration hélicoïdale qui ne fait pas partie

de ce travail. Pour cela, on a pris la configuration antiferromagnétique AFMIII comme la configuration relativement la plus stable ; ce qui est en accord avec les résultats d'autres travaux [18].

IV.3.2.3. L'optimisation structurale

Le calcul des paramètres de réseau et les positions atomiques se fait pour l'état magnétique relativement le plus stable qui est de type afm III.

Le tableau IV.7 présente les valeurs optimales pour les paramètres de réseau et les positions atomiques dans la phase antiferromagnétique afm III.

	Paramètres de réseau (Å)	Positions atomiques	Module de compressibilité B et sa dérivée B'
AFMIII PBE+E ($\alpha=0.05$)	a= 5.660 b= 3.50 c= 5.665	Ni1 (0.999, 1/4, 0.25012) Ni2 (0.500012, 3/4, 0.75024) S1 (0.74987, 0.25, 0.58986) S2 (0.75012, 3/4, 0.089)	B = 104.27 GPa B' = 3.90

Tableau IV.7 : Les valeurs optimales de la structure MnP dans la phase afm III.

Il n'y a pas de résultats théoriques ou expérimentaux concernant le sulfure de nickel dans la structure MnP pour les comparer avec nos résultats.

IV.3.2.4. Les propriétés électroniques

La densité totale pour le spin up et le spin down est représentée sur la figure IV.29.

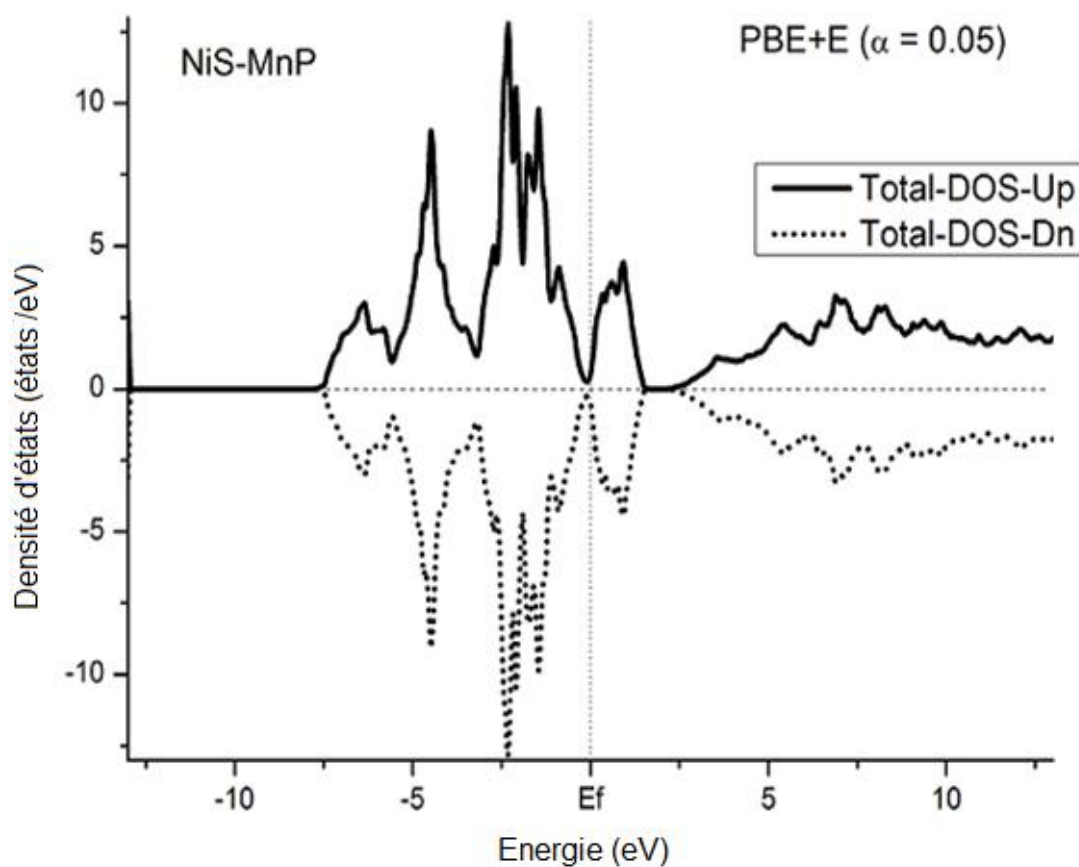


Fig. IV.29 : La densité totale du NiS dans la structure MnP calculée par la méthode PBE+E.

D'après la figure IV.29, on remarque que le sulfure de nickel dans la structure MnP est un semi-métal, vu qu'il présente un gap nul avec une très faible densité d'états au niveau de Fermi.

La symétrie de la densité totale pour les deux spins up et down montrent que le sulfure de nickel dans la structure MnP est un composé antiferromagnétique.

La figure IV.30 représente les densités totales atomiques des atomes Ni1, Ni2 et S du sulfure de nickel NiS dans la structure MnP.

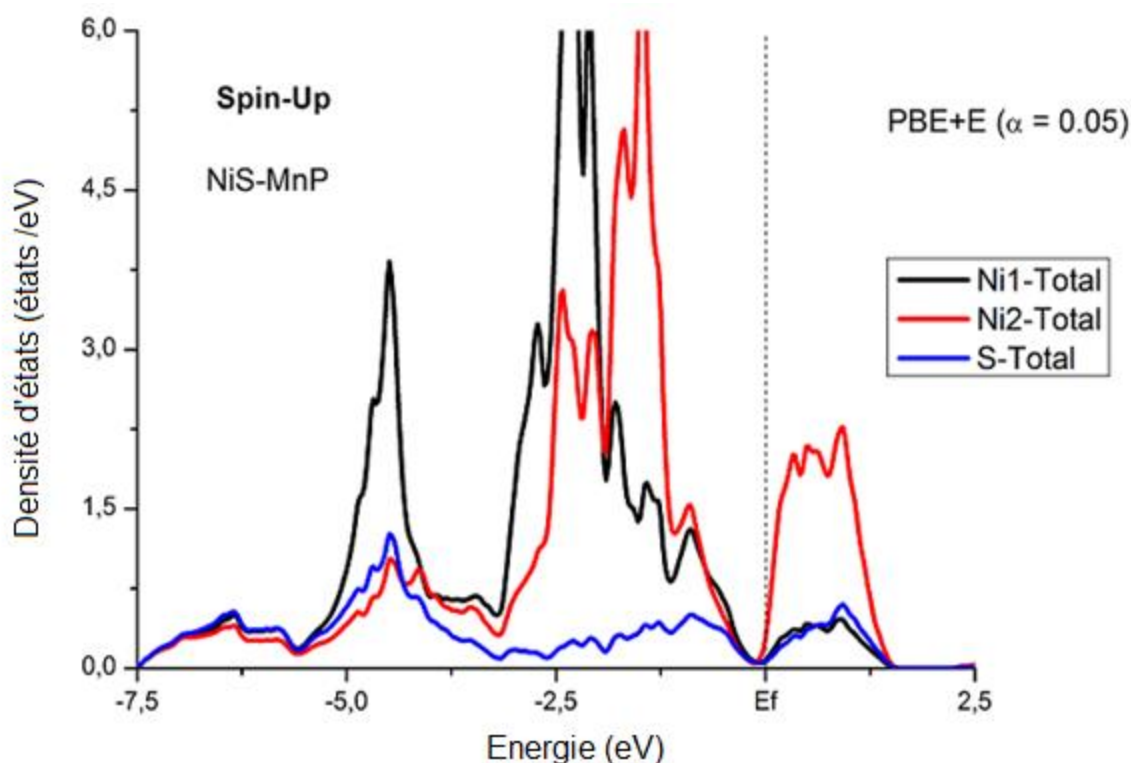


Fig. IV.30 : Les densités totales atomiques du NiS dans la structure MnP calculées par la méthode PBE+E.

D'après la figure IV.30, on voit que tous les atomes Ni1, Ni2 et S présentent des contributions larges tout au long de l'échelle de l'énergie dans la bande de valence et dans la bande de conduction. On remarque aussi que la contribution de l'atome Ni2 est dominante au-dessous et au-dessus de niveau de Fermi. L'origine de cette dominance est les spins minoritaires de l'atome Ni2, comme dans le cas de la structure NiAs.

IV.3.2.5. Les propriétés magnétiques

Le tableau IV.8 présente la valeur du moment magnétique du sulfure de nickel NiS dans la structure MnP.

NiS-MnP	Moment magnétique (μ_B)
Notre calcul	0.935

Tableau IV.8 : Le moment magnétique du NiS dans la structure MnP.

Il n'y a pas des résultats théoriques ou expérimentaux pour les comparer avec nos résultats.

IV.3.2.6. L'effet de la distorsion structurale (NiAs $\rightarrow$ MnP) sur les propriétés électroniques et magnétiques

Pour étudier l'effet de la distorsion structurale NiAs $\rightarrow$ MnP sur les propriétés électroniques, on présente les densités totales pour les deux structures.

Les figures IV.31-a, IV.31-b présentent les densités totales atomiques de NiS des deux structures NiAs et MnP, respectivement.

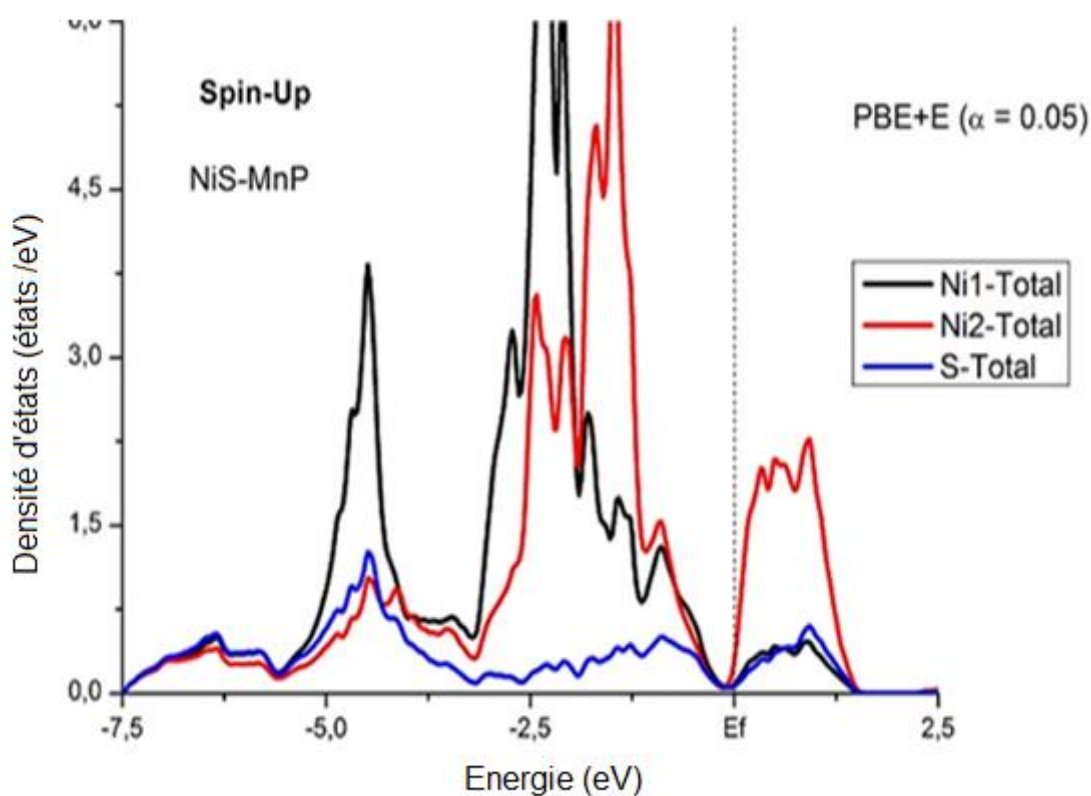


Fig. IV.31-a : Les densités totales atomiques de NiS dans la structure NiAs.

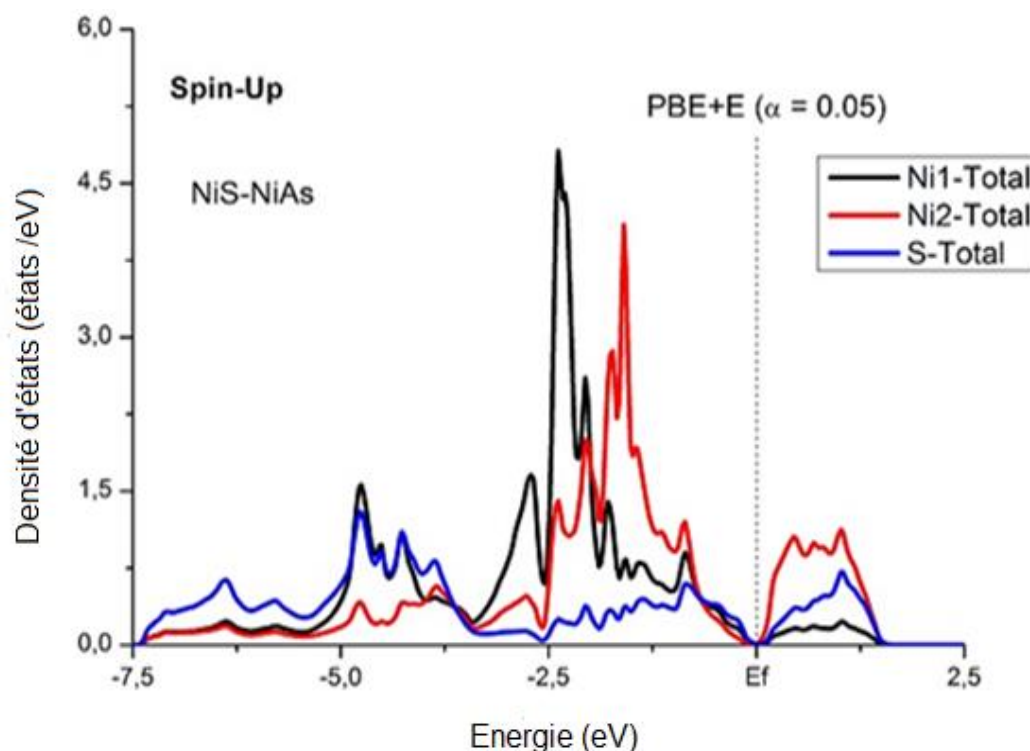


Fig. IV.31-b : Les densités totales atomiques de NiS dans la structure MnP.

A partir des figures IV.31-a et IV.31-b, on voit que la distorsion de la structure NiAs vers la structure mnP de NiS a causé une augmentation au niveau des densités totales atomiques des atomes Ni1, Ni2 et S dans la bande de valence comme dans la bande de conduction. On voit aussi que l'augmentation relative de la densité d'état de l'atome Ni2 est plus importante que celle de l'atome Ni1. On conclut que les spins minoritaires de l'atome Ni qui dominent pour les deux structures.

On remarque aussi que la distorsion structurale est accompagnée d'une transition électronique de l'état semi-conducteur à l'état semi-métal.

En comparant les valeurs calculées du moment magnétique du NiS pour les structures NiAs et MnP, on remarque que la distorsion structurale a causé une faible diminution de la valeur du moment magnétique dans la structure MnP. Cela est dû à l'augmentation de la distance interatomique entre les atomes magnétiques Ni.

IV.3.3. La prédiction de la structure NaCl

En se basant sur les relations qui lient entre la distance de liaison et les paramètres de réseau, d'un côté, et les rayons ioniques, d'un autre côté, on peut étudier la possibilité d'existence de la structure NaCl pour le sulfure de nickel NiS.

IV.3.3.1. Les valeurs de départ

Les valeurs des paramètres de réseau de départ calculées à partir des distances de liaisons sont portées dans le tableau IV.9.

Longueur de liaison	Paramètre de réseau
$R_{A-C} = 2.56 \text{ \AA}$	$a = 5.12 \text{ \AA}$

Tableau IV.9 : Les paramètres de réseau à partir les distances de liaison.

Il est à noter que les valeurs des distances de liaisons R_{A-C} sont calculées à partir des valeurs des rayons ioniques.

IV.3.3.2. La phase magnétique la plus stable

Pour déterminer la phase magnétique la plus stable pour la structure cristalline NaCl, on a fait trois calculs d'optimisation correspondant aux trois configurations (nm, fm et afmII) pour chaque structure. La raison de choisir une seule configuration antiferromagnétique de type afmII est que cette dernière est connue pour les composés des métaux de transition se cristallisant dans la structure NaCl comme c'est le cas de l'oxyde de nickel NiO [21].

La figure IV.32 présente les deux configurations magnétiques (fm et afmII) dans la structure NaCl adoptées dans ce calcul.

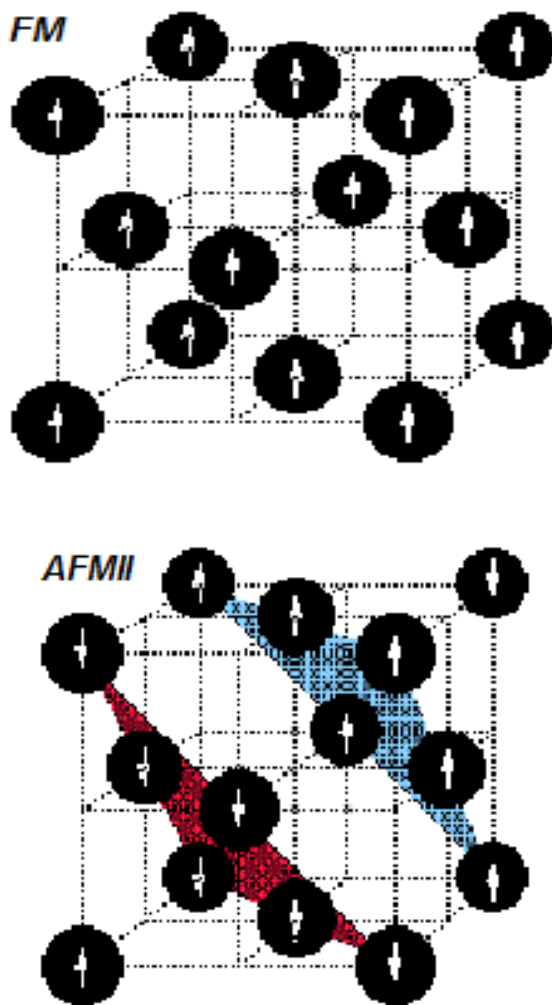


Fig. IV. 32 : Les configurations fm et afmII de la structure NaCl.

La structure NaCl est dérivée de la structure cubique à faces centrées. La structure antiferromagnétique de ce type de structure présente une frustration géométrique à cause de la dégénérescence antiferromagnétique. Pour lever cette dégénérescence et se débarrasser de cette frustration géométrique une distorsion structurale se fait. Pour l'ordre antiferromagnétique de type II, la distorsion est rhomboédrique parce que qu'elle se fait sur le plan (111) [22].

La figure IV.33 présente la variation de l'énergie en fonction du volume calculée par la méthode PBE+E dans la structure NaCl.

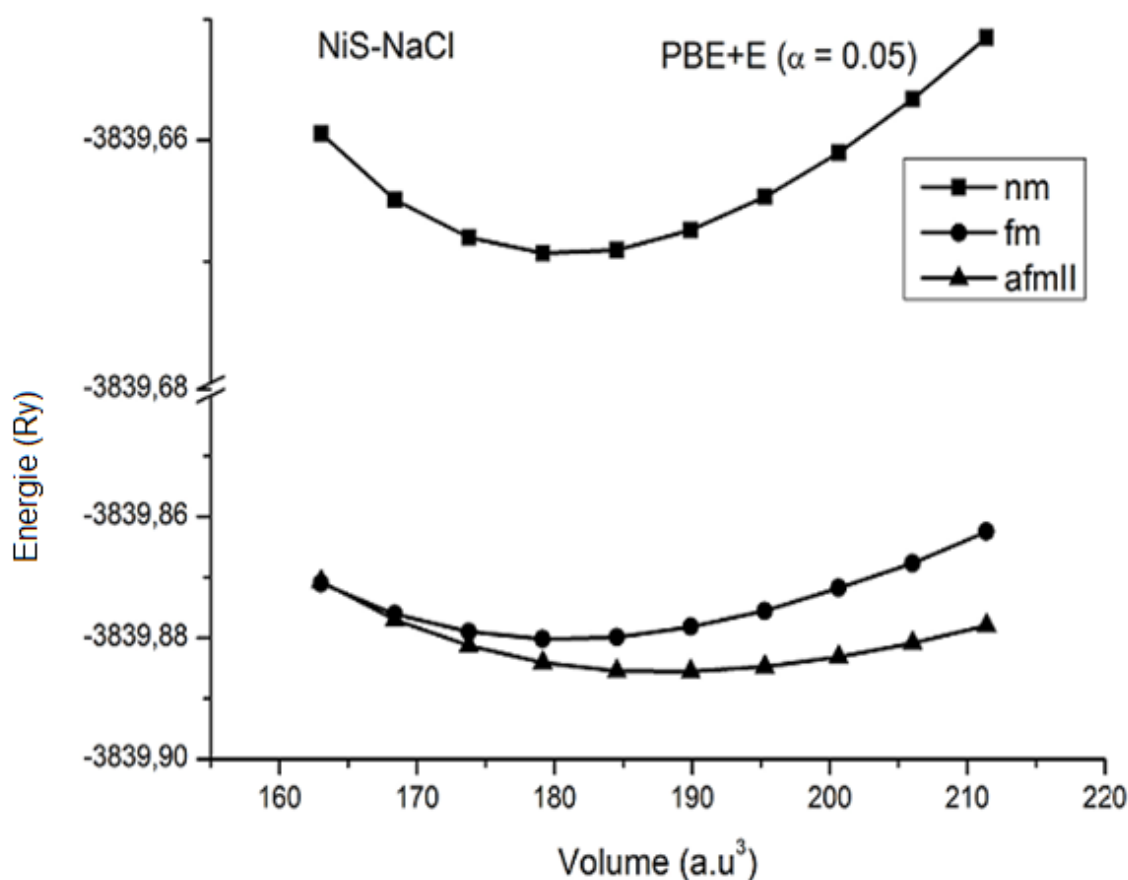


Fig. IV.33 : La variation de l'énergie en fonction du volume calculée par la méthode PBE+E dans la structure NaCl.

D'après la figure IV.33, on remarque que la phase magnétique la plus stable dans la structure NaCl est la phase antiferromagnétique de type II.

IV.3.3.3. L'optimisation structurale

L'optimisation structurale du sulfure de nickel NiS dans la structure NaCl dans la phase magnétique la plus stable faite avec la méthode PBE+E a permis d'obtenir les résultats portés dans le tableau IV.10.

Paramètres de réseau (Å)	$a = 4.7489$ $c = 4.7471$
Positions atomiques	Ni1 (0,0,0), Ni2 (1/2,1/2,1/2) et S (1/4,1/4,1/4)
Module de compressibilité B et sa dérivée B'	$B = 98.39$ GPa $B' = 4.81$

Tableau IV.10 : Les valeurs optimales de NiS dans la phase magnétique afmII.

Il n'y a pas de résultats théoriques et expérimentaux pour les comparer avec nos résultats.

IV.3.3.4. Les propriétés électroniques

La figure IV.34 représente la densité totale du cristal pour les spins up et down.

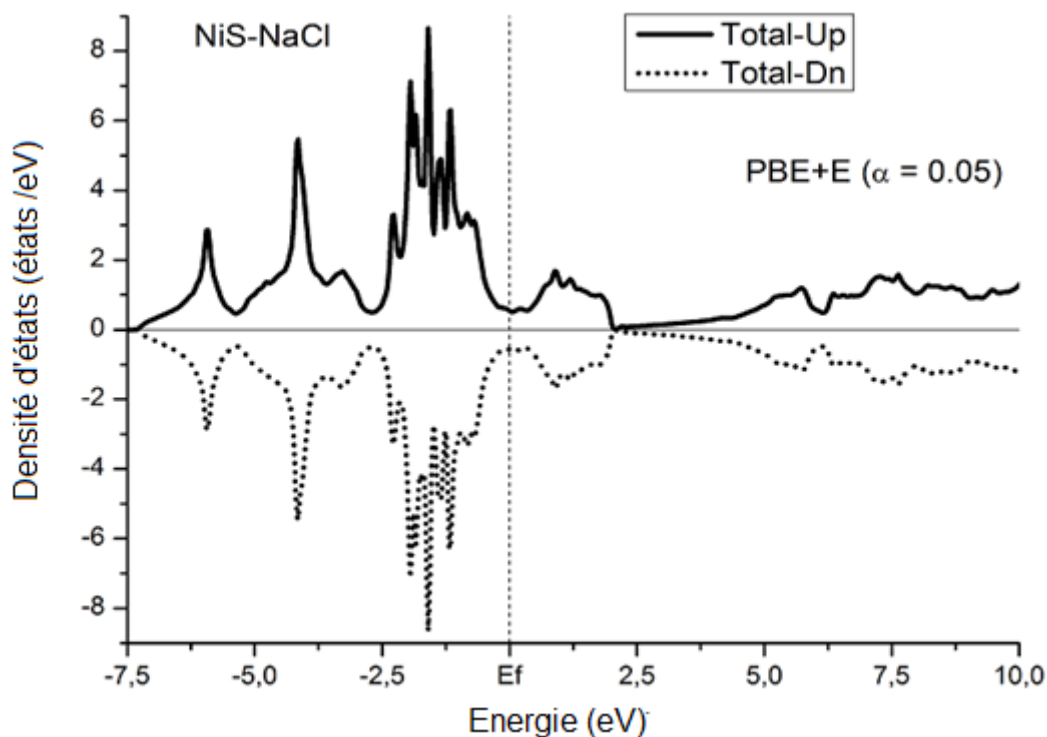


Fig. IV.34 : La densité totale du NiS dans la structure NaCl.

D'après la figure IV.34, on voit que le sulfure de nickel NiS dans la structure NaCl a un caractère métallique et la symétrie des densités totales pour le spin up et down permet de voir que le matériau est antiferromagnétique.

Dans la figure IV.35, on présente les densités totales atomiques des atomes Ni1, Ni2 et S du NiS dans la structure NaCl calculées par la méthode PBE+E.

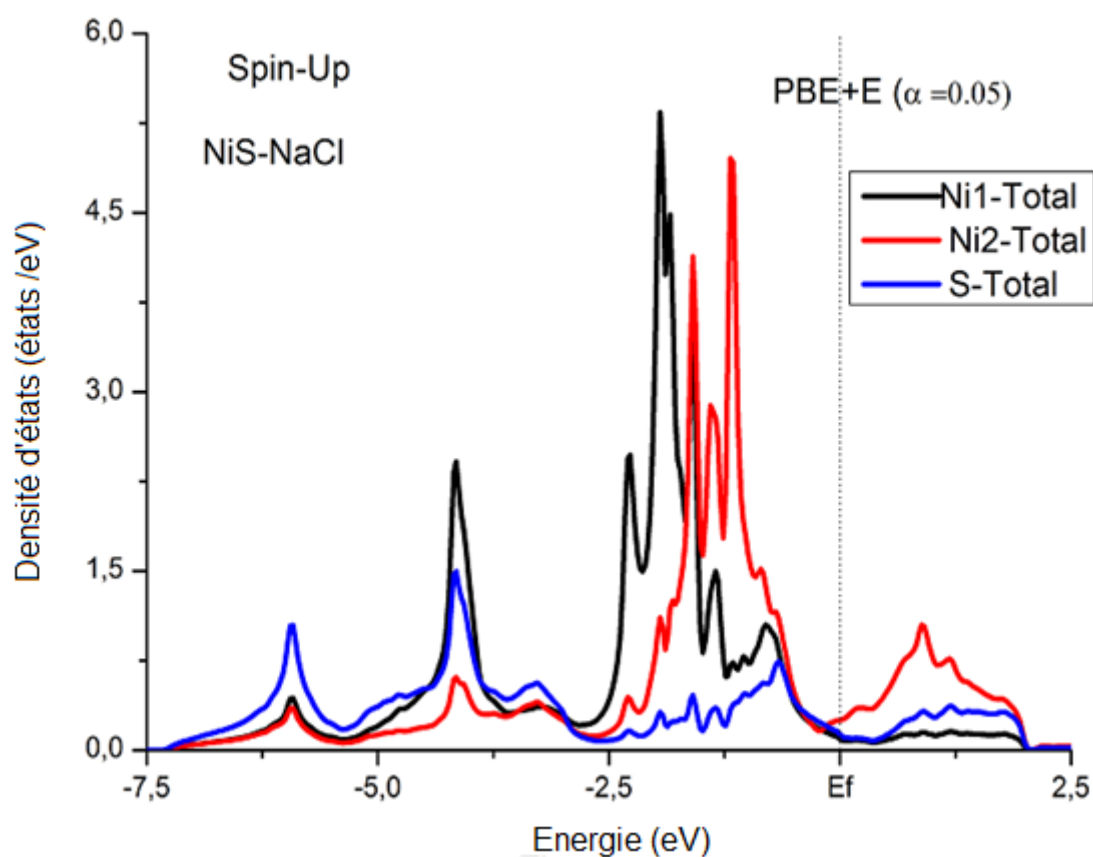


Fig. IV.35 : Les densités totales atomiques des atomes Ni1, Ni2 et S du NiS dans la structure NaCl.

On remarque sur la figure IV.35 que la densité totale atomique de l'atome Ni2 est dominante sur les densités totales atomiques des atomes Ni1 et S comme dans le cas de la structure NiAs et MnP.

On remarque aussi que les valeurs des densités totales atomiques de NiS dans la structure NaCl sont supérieures à celles de NiS dans la structure NiAs et inférieures à celles de NiS dans la structure MnP. On peut exprimer ça par la variation faible des distances interatomiques.

IV.3.3.5. Les propriétés magnétiques

Le tableau IV.11 présente la valeur du moment magnétique du sulfure de nickel NiS dans la structure NaCl.

NiS-NaCl	Moment magnétique (μ_B)
Notre calcul	0.94

Tableau IV.11 : Le moment magnétique du NiS dans la structure NaCl.

On remarque d'après le tableau IV.11, que la valeur du moment magnétique atomique de Ni est proche de celle de Ni dans les structures NiAs et MnP.

Il n'y a pas des résultats théoriques ou expérimentaux pour les comparer avec nos résultats.

IV.3.4. La détermination de la structure cristalline la plus stable de NiS

On a trouvé que le sulfure de nickel pourrait se cristalliser sous plusieurs structures cristallines. Pour déterminer la structure la plus stable, il faut déterminer la phase magnétique la plus stable pour chaque structure cristalline, puis on procède à faire une optimisation structurale de chaque cristalline dans la phase magnétique la plus stable.

La figure IV.36 présente la phase cristalline la plus stable pour le sulfure de nickel NiS dans les structures NiAs, MnP, NaCl.

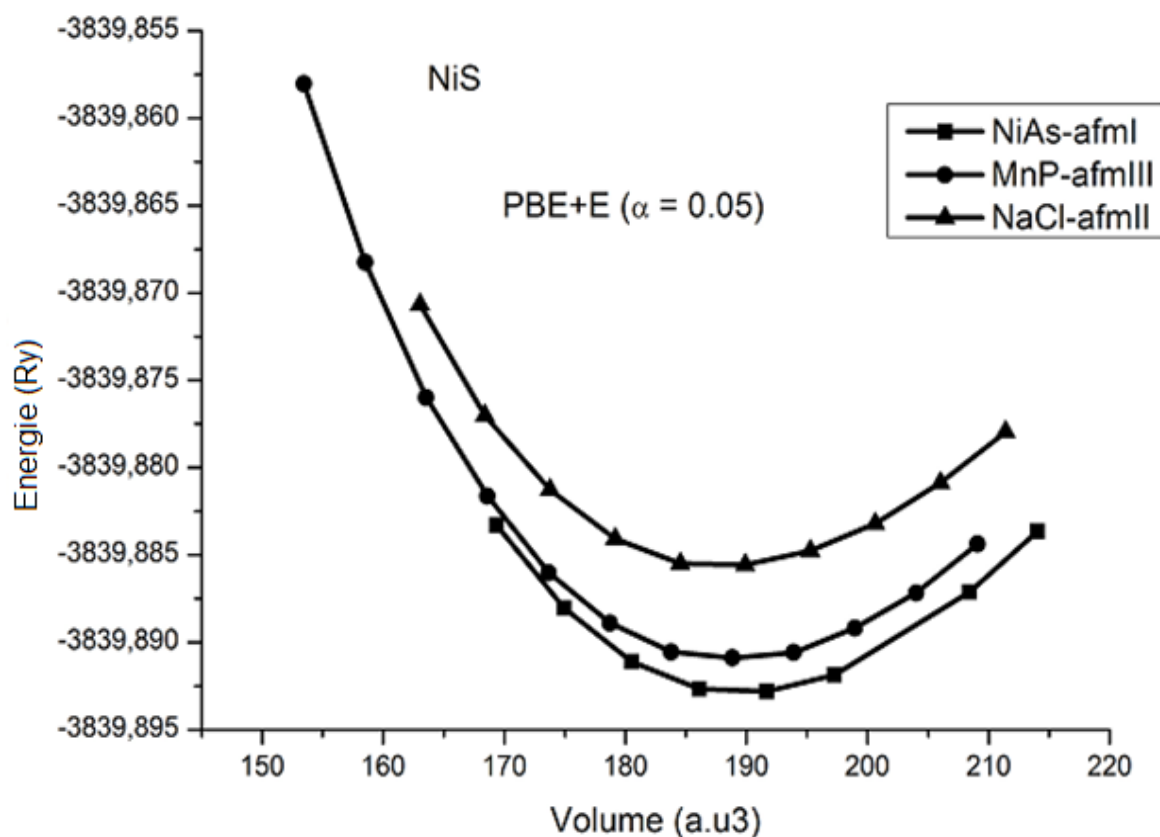


Fig. IV.36 : La structure cristalline fondamentale de NiS.

D'après la figure IV.36, on constate que la structure cristalline fondamentale du sulfure de nickel NiS est la structure NiAs, ce qui est en accord avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

Ce calcul nous permet de voir que la valeur choisie pour le paramètre empirique α est convenable pour avoir la structure NiAs comme la structure la plus stable pour le sulfure de NiS.

IV.3.5. L'étude de la transition de phase structurale NiAs $\rightarrow$ MnP

Pour déterminer la pression de transition entre deux phases structurales, on cherche la pression qui permet d'avoir des enthalpies des deux structures égales.

La transition de phase structurale entre la structure la plus stable NiAs et la structure métastable MnP est illustrée sur la figure fig. IV.37.

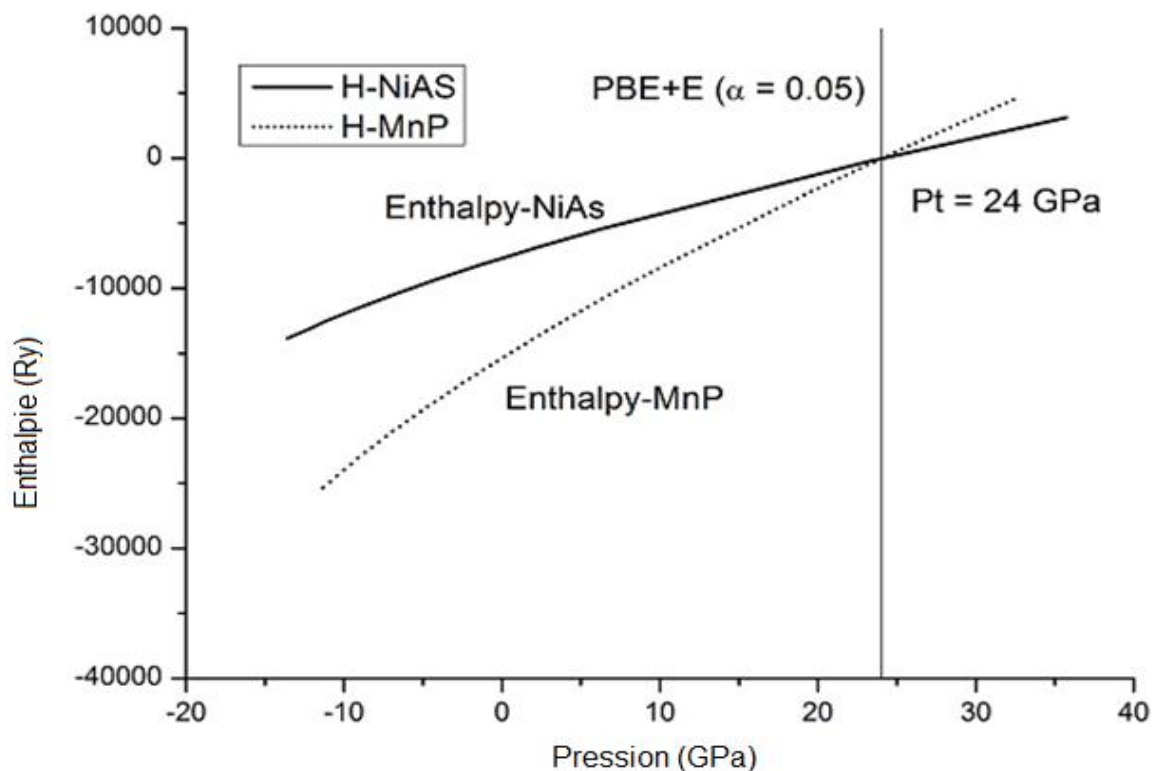


Fig. IV.37 : La Transition de phase NiAs $\rightarrow$ MnP calculée par la méthode PBE+E.

A partir de la figure IV.37, on remarque que la pression de transition de la phase structurale la plus stable NiAs vers la structure métastable MnP est égale à 24 GPa.

IV.3.6. La prédiction de la structure ZB

En se basant sur les relations qui lient entre la distance de liaison et les paramètres de réseau, d'un côté, et les rayons ioniques, d'un autre côté, on peut étudier la possibilité d'existence de la structure ZB pour le sulfure de nickel NiS.

IV.3.6.1. Les valeurs de départ

Les valeurs des paramètres de réseau de départ calculées à partir des distances de liaisons sont portées dans le tableau IV.12.

Longueur de liaison	Paramètre de réseau
$R_{A-C} = 2.56 \text{ \AA}$	$a = 5.91 \text{ \AA}$

Tableau IV.12 : Les paramètres de réseau à partir les distances de liaison.

Il est à noter que les valeurs des distances de liaisons R_{A-C} sont calculées à partir des valeurs des rayons ioniques pour une coordinence de 4.

IV.3.6.2. L'optimisation structurale

L'optimisation structurale du sulfure de nickel NiS dans la structure ZB non magnétique et ferromagnétique faite avec la méthode PBE+E a permet d'obtenir les résultats portés dans le tableau IV.13.

Paramètres de réseau (Å)	
nm	$a = 5.0640$
fm	$a = 5.0691$

Tableau IV.13 : Les valeurs optimales de NiS dans la structure ZB.

D'après le tableau IV.13, on remarque que les paramètres de réseau dans la structure ZB pour les phases non magnétique et ferromagnétique sont très proches.

Il n'y a pas de résultats théoriques et expérimentaux pour les comparer avec nos résultats.

IV.3.6.3. L'étude de la demi-métallicité du NiS dans la structure ZB

Il est connu que beaucoup de composés à base des métaux de transition, lorsqu'ils se cristallisent dans la structure ZB et dans la phase ferromagnétique, présentent une demi-métallicité, c'est-à-dire qu'ils se comportent comme des conducteurs pour un spin et comme des isolants pour l'autre spin [23, 24, 25]. On va étudier la possibilité d'existence de cette propriété pour le sulfure de nickel NiS dans la structure ZB.

Les densités totales pour le spin up et le spin down pour le nickel dans la structure ZB sont représentées dans la figure IV.38.

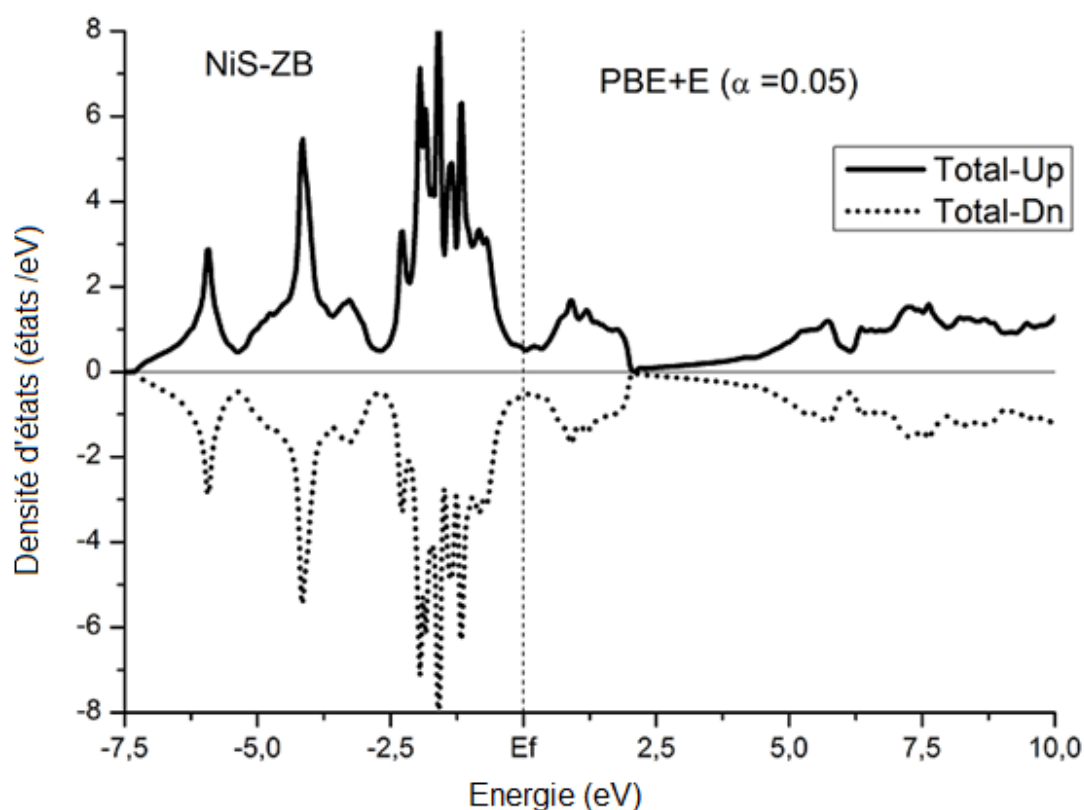


Fig. IV.38 : Les densités totales des deux spins pour NiS dans la structure ZB.

On remarque d'après la figures IV.38, que le nickel de sulfure NiS dans la structure ZB ne présente aucune demi-métallicité et cela est en bon accord avec les résultats trouvés par d'autres auteurs [26, 27].

On remarque aussi que la symétrie qui se trouve au niveau de la densité totale pour les deux spins up et down indique que le sulfure de nickel NiS dans la structure ZB ne peut pas être un matériau ferromagnétique.

IV.4. Les sulfures CrS, Fes et CoS

Après avoir étudié en détail le monosulfure de nickel NiS, on va exploiter les résultats obtenus pour étudier des matériaux de la même famille. Il s'agit des monosulfures des métaux de transition 3d qui se cristallisent dans la même structure à l'état fondamental et qui partagent avec le NiS beaucoup de propriétés structurales et magnétiques. On va étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de CrS, Fes et CoS. Pour la détermination de l'état magnétique fondamental dans la structure NiAs, on s'est contenté d'étudier trois configurations magnétiques (nm, fm et afmI), puisque ces matériaux sont connus comme des composés antiferromagnétiques de type I. On va appliquer la fonctionnelle hybride PBE+E avec la même portion du paramètre α qui donne un ordre magnétique de type I. On va comparer les résultats obtenus avec ceux de NiS.

IV.4.1. Détermination de l'état magnétique fondamental

La première étape consiste à déterminer l'état magnétique fondamental pour les trois monosulfures.

Les figures IV.39, IV.40 et IV.41 représentent la variation de l'énergie en fonction du volume des trois monosulfures pour une portion d'échange qui représente 5% de l'échange exact.

On remarque, à partir des figures IV.39, IV.40 et IV.41 que la phase magnétique afmI est la phase la plus stable pour les trois sulfures. Donc la valeur du paramètre empirique α est aussi convenable pour reproduire l'état magnétique le plus stable pour la structure la plus stable qui est la structure NiAs.

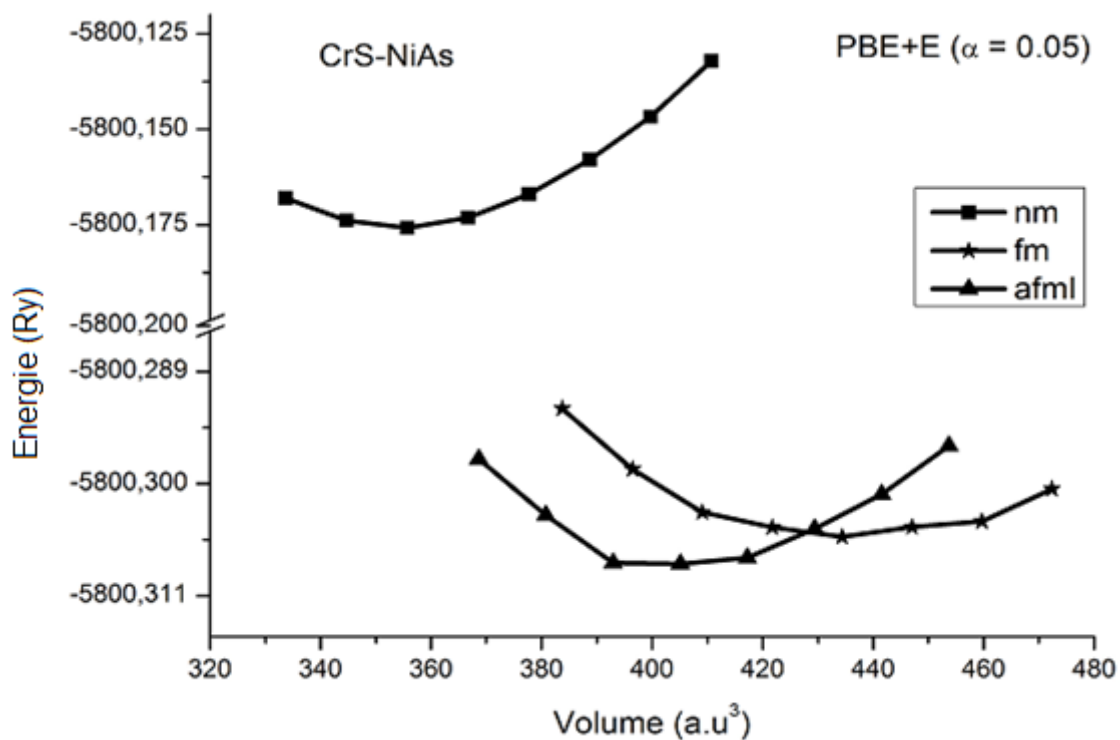


Fig. IV.39 : La variation de l'énergie en fonction du volume de CrS dans la structure NiAs.

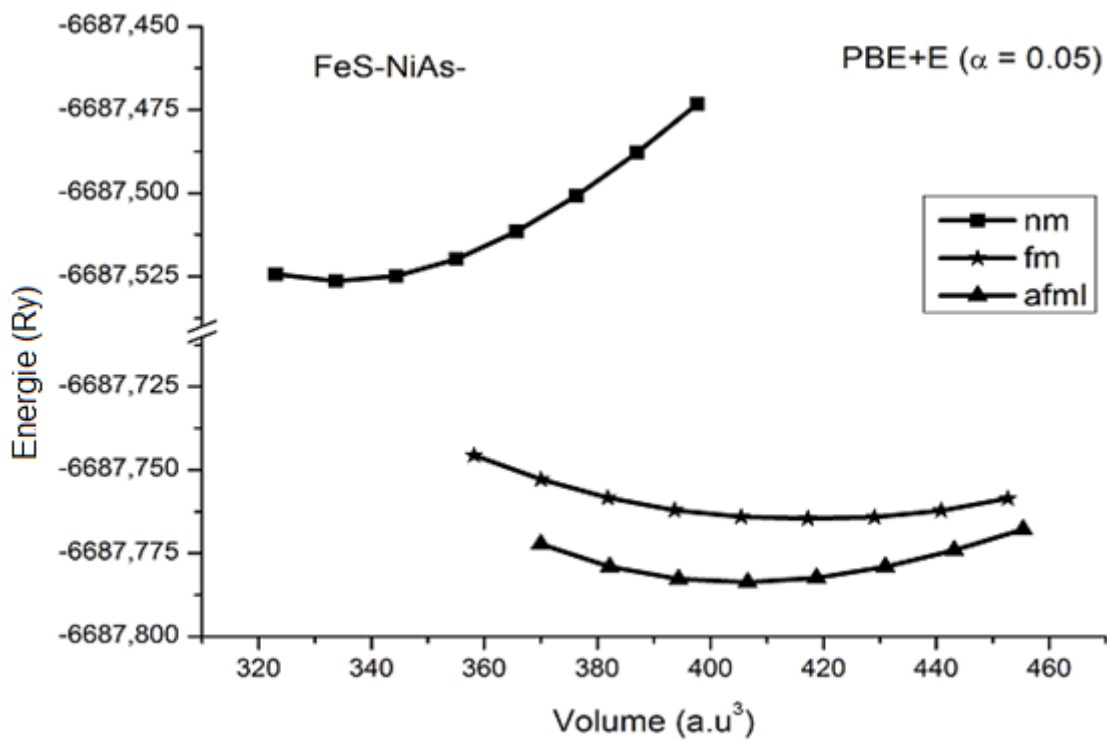


Fig. IV.40 : La variation de l'énergie en fonction du volume de CrS dans la structure NiAs.

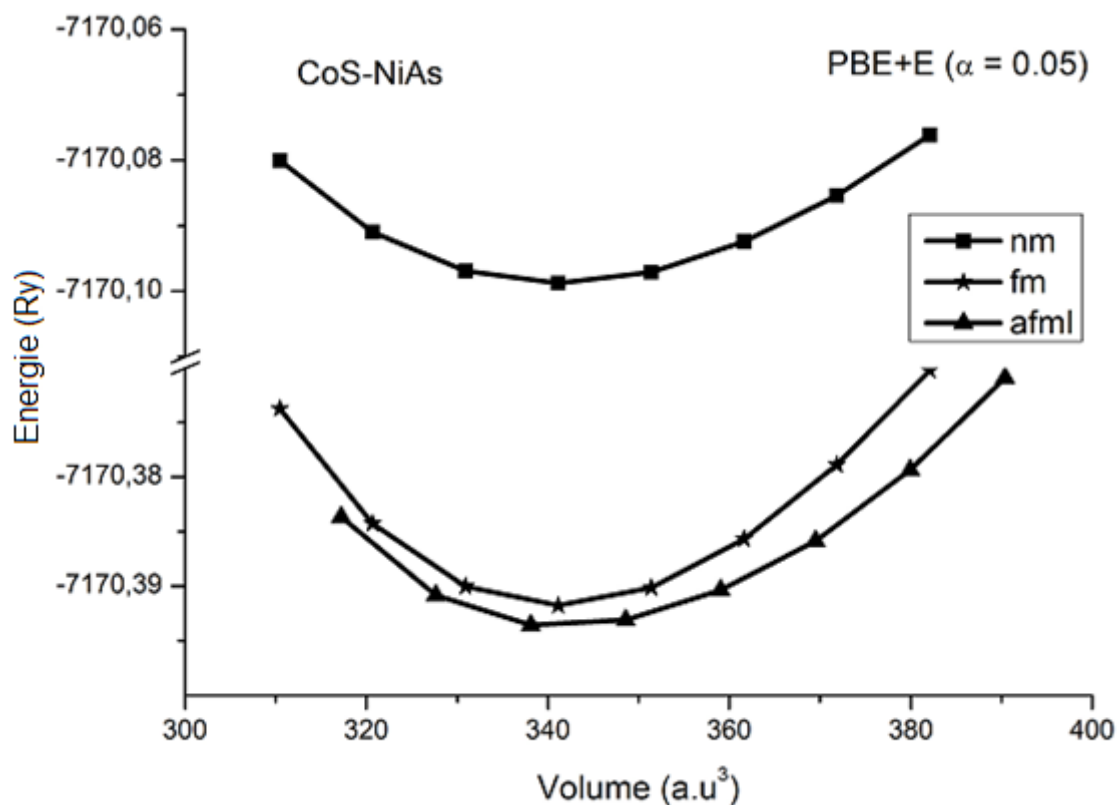


Fig. IV.41 : La variation de l'énergie en fonction du volume de CoS dans la structure NiAs.

IV.4.2. Propriétés structurales

Pour déterminer les paramètres de réseau dans la phase magnétique la plus stable, on a fait recours au package 2D-Optimize de Morteza Jamal [6].

L'optimisation du rapport c/a et du volume V permet de déterminer les valeurs optimales des paramètres de réseau. Les résultats de l'optimisation sont portés sur le tableau IV.14.

A partir du tableau (IV.14), on remarque que l'application d'une valeur de paramètre empirique α égale à 0.05 qui représente 5% de l'échange exact de Fock a permis de donner des résultats pour les paramètres de réseau qui sont en accord avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

	PBE+E ($\alpha=0.05$)		Autres résultats	
	a, c (Å)	c/a	a, c (Å)	c/a
CrS	a=3.46 c=5.79	1.675	a=3.439 ^a , 3.46 ^b c=5.324 ^a , 5.76 ^b	1.548 ^a , 1.66 ^b
FeS	a=3.47 c=5.80	1.673	a=3.445 ^a , 3.45 ^c c=5.763 ^a , 5.85 ^c	1.67 ^a , 1.69 ^c
CoS	a=3.39 c=5.19	1.530	a=3.370 ^a , 3.367 ^d c=5.528 ^a , 5.16 ^d	1.64 ^a , 1.53 ^d

^a : [28] ^b : [29] ^c : [30] ^d : [31]

Tableau IV.14 : Paramètres de réseau des sulfures des métaux de transition.

IV.4.3. Propriétés électroniques

Les figure IV.42, IV.43 et Fig.44 présentent les densités totales des deux spins up et down des monosulfures CrS, FeS et CoS.

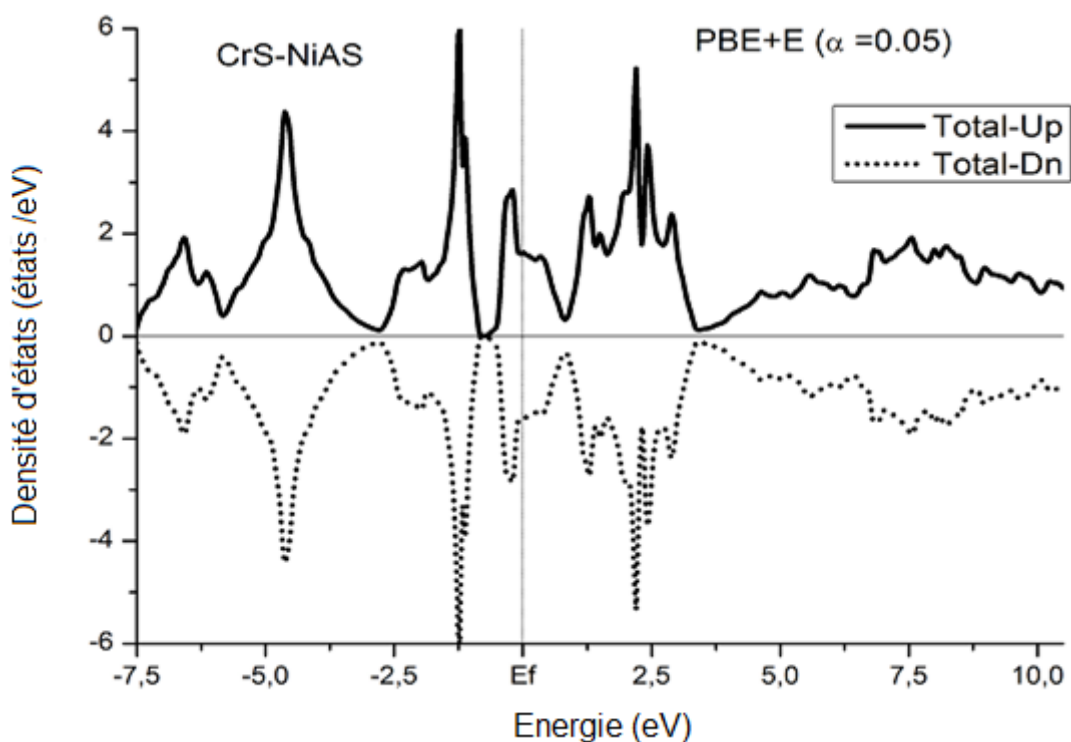


Fig. IV.42 : La densité totale de CrS dans la structure NiAs.

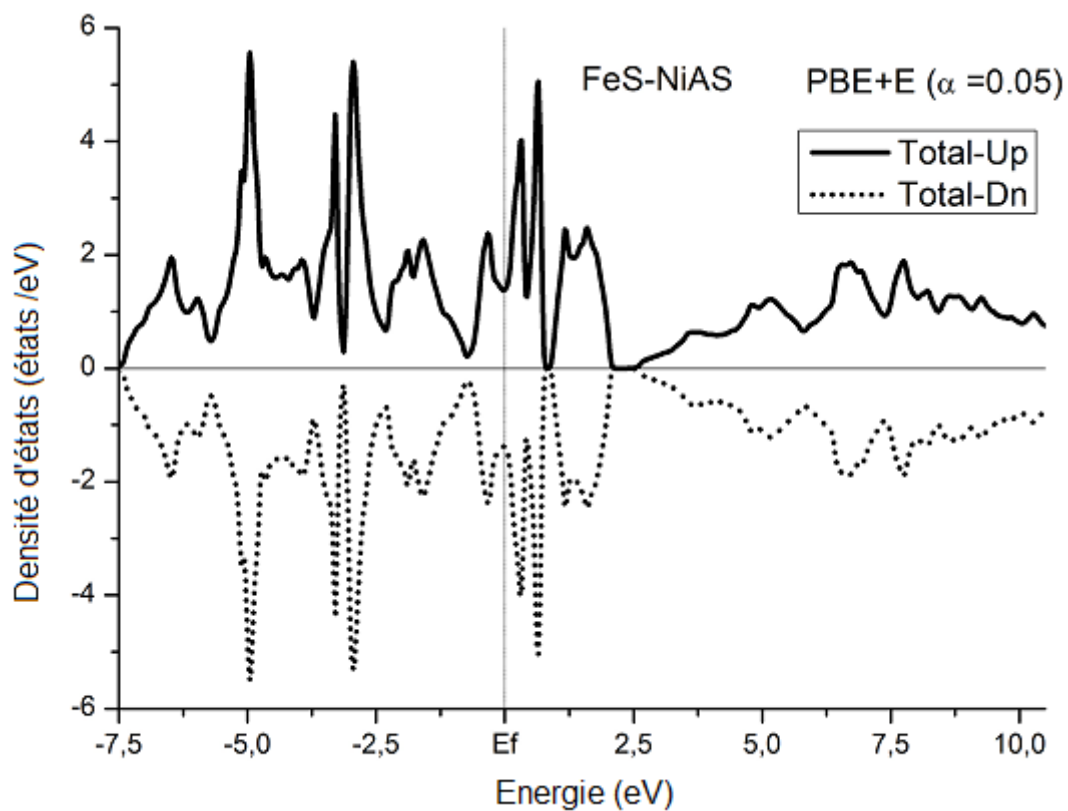


Fig. IV.43 : La densité totale de FeS dans la structure NiAs.

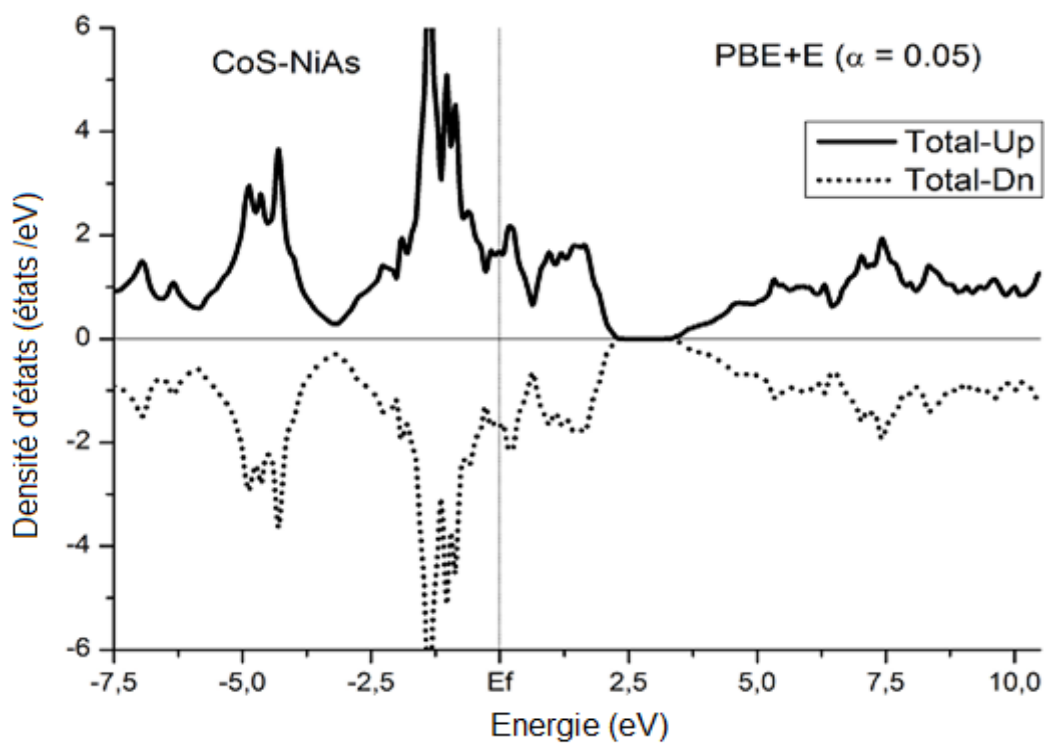


Fig. IV.44 : La densité totale de CoS dans la structure NiAs.

A partir des densités totales pour les deux spins up et down illustrées dans les figures IV.42, IV.43 et Fig.44, on remarque que tous les sulfures CrS, FeS et CoS ont un caractère métallique ; ce qui est consistant avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles [26, 27].

IV.4.4. Propriétés magnétiques

Le tableau IV.15 présente les valeurs du moment magnétique pour les monosulfures MSMT. Ces valeurs correspondent à une valeur du paramètre α égale à 0.05 avec la méthode PBE+E.

Composé	Moment magnétique (μ_B)	
	Ce calcul	Autres résultats
CrS	2.89	2.6 ^a , 2.545 ^b
FeS	3.17	4.0 ^a , 2.675 ^b
CoS	0.49	1.0 ^a ,

^a : [32] ^b : [33]

Tableau IV.15 : Moments magnétiques de CrS, FeS et CoS.

D'après le tableau IV.15, on voit que nos résultats sont en bon accord avec les résultats disponibles.

IV.4.5. La prédiction de la structure ZB

IV.4.5.1. Les valeurs de départ

Les valeurs des paramètres de réseau de départ calculées à partir des distances de liaisons sont portées dans le tableau IV.16.

Composés et distance de liaison		ZB
CrS	$R_{A-C} = 2.68 \text{ \AA}$	$a = 6.19 \text{ \AA}$
FeS	$R_{A-C} = 2.60 \text{ \AA}$	$a = 6.00 \text{ \AA}$
CoS	$R_{A-C} = 2.58 \text{ \AA}$	$a = 5.96 \text{ \AA}$

Tableau IV.16 : Les paramètres de réseau de départ des sulfures dans la structure ZB.

IV.4.5.2. L'optimisation structurale dans la phase ferromagnétique

Les valeurs optimales des paramètres de réseau des sulfures CrS, FeS et CoS, dans la structure ZB et dans la phase ferromagnétique, calculées par la méthode PBE sont portés dans le tableau IV.17.

	FeS	CoS	CrS
	a (Å)	a (Å)	a (Å)
ZB (fm)	5.167	5.10	5.55

Tableau IV.17 : Les valeurs optimales des paramètres de réseau.

Ces résultats sont consistants avec le paramètre de réseau du sulfure de manganèse MnS dans la structure ZB [34].

Il n'y a pas des résultats théoriques ou expérimentaux pour les comparer avec nos résultats.

IV.4.5.3. L'étude de la demi-métallicité des sulfures CrS, FeS et CoS

Après avoir trouvé l'absence de la demi-métallicité dans la phase ferromagnétique pour le sulfure de nickel dans la structure ZB, on va étudier cette possibilité pour les sulfures des métaux de transition CrS, FeS et CoS.

Les figures IV.45, IV.46 et IV.47 représentent les densités totales pour les deux spins up et down de CrS, FeS et CoS dans la structure ZB.

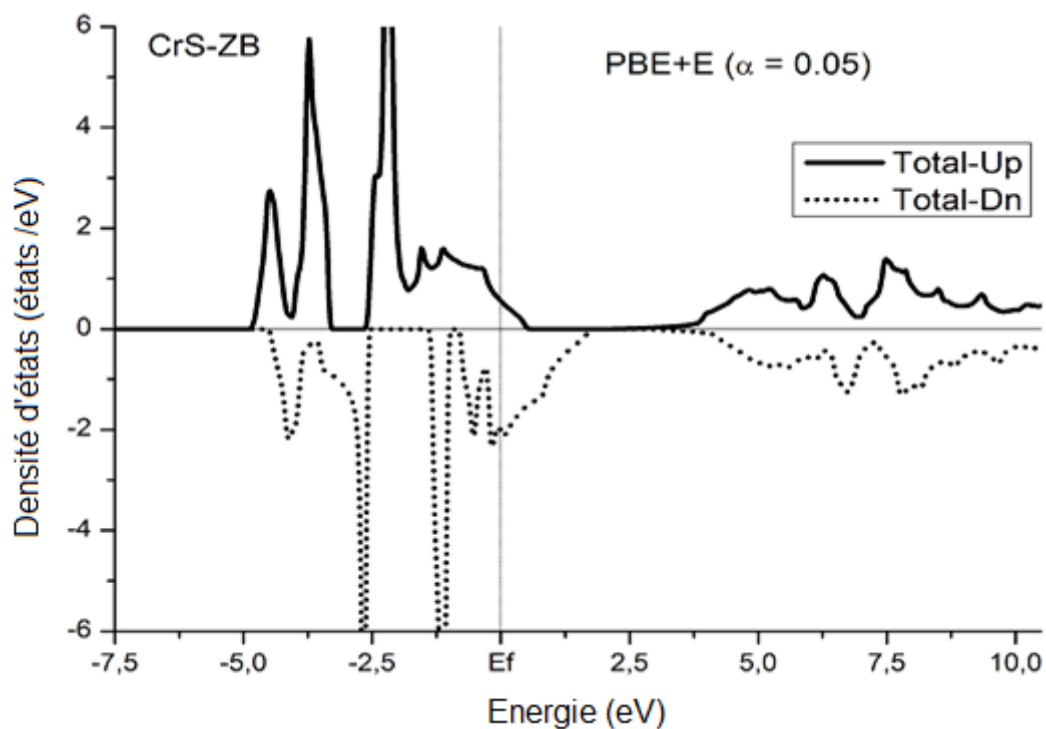


Fig. IV.45 : La densité totale de CrS dans la structure ZB.

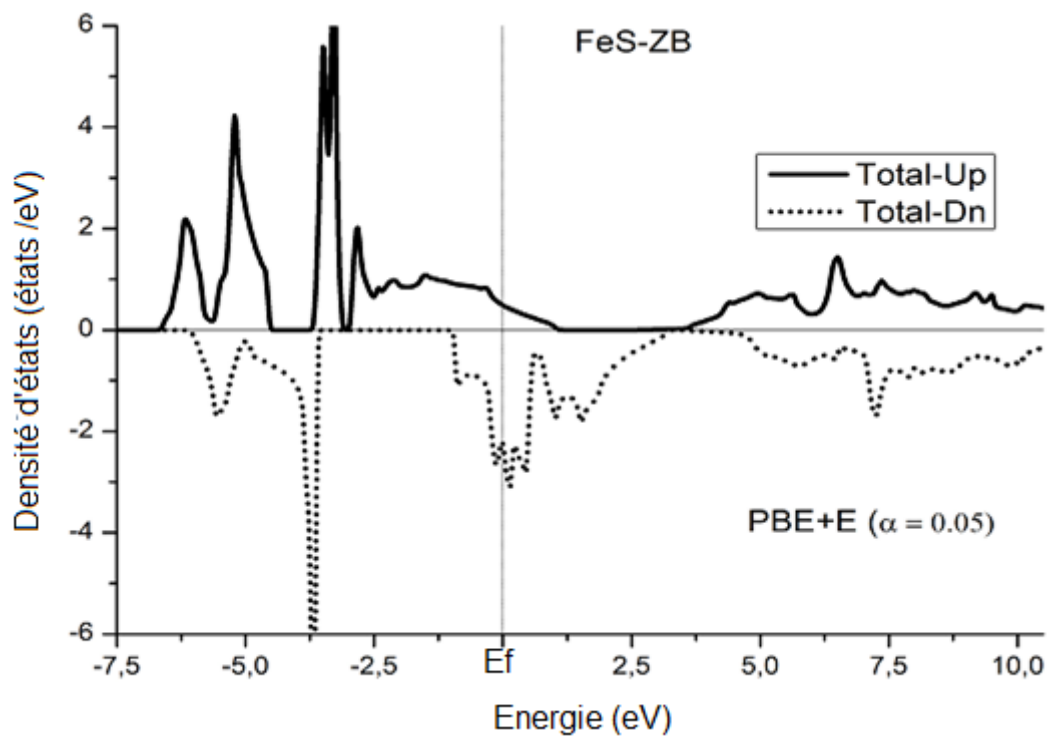


Fig. IV.46 : La densité totale de FeS dans la structure ZB.

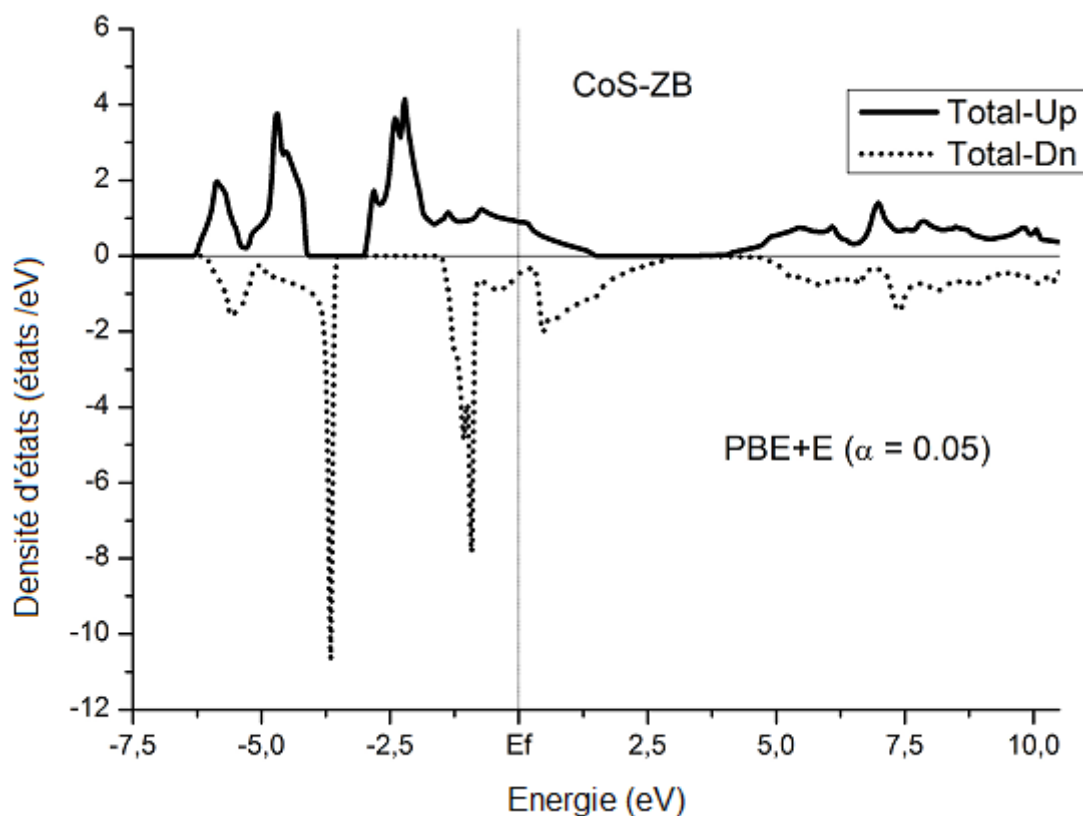


Fig. IV.47 : La densité totale de CoS dans la structure ZB.

A partir des figures IV.45, IV.46 et IV.47, on voit que les sulfures de nickel CrS, FeS et CoS ne présentent aucune demi-métallicité. Ce résultat est en accord avec les résultats trouvés par d'autres auteurs [26, 27].

Comme conclusion, on voit que tous les sulfures des métaux de transition étudiés (NiS, CrS, FeS et CoS) ne présentent aucune demi-métallicité ; ce qui leur exclure d'être des candidats pour la spin-électronique.

Bibliographie

- [1] P. Novák, J.Kunes, L. Chaput, W.U.Picket. Phys. Status Solidi. B 243, 563 (2006).
- [2] Iberio de P. R. Moreira, Francesc Illas, and Richard L. Martin. Phys. Rev. B 65, 155102 (2002).
- [3] Tsubokawa. J. Phys. Soc. Jpn 13 (1958) 1432.
- [4] M. Krause and F. Bechstedt, J. Supercond. Novel Magn. 26, 1963 (2013).
- [5] L. Koutti and L. Hugel, J. Phys. Condens. Matter. 11, 1979 (1999).
- [6] H. Reshak and J. Morteza, JALCOM 555, 362 (2013).
- [7] Wei-Bing Zhang , Jie Li , Bi-Yu Tang. J. Chem. Phys. 138, 244703 (2013).
- [8] K. Adachi. J. Phys. Soc. Jpn. 16, (1961) 2187.
- [9] J. M. Tyler and J. L. Fry, Phys. Rev, B 1, 4604 (1970).
- [10] Bilbao Crystallographic Server .
- [11] Razvan Caracas and Xavier Gonze, Phys Chem Minerals (2005) 32: 295–300.
- [12] A. S. Barker, J. P. Remeika, Phys. Rev. B 10, 987 (1974).
- [13] M. Usuda and N. Hamada, J. Phys. Soc. Jpn 69, 744 (2000).
- [14] R. M. White and N. F. Mott, Philos. Mag. 24, 845 (1971).
- [23] Electrical Properties of Materials, Laszlo Solymar,Donald Walsh,Richard R. A. Syms, OXFORD.
- [15] J. T. Sparks and T. Komoto: Rev. mod. Phys. 40 (1968) 715.
- [16] F. A. Smith and J. T. Sparks, J. Appl. Phys. 40, (1969) 1332.
- [24] H. F. FRANZEN* AND G. A. WIEGERS, JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY 13,114-1 17 (1975).
- [25] H.E. KING JR* AND C.T. PREWITT, Acta Cryst. (1982). B38, 1877-1887.
- [26] Z. Gercsi and K. G. Sandeman, PHYSICAL REVIEW B 81, 224426 (2010).
- [27] R. Eder, PHYSICAL REVIEW B 91, 245146 (2015).
- [28] Sergii Khmelevskiy, PHYSICAL REVIEW B 86, 104429 (2012).
- [29] M. Shirai, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, VOLUME 93, NUMBER 10.
- [30] Iosif Galanakis and Phivos Mavropoulos, PHYSICAL REVIEW B 67, 104417 (2003).

-
- [31] C. M. Fang *et al*, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, VOLUME 91, NUMBER 10.
- [32] B.-G. Liu: Half-Metallic Ferromagnetism and Stability of Transition Metal Pnictides and Chalcogenides, Lect. Notes Phys. , 267–291 (2005).
- [33] Wen-Hui Xie *et al*, Phys Rev Lett 91, 037204 (2003).
- [17] P Raybaud *et al*, J. Phys.: Condens. Matter 9 (1997) 11085–11106.
- [20] D. K. Joshi *et al*, Mat. Res. Bull. Vol. 12, 1111-1116, 1977.
- [21] Z. Ropka and R.J. Radwanski, Physica Status Solidi A-Applied Research, vol.196, no.1, March 2003, pp.275-7.
- [22] Hiroaki Ikeda *et al* 1993 Jpn. J. Appl. Phys. 32 301.
- [18] P Raybaud *et al*, J. Phys.: Condens. Matter 9 (1997) 11107–11140.
- [19] D Hobbs *et al*, J. Phys.: Condens. Matter 11 (1999) 8197–8222.
- [34] S. W. KENNEDY *et al*, JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY 31, 355-359 (1980).

CONCLUSION GENERALE

"Nous devons nous rappeler que ce que nous observons n'est pas la nature elle-même, mais la nature soumise à notre méthode de questionnement."

Werner Heisenberg

CONCLUSION GENERALE

Si la simulation numérique connaît depuis quelques années un développement important, c'est essentiellement grâce aux progrès des moyens informatiques et des outils de simulation qui permettent son application dans presque tous les domaines de la recherche et même dans l'industrie avec des performances et une précision de plus en plus remarquables.

Rappelons cependant qu'elle n'a pas la prétention de remplacer l'expérimentation réelle mais de la compléter. D'ailleurs, une simulation numérique qui ne s'appuierait pas sur une validation expérimentale serait peu crédible.

L'étude théorique prédictive doit toujours accompagner un calcul *ab-initio* comme elle le doit pour un travail expérimental. Dans ce contexte, notre travail est venu pour illustrer l'importance de l'appariement entre l'étude théorique et l'étude *ab-initio*. Pour cela, on a choisi d'étudier des matériaux qui sont connus par leurs propriétés structurales, électroniques et magnétiques riches. L'étude théorique prédictive nous a permis de déterminer la coordinence pour les sulfures des métaux de transition 3d qui est égale à 6. Cette valeur correspond à deux structures qui sont la structure NaCl et la structure NiAs. Cette étude théorique qui a un caractère qualitatif ne nous a pas permis de trancher entre ces deux structures. C'est ici que vient le rôle de l'étude *ab-initio* qui a permis de trouver la structure NiAs comme étant la structure la plus stable. Cette étude *ab-initio* est réalisée par un code de calcul wien2K qui est très connu dans le domaine des sciences des matériaux.

On a étudié la phase magnétique la plus stable par trois fonctionnelles qui sont les PBE, PBE+E et PBE+H. On a trouvé que la fonctionnelle standard PBE ne permet pas d'obtenir la phase magnétique la plus stable qui est consistante avec celle trouvée par les travaux théoriques et expérimentaux. L'utilisation des fonctionnelles hybrides (PBE+E et PBE+H) avec une valeur convenable pour le paramètre empirique α permet d'obtenir la phase magnétique la plus stable qui est la phase afmI qui est connue pour les monosulfures des métaux de transition 3d cristallisant dans la structure NiAs.

On a commencé par déterminer la valeur du paramètre d'échange α qui permet d'obtenir l'état magnétique le plus stable (afmI) qui est consistant avec les résultats théoriques et expérimentaux. La valeur choisie ($\alpha=0.05$) permet d'avoir un gap égal au gap expérimental mais elle donne un moment magnétique proche de la valeur théorique mais inférieur au moment magnétique expérimental.

Après avoir déterminé la valeur adéquate pour le paramètre ajustable α , on a procédé au calcul des propriétés structurales, électroniques et magnétiques pour le monosulfure de nickel NiS dans la structure NiAs et dans la phase magnétique la plus stable.

L'effet des interactions de corrélation et d'échange sur les différentes propriétés de NiS dans la structure NiAs est encore étudié. Pour les propriétés structurales, on a trouvé que le volume augmente avec α mais le rapport c/a n'est pas affecté par cette augmentation et qu'on ne pourrait pas reproduire la valeur expérimentale. C'est pour ça, qu'on a vu utile de faire plus de développements pour résoudre ce problème. Pour les propriétés électroniques et magnétiques, on a remarqué que le gap et le moment magnétique augmentent lorsque la valeur de α augmente. On a trouvé qu'il y a une compétition entre les effets de corrélation et d'échange qui agit sur les différentes propriétés ; ce qui permet de dire que leur différence qui importe. On a étudié aussi l'effet des paramètres de réseau sur le gap et le moment magnétique. Pour le gap, on a trouvé qu'il y a une compétition entre le volume et le rapport pour déterminer sa valeur ; tandis que le moment magnétique est déterminé par le plan a-b.

Après avoir exposé dans l'étude théorique prédictive, que tous les composés à base des métaux de transition cristallisant dans la structure NiAs pourront se transformer à la structure orthorhombique MnP puisque cette dernière n'est qu'une distorsion de la première, on a étudié la possibilité d'existence de cette structure pour le NiS en se basant sur des relations qui relient les deux structures. On a trouvé que la structure MnP existe pour le NiS. On a déterminé les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de NiS dans la structure MnP pour la phase magnétique la plus stable.

En se basant sur les lois reliant les distances de liaison et les paramètres de réseau, on a pu prédire l'existence de la structure NaCl pour le sulfure de nickel NiS. On a calculé les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de NiS dans la structure NaCl.

Après l'étude des trois structures NiAs, MnP et NaCl pour le sulfure NiS, on a vérifié que la valeur du paramètre α a permis de donner la structure NiAs comme la structure la plus stable.

On a étudié aussi la transition de phase NiAs $\rightarrow$ MnP. On a calculé la pression de cette transition ; comme on a étudié l'effet de cette transition qui n'est qu'une distorsion sur les propriétés électroniques et magnétiques.

Comme pour la structure NaCl, on a procédé pareillement pour la structure zinc blende. On s'est contenté d'étudier la présence de la demi-métallicité dans le sulfure de nickel NiS dans la phase ferromagnétique. Notre calcul a permis de voir que le NiS dans la structure ZN ne présente pas un caractère demi-métallique ; ce qui lui exclut d'être un candidat pour la spintronique.

Après avoir vérifié que la valeur du paramètre α nous permet d'avoir la NiAs comme étant la structure la plus stable pour les autres sulfures, on l'a adopté pour le calcul des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des sulfures (CrS, FeS, CoS). On a remarqué que la valeur choisie du paramètre ajustable α a donné des résultats consistants avec ceux théoriques et expérimentaux disponibles.

A la fin, on a encore procédé à la vérification de l'existence de la métallicité pour les monosulfures CrS, FeS et CoS. Le calcul a permis de voir aussi que tous les trois sulfures ne sont pas des candidats pour la spintronique comme c'était le cas pour le NiS. Ce résultat est en accord avec les résultats trouvés par d'autres auteurs.

Résumé :

L'objectif de notre travail consiste à apparier entre l'étude théorique prédictive et l'étude *ab-initio* vérificative pour calculer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des sulfures des métaux de transition NiS, CrS, FeS et CoS. Le calcul est réalisée par le code de calcul wien2K basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW. La fonctionnelle standard PBE et les fonctionnelles hybrides PBE+E et PBE+H ont été utilisées pour calculer les différentes propriétés. L'étude prédictive nous permis de trouver que les structures MnP, NaCl et ZB sont des structures possibles pour les sulfures utilisés. Les résultats obtenus sont en accord avec les résultats théoriques et expérimentaux existants.

Abstract :

The objective of our work is to match the predictive theoretical study with the verifying *ab-initio* study to calculate the structural, electronic and magnetic properties of the transition metal sulphides NiS, CrS, FeS and CoS. The computation is carried out by the wien2K computation code based on the density functional theory DFT and the linearized augmented plane wave method LAPW. The standard functional PBE and the functional hybrids PBE + E and PBE + H are used to calculate the different properties. The predictive study allowed us to find that the structures MnP, NaCl and ZB are possible structures for the sulphides used. The results obtained are in agreement with the existing theoretical and experimental results.

ملخص

الهدف من عملنا هو مطابقة الدراسة النظرية التنبؤية مع الدراسة التحقيقية ذات المبدأ الأولي لحساب الخصائص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية من كبريتيدات المعادن الانتقالية NiS، CrS، FeS و CoS. يتم إجراء الحساب من قبل برنامج wien2K الذي يعتمد على نظرية دالية الكثافة DFT و طريقة الموجة السطحية المعززة الخطية LAPW. استعملت الدالية القياسية PBE والداليتان الهجينتان PBE+E و PBE+H لحساب مختلف الخواص. سمحت لنا الدراسة التنبؤية الحصول على البنيات MnP، MnCl و ZB كبنيات محتملة للكبريتات المدروسة. النتائج التي تم الحصول عليها تتفق مع النتائج النظرية والتجريبية المتوفرة.

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/318243945>

The Effect of the correlation and exchange interactions on the electronic and magnetic properties of the hexagonal NiS using the...

Article in *Physica B Condensed Matter* · July 2017

DOI: 10.1016/j.physb.2017.07.002

CITATIONS

0

READS

139

4 authors:



Abderrahmane Reggad

University of Sidi-Bel-Abbes

1 PUBLICATION 0 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



R. Lardjani

University of Sidi-Bel-Abbes

1 PUBLICATION 0 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Baghdad Rachid

Ibn Khaldoun university, Algeria

16 PUBLICATIONS 92 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



B. Bouhafs

University of Sidi-Bel-Abbes

154 PUBLICATIONS 2,172 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

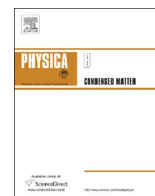
Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



CNEPRU [View project](#)



The Physical Properties of the transition metal compounds [View project](#)



The effect of the correlation and exchange interactions on the electronic and magnetic properties of the hexagonal NiS using the onsite exact exchange/hybrid functionals

A. Reggad^{a,b}, R. Lardjani^a, R. Baghdad^{a,*}, B. Bouhafs^b

^a Engineering Physics Laboratory, Faculty of Material Sciences, Ibn Khaldoun University, Tiarret 14000, Algeria

^b Modeling and Simulation in Materials Science Laboratory, Physics Department, University of Sidi Bel-Abbes, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

Nickel sulphide
Correlated electrons
Magnetic materials
PBE + E
PBE + H
Semiconducting

ABSTRACT

We have performed *ab initio* calculations using the onsite exact *exchange/hybrid functionals* within the density functional theory to study the effect of the correlation and exchange interactions on the structural, electronic and magnetic properties of the hexagonal nickel sulphide (NiS) by varying the Fock exchange parameter value. The Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) calculation shows that the non magnetic state is the most stable, but the application of the onsite exact *exchange/hybrid functionals* for the correlated d electrons leads to get the anti-ferromagnetic AFM I state the most stable which is consistent with the experimental results. To get the semiconductor state we should use a α parameter value more than 0.05 which represents 5% of the Fock exchange. The α parameter has a big effect on the unit cell volume but there is a little effect on the c/a ratio. The magnetic moment and band gap are widely influenced by the exchange and correlation interactions. We have also investigated the effect of the lattice parameters on the magnetic and electronic properties.

1. Introduction

Among the transition metal compounds that remained a subject of controversy for many decades the nickel sulphide NiS in nickel arsenide (NiAs) structure because of its electronic nature [1,2].

Sparks and Komoto have profoundly studied the anti-ferromagnetic-paramagnetic and semiconductor-metal transitions through neutron diffraction study and electrical measurements [3–5]. They found that the metal-semiconductor and the paramagnetic-anti-ferromagnetic transitions occur at the same temperature 264 K. The magnetic moment decreases from $2.1 \mu_B$ just below the transition to $1.66 \mu_B$ at 260 K. Smith and Sparks studied the effect of pressure upon the lattice in the anti-ferromagnetic state [6]. They observed when the pressure increases that the Ni atoms tend to migrate from the octahedral positions to the tetrahedral and that the process is reversed when the pressure decreases. Tyler and Fry were the first who performed a theoretical calculation of the band structure of the hexagonal NiS using the tight-binding method [7]. They found that the nickel 3d states of about 3 eV wide coincide with the sulphur 4s states at a large band. White and Mott have studied the metal-non metal transition in the hexagonal NiS [8,9]. They concluded that the transition temperature is not the same as the Néel temperature which leads normally to the

disordering of moments. They found that the nickel d bands coincide with the sulphur p bands which is inconsistent with the result of Tyler and Fry. In the anti-ferromagnetic (AFM) phase the nickel-nickel distance along the c-axis is increased and a slight displacement of the sulphur planes toward the metal planes occur [9,10]. The second theoretical calculation is done by Kasowski using the Linear Combination of Muffin-Tin Orbitals (LCMTO) method and including the lattice vibration [11]. He found that there is an overlap between the S-p bands and the Ni-d bands as stated by White and Mott. The inclusion of the lattice vibrations in the calculations allows the author to observe that the overlap increases with the temperature. He suggested that Mott-Hubbard transition occurs for a critical electron-phonon coupling expressed by a critical temperature [12–14]. The third calculation is done by Mathesis using the augmented plane wave (APW) method [15]. The anti-ferromagnetic lattice is introduced by adding a constant +V and –V to the potentials within the two nickel APW spheres in the non magnetic unit cell. This operation leads to the opening of a narrow band gap at the NiS Fermi level when $V \approx 0.04$ Ry. therefore, he concluded that this gap in NiS is due to the anti-ferromagnetic lattice and does not involve a Mott-Hubbard transition [15,16]. Fujimori et al. have performed photoemission studies for both the paramagnetic and anti-ferromagnetic states of NiS. They state that

* Corresponding author.

E-mail address: baghdadrachid@gmail.com (R. Baghdad).

the metal-non metal transition in NiS cannot be explained within band structure calculations. The main argument advanced is the significant broadening of the d band in the anti-ferromagnetic phase as a result of the exchange splitting. They concluded that like that in NiO, the anti-ferromagnetic gap in NiS has a S 3p–Ni 3d charge transfer origin. Thus they excluded the possibility of a Mott–Hubbard correlation gap as suggested by White, Mott and Koehler [17–19]. Koutti and Hugel have performed calculations using the tight-binding Local Combination of Atomic Orbitals (LCAO) method to study the origin of the gap at the metal-non metal transition in hexagonal NiS [20]. They found that the forbidden band appears in between bands predominantly of d character. Consequently, the gap in NiS can be termed an exchange-correlation gap [20]. Usuda and Hamada studied the electronic structure of hexagonal NiS using the full-potential linearized augmented plane wave FP-LAPW method in the local spin density approximation LSDA + U approach [21]. The U parameter is treated as an empirical parameter to improve the band structure. They found that this approach succeeds in obtaining the anti-ferromagnetic state which is the ground state in NiS, and the insulating state with an energy gap of ~ 0.1 eV [21]. Zhang et al. studied the role of the electronic correlation in the high-low temperature transition of the hexagonal NiS. Using the Density Functional Theory Plus Hubbard (DFT + U) approach they succeeded to obtain the insulating and anti-ferromagnetic states of the NiS. They found that the electronic correlation of the d electrons leads to the increase of the band gap, magnetic moment and the lattice parameters [22].

In this paper we shed a light on the role of the correlation and exchange effects on the structural, electronic and magnetic properties of the hexagonal NiS compound using the full potential linearized augmented plane wave FP-LAPW method within the density functional theory, in which onsite exchange and onsite hybrid functionals are used.

2. Crystal structure and magnetic orderings

NiS has a hexagonal structure belonging to the **P6₃/mmc (194)** space group with lattice parameters $a = 3.4425 \text{ \AA} = 6.5057 \text{ a.u}$ and $c = 5.4028 \text{ \AA} = 10.260 \text{ a.u}$ [21]. We schematize the crystal structure of NiS on the Fig. 1.

The Fig. 2, shows the different magnetic orderings of the hexagonal NiS according to the configuration mentioned by Krause et al. for the NiAs structures [23].

3. Calculation details

The calculations reported in this work were carried out by mean of

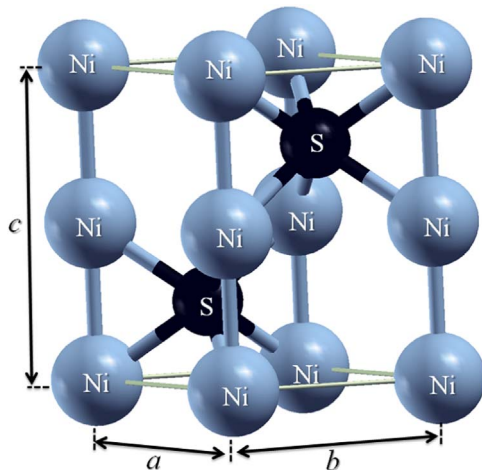


Fig. 1. NiS crystal hexagonal structure.

the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method using the WIEN2k computer package [24,25]. In this approach, the space is divided into a non-overlapping muffin tin (MT) spheres and an interstitial region (IR). Inside the MT spheres, the basis set is described by radial solutions of the one-particle Schrodinger equation and their energy derivatives multiplied by spherical harmonics. In the IR region, the basis set consists of plane waves.

Two different functionals have been used, which are the onsite exact exchange and the onsite hybrid functional (which we can term them DFT + E and DFT + H, respectively, to be consistent with the onsite DFT + U functional) as defined by Novák et al. [26] and by Moreira et al. [27], respectively. The onsite exact exchange energy functional has the form:

$$E_{XC}^{DFT+E}[\rho] = E_{XC}^{DFT}[\rho] + \alpha(E_X^{HF}[\psi] - E_{XC}^{DFT}[\rho]) \quad (1)$$

and the onsite hybrid energy functional has the form

$$E_{XC}^{DFT+H}[\rho] = E_{XC}^{DFT}[\rho] + \alpha(E_X^{HF}[\psi_{sel}] - E_{XC}^{DFT}[\rho_{sel}]) \quad (2)$$

where ψ_{sel} and ρ_{sel} represent the wavefunction and the corresponding electron density of the selected electrons respectively. The fraction α of HF exchange is treated as an empirical parameter. The both methods are based upon the same approach which consists to divide the electronic system in two subsystems: one for uncorrelated electrons treated with the (semi)local functional and another one for correlated electrons treated with the onsite DFT + E or DFT + H methods. The semi-local functional used is PBE parameterized by Perdew, Burke and Ernzerhof [28].

Our calculations for valence electrons were performed in a scalar-relativistic approximation with neglecting spin-orbit coupling while core electrons were treated fully relativistic. We treated the states $3d^8 4s^2$ as valence states for Ni and the states $3s^2 3p^4$ as valence states for S. We use 350 k-points in the first Brillouin zone for the first-consistent calculation, 5000 k-points for DOS calculation. We make the harmonic expansion up to $l_{max} = 10$ and set $R_{mt} \times K_{max} = 8$. The radii of the atomic spheres of Ni and S are set to 2.35 and 2.14, respectively. The volume and c/a ratio were optimized in terms of the total energy by using the package 2D optimize developed by Reshak and Morteza [29]. The self-consistent calculations were considered to be converged when the difference in energy is less than 1 mRyd.

4. Results and discussion

The correct choice of the exchange parameter α is crucial in onsite exact exchange/hybrid methods which will determine the reliability of the calculation results. In the present study, we have investigated the influence of the onsite exchange/correlation interactions on the lattice parameters, band gap and magnetic moment.

4.1. The ground state

To determine the magnetic ground state of hexagonal NiS, five calculations have been done for the five different structures: non magnetic (nm), ferromagnetic (fm) and three anti-ferromagnetic (afm I, afm II and afm III) structures. Fig. 3, shows the total energy as a function of volume for the different calculations with DFT + E and DFT + H and for $\alpha = 0$ and $\alpha = 0.05$. We can see that for $\alpha = 0$, which corresponds to the semi-local PBE, the ferromagnetic and anti-ferromagnetic structures converge to the non magnetic one. For $\alpha = 0.05$, the afm I structure is the most stable with the two methods PBE + E and PBE + H.

4.2. Effect of correlation and exchange interactions

We remind here that the onsite exact exchange method PBE + E corresponds to the application of a varied part of Fock exact exchange

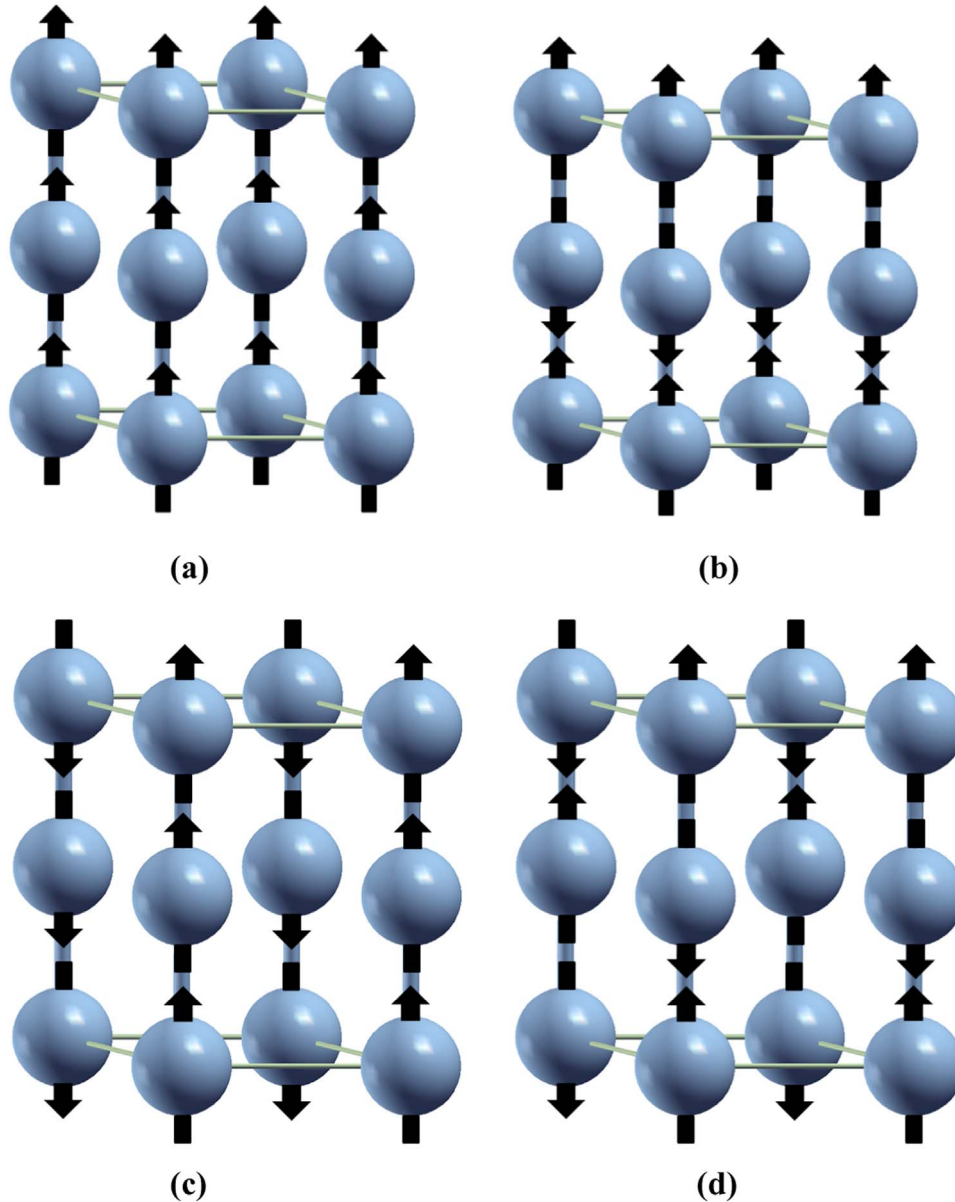


Fig. 2. Different magnetic orderings: (a) fm, (b) afm I, (c) afm II and (d) afm III.

for the correlation-exchange interaction for the d electrons while the onsite hybrid method PBE + H corresponds to the application of a constant part of correlation with varied part of Fock exact exchange.

The Fig. 4, and the Fig. 5, show the variation of the volume and the c/a ratio as function of α parameter. We can see that both volume and c/a ratio increase when α parameter increases. We can also observe that the exchange interaction has a big effect on the volume of the unit cell and a little one on the c/a ratio and we can explain that by the fact that this effect takes place only in the a - b plane on the hexagonal structure. We can notice that we cannot reproduce the experimental value of the c/a ratio with both methods which mean that they need an advanced treatment of the correlated electrons to resolve such a problem.

To compare both methods, they are similar and have both a linear variation as function of α parameter and the only difference lies in a rigid shift between the two curves. We can interpret that by the fact that the negative shift is caused by the presence of the correlation effect and this means that the correlation interaction leads to the contraction of the unit cell and the c/a ratio.

The Fig. 6, and Fig. 7, show the effect of correlation and exchange interactions on the band gap and magnetic moment. We note here that to get the anti-ferromagnetic state we need a α parameter value more than zero but to get the semiconductor state we need a α parameter value equal to more than 5% of the exact exchange. We can see that when the exchange interaction increases the band gap and the magnetic moment increase. There is not a unique value to reproduce the experimental band gap and magnetic moment and to reproduce the experimental band gap only a value equal to 0.05 for the α parameter but to get the experimental magnetic moment we need a bigger value.

The effect of the correlation interaction appears in the decrease of the both magnitudes. We can explain that by the competition between the correlation and exchange effects upon the band gap and magnetic moment.

At the end, we have to make a choice for α parameter value to get structural, electronic and magnetic properties in good agreement with the experimental results. The good value is $\alpha = 0.05$ which represents a ratio of 5% of the exact exchange of Fock which can reproduce the experimental electronic gap of 0.1 eV [21].

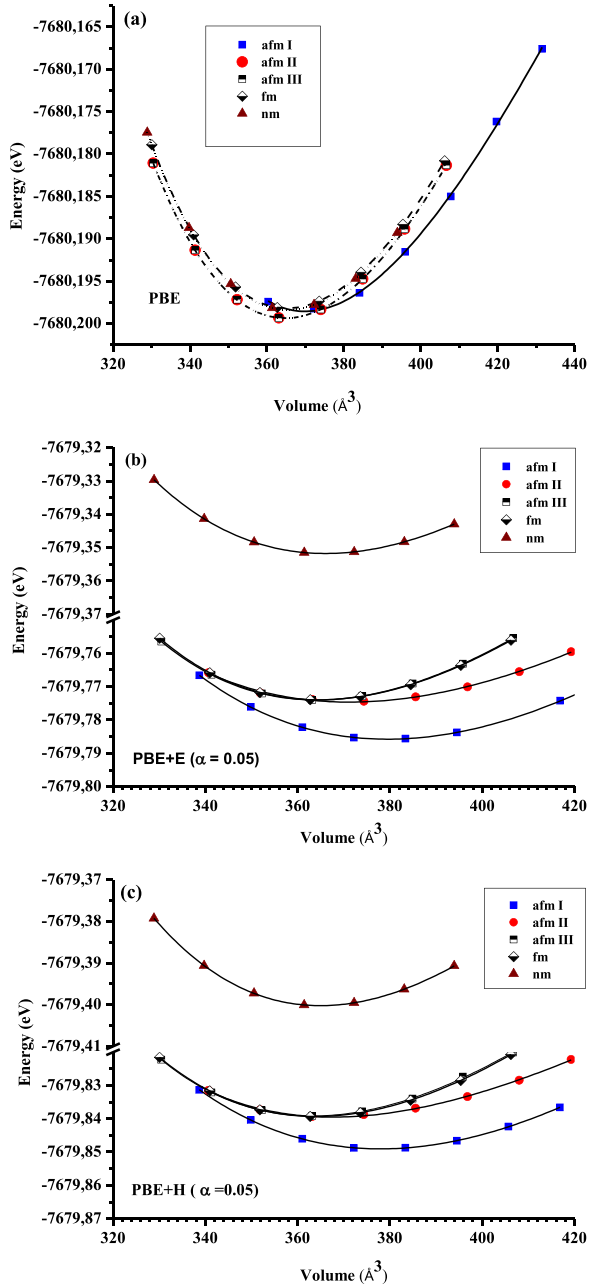


Fig. 3. Energy versus volume for (a) PBE, (b) PBE + H and (c) PBE + E.

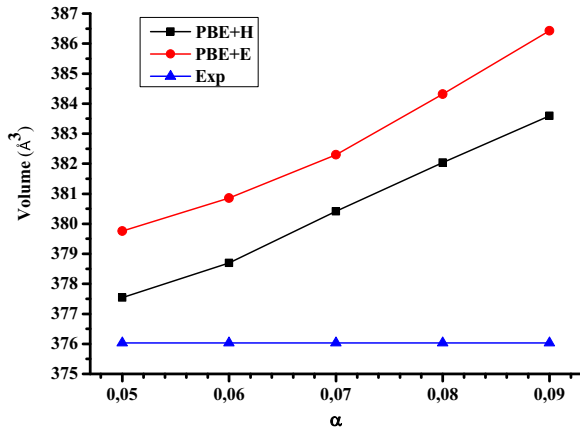


Fig. 4. Effect of correlation and exchange on the volume.

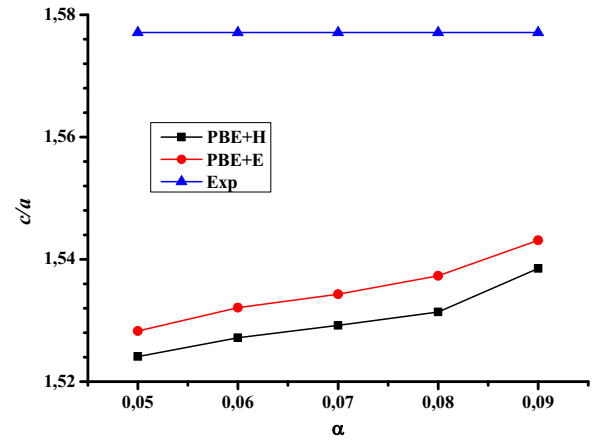


Fig. 5. Effect of correlation and exchange interactions on c/a ratio.

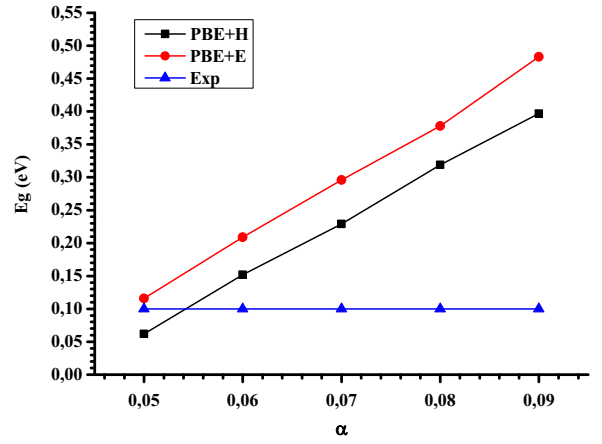


Fig. 6. Effect of correlation and exchange on the band gap.

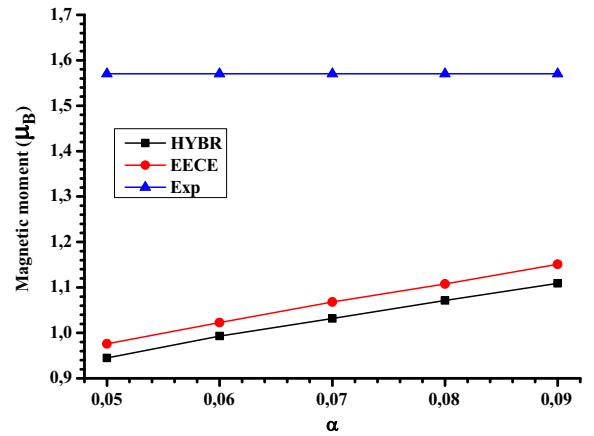


Fig. 7. Effect of correlation and exchange interactions on magnetic moment.

4.3. Structural properties

The structural properties are calculated for the ground state structure which is the magnetic structure of type afm I. We have used the 2D-optimize package developed by J. Morteza to determine the lattice parameters of the hexagonal NiS for different values of the α parameter. In the Table 1, we have presented the results for PBE, PBE + E (H) for $\alpha = 0.05$.

From the table, we can observe that the values for the lattice parameters and bulk modulus calculated with both methods are very close for the same value for the α parameter. We can interpret that by the fact that the amount of the correlation interaction included in the

Table 1

Lattice parameters a and c , bulk modulus B of the hexagonal NiS, calculated for PBE, PBE + E (H) for $\alpha = 0.05$, in comparison with the experimental and other theoretical data.

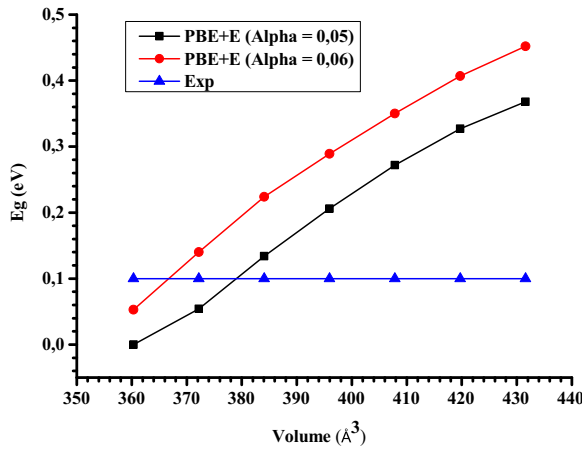
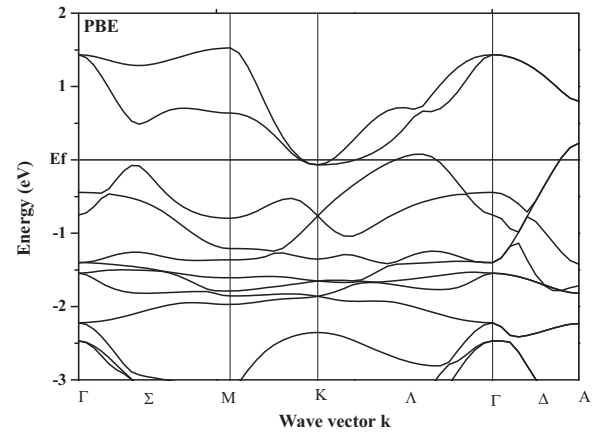
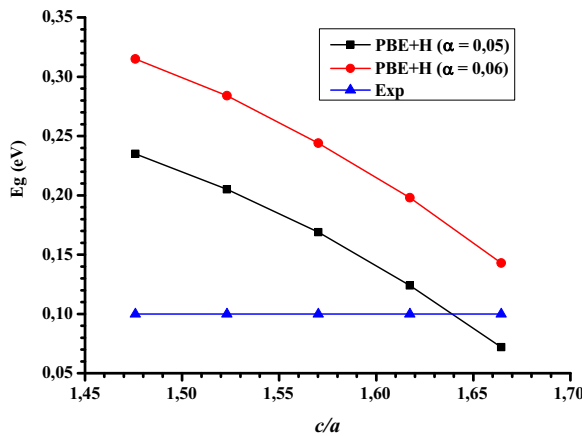
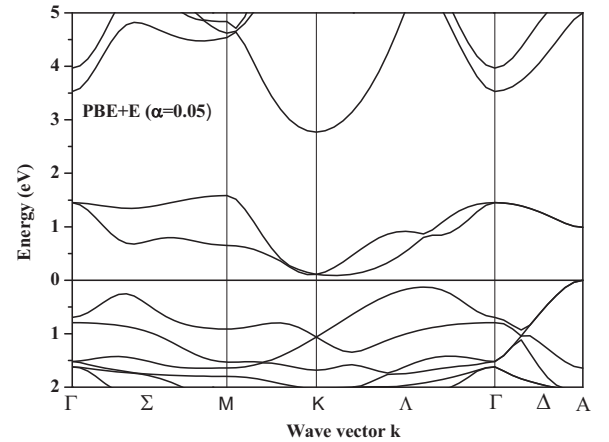
	This work ($\alpha = 0.05$)			Other works	Exp
	PBE	PBE + E	PBE + H		
a (Å)	3.4619	3.4928	3.4868	3.452 ^a PBE 3.499 ^a PBE + U (U = 4.5 eV) 3.482 ^a PBE + U (U = 2.5 eV)	3.39 ^b , 3.439 ^c 3.4456 ^d (T = 99 K) 3.4395 ^d (T = 300 K)
c (Å)	5.2029	5.3262	5.3139	5.189 ^a PBE 5.354 ^a PBE + U (U = 2.5 eV) 5.483 ^a PBE + U (U = 4.5 eV)	5.30 ^b , 5.3476 ^c 5.4051 ^d (T = 99 K) 5.3514 ^d (T = 300 K)
c/a	1.5029	1.524	1.5241	1.503 ^a PBE 1.537 ^a PBE + U (U = 2.5 eV) 1.561 ^a PBE + U (U = 4.5 eV)	1.56 ^b , 1.555 ^c
B (GPa)	138.0176	108.7860	107.4234	136.14 ^a PBE 104.45 ^a PBE + U (U = 2.5 eV) 98.21 ^a PBE + U (U = 4.5 eV)	–
B'	4.8971	4.4842	3.8180	–	–

^a From Ref. [22].

^b From Ref. [1].

^c From Ref. [2].

^d From Ref. [7].

**Fig. 8.** Effect of the volume on the band gap.**Fig.10.** Band structure with PBE method.**Fig. 9.** Effect of the c/a ratio on the band gap.**Fig.11.** Band structure with PBE + E method with $\alpha = 0.05$.

PBE + H functional is very little. We can also see that our results using both methods are close to those obtained with the PBE + U method for the U parameter value equal to 2.5 eV. Our results obtained with PBE method are in good agreement with those obtained with the same method for other theoretical calculations. Comparing to the experimental results, we can observe that our results with both methods for $\alpha = 0.05$ are overestimated for the “ a ” parameter but underestimated for

the “ c ” parameter and the c/a ratio. For the bulk modulus and its first derivative there is no experimental results to compare.

4.4. Electronic properties

We present here the relationship between the band gap and the lattice parameters. The Fig. 8, shows the variation of the band gap as

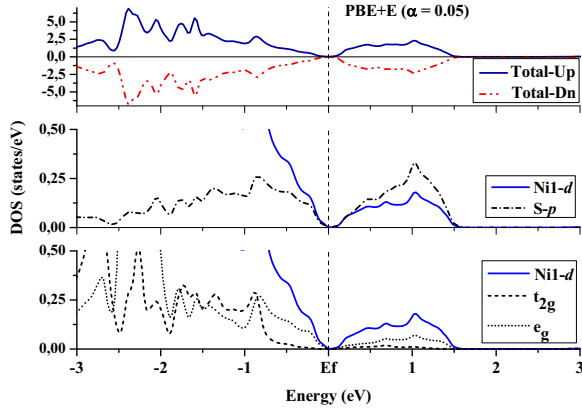


Fig. 12. Total and partial density of states with the PBE method.

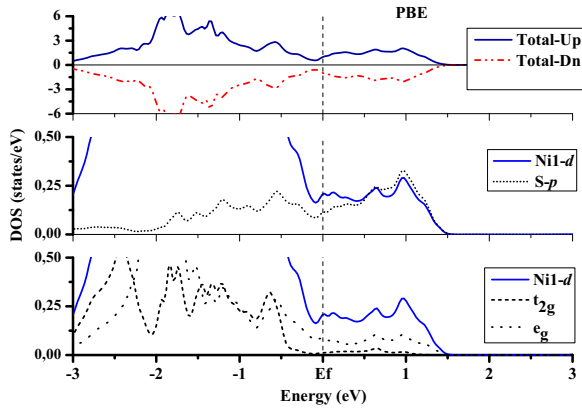
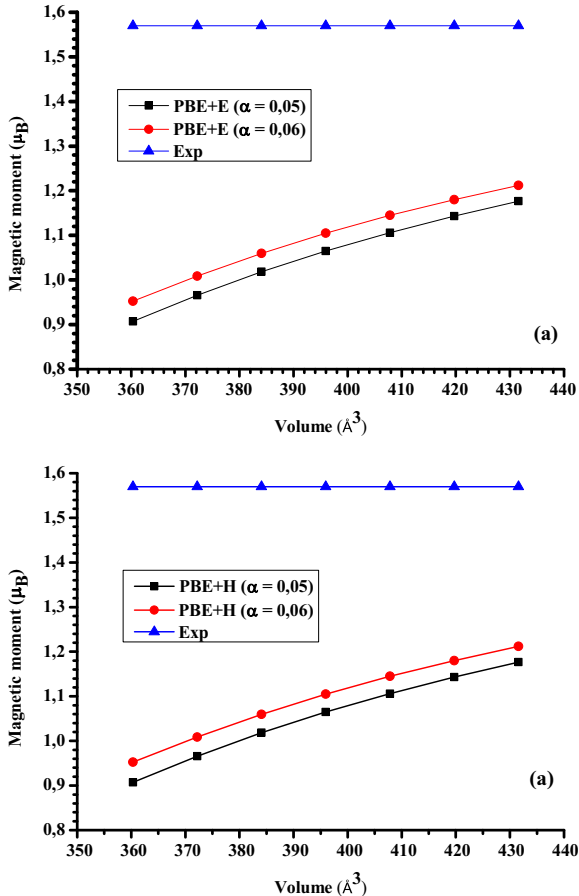
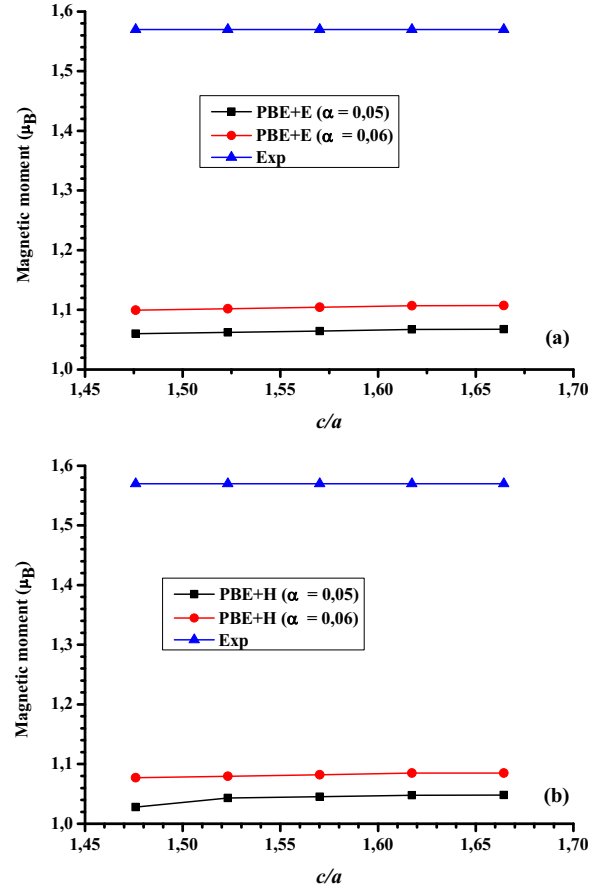
Fig. 13. Total and partial density of states with the PBE + E method with $\alpha = 0.05$.

Fig. 14. Effect of the volume on the magnetic moment (a) PBE + E and (b) PBE + H.

Fig. 15. Effect of the c/a ratio on the magnetic moment (a) PBE + E and (b) PBE + H.

function of the unit cell volume with both methods. We can see that the band gap vary linearly as function of the unit cell volume and there is a value below it there is no gap. We can explain that by the fact that the increase of the band gap is due to the expansion of the unit cell. We can also see that the effect of the correlation effect which exists in the PBE + H method leads a delay to the apparition of the band gap because of the competition between the correlation and the exchange interactions.

The Fig. 9, shows the variation of the band gap as function of the ration c/a with the both methods. We can see that the band gap vary inversely as function of c/a ratio. We can explain that by the fact that the increase of the interlayer distance leads to the decrease of the band gap. We conclude that the band gap is determined by the competition of the volume and the interlayer distance.

We have calculated the band structure and the density of states with the both methods and for different values for the α parameter.

The Fig. 10, and the Fig. 11, represent the band structure of the hexagonal NiS using the PBE method and the PBE + E ($\alpha = 0.05$). The band structure using the PBE + H is similar to that using the PBE + E method.

We can see that using the PBE method, the band structure shows that the material is a metal which is not consistent with the experimental result; while using the PBE + E with a appropriate value for the α parameter allows to get the insulating state for the hexagonal NiS. The band gap is indirect.

The Fig. 12, and the Fig. 13, represent the density of state of hexagonal NiS using the PBE method and the PBE + E ($\alpha = 0.05$).

We can see that the density of states around the E_f is mostly composed by the large hybridization of the Ni 3d and the S 3p states. We can also see that below the E_f , the most contribution is that of Ni 3d while below E_f the most contribution is that of S 3p. This means that the energy gap is a charge transfer which is consistent with the results

of Usuda and Hamada [21] and Zhang et al. [22] and which is not consistent with the results of White and Mott which they found that the hexagonal NiS is a Mott-Hubbard insulator [9]. We can observe that the PBE + E(H) approach leads to the splitting of the Ni 3*d* and the S 3*p* bands although the onsite approach is applied only on the Ni 3*d* electrons. Because of the crystal field effect, the *d* bands are split to two sub-bands *t*_{2g} and *e*_g.

4.5. Magnetic properties

We present the relationship between the magnetic properties and the lattice parameters. The Fig. 14, shows the variation of the magnetic moment as function of the unit cell volume. We can see that the magnetic moment vary linearly as function of volume. The Fig. 15, shows the variation of the magnetic moment as function of the ratio *c/a* where we can see the increase of the interlayer distance doesn't affect the magnetic moment. We conclude that the magnetic moment value is determined by the interlayer distance.

5. Conclusion

From the five magnetic arrangements of the nickel sulphide, we have found that the type I anti-ferromagnetic as the magnetic ground state using the onsite exact exchange/hybrid functional with a α parameter value equal to 0.05 which reproduce the experimental band gap. The effect of the correlation interaction on the structural properties leads to the contraction of the unit cell while it has a little effect on the *c/a* ratio. The effect of the exchange interaction was observed to lead to the expansion of the unit cell and the *c/a* ratio which is the inverse for the correlation interaction. The exchange interaction has also a positive effect upon the band gap and the magnetic moment while the correlation interaction has the negative effect.

References

- [1] I. Tsubokawa, J. Phys. Soc. Jpn. 13 (1958) 1432–1438.
- [2] K. Adachi, J. Phys. Soc. Jpn. 16 (1961) 2187–2206.
- [3] J.T. Sparks, T. Komoto, J. Appl. Phys. 34 (1963) 1191.
- [4] J.T. Sparks, T. Komoto, Phys. Lett. A 25 (1967) 398–399.
- [5] J.T. Sparks, T. Komoto, Rev. Mod. Phys. 40 (1968) 752.
- [6] F.A. Smith, J.T. Sparks, J. Appl. Phys. 40 (1969) 1332.
- [7] J.M. Tyler, J.L. Fry, Phys. Rev. B 1 (1970) 4604.
- [8] J. Trahan, R.G. Goodrich, S.F. Watkins, Phys. Rev. B 2 (1970) 2859.
- [9] R.M. White, N.F. Mott, Philos. Mag. 24 (190) (1971) 845–856.
- [10] R.F. Koehler, R.L. White, J. Appl. Phys. 44 (1973) 1682.
- [11] R.V. Kasowski, Phys. Rev. B 8 (1973) 1378–1382.
- [12] T. Ohtani, J. Phys. Soc. Jpn. 37 (1974) 701–710.
- [13] J.M.D. Coey, R. Brusetti, A. Kallel, J. Schweizer, H. Fuess, Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 1257.
- [14] A.S. Barker, J.P. Remeika, Phys. Rev. B 10 (1974) 987–994.
- [15] L.F. Mattheiss, Phys. Rev. B 10 (1974) 995–1005.
- [16] S. Hüfner, T. Riesterer, F. Hulliger, Solid State Commun. 54 (1985) 689–693.
- [17] A. Fujimori, M. Matoba, S. Anzai, K. Tarakura, M. Taniguchi, S. Ogawa, S. Suga, J. Magn. Magn. Mater. 70 (1987) 67–69.
- [18] A. Fujimori, K. Terakura, M. Taniguchi, S. Ogawa, S. Suga, M. Matoba, S. Anzai, Phys. Rev. B 37 (1988) 3109–3112.
- [19] A. Fujimori, H. Namatame, M. Matoba, S. Anzai, Phys. Rev. B 42 (1990) 620.
- [20] L. Koutti, L. Hugel, J. Phys. Condens. Matter 11 (1999) 1979.
- [21] M. Usuda, N. Hamada, J. Phys. Soc. Jpn. 69 (2000) 744–748.
- [22] Jie Wei-Bing Zhang, Bi-Yu. Tang Li, J. Chem. Phys. 138 (24) (2013) 244703.
- [23] M. Krause, F. Bechstedt, J. Supercond. Nov. Magn. 26 (2013) 1963–1972.
- [24] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN²k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn, Universität Wien, Austria, 2001).
- [25] Fabien Tran, Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Pavel Novák, Phys. Rev. B 74 (2006) 155108.
- [26] P. Novák, J. Kunes, L. Chaput, W.U. Pickett, Phys. Status Solidi B 243 (2006) 563–572.
- [27] I. de, P.R. Moreira, F. Illas, R.L. Martin, Phys. Rev. B 65 (2002) 155102.
- [28] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [29] A.H. Reshak, J. Morteza, J. Alloy. Compd. (2013) 362–366.