

N° d'ordre :

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE & POPULAIRE

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



**UNIVERSITÉ DJILLALI LIABÈS
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBÈS**

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée par : DAHANI Ameer

Spécialité : Physique

Option : Sciences et Génie des Matériaux

Intitulée

L'effet de la pression sur la structure magnétique de $MnAs_{1-x}Sb_x$: Étude de premier principe

Soutenue le .../.../2015

Devant le jury composé de :

Président :

TADJER Abdelkader

Prof. (U. Sidi Bel Abbès, Algeria)

Examineurs :

BOUKORTT Abdelkader

Prof. (U. Mostaganem, Algérie)

BAGHDAD Rachid

Prof. (U. Tiaret, Algérie)

RIANE Rabah

Prof. (U. Tiaret, Algérie)

Directeur de thèse :

ZAOUI Ali

Prof. (U. Sidi Bel Abbès, Algérie)

Comité d'examen

- **President** : Pr. Abdelkader TADJER (Université de Sidi Bel-Abbès)
- **Examineur** : Pr. Abdelkader BOUKORTT (Université de Mostaganem)
- **Examineur** : Pr. Rachid BAGHDAD (Université de Tiaret)
- **Examineur** : Pr. Rabah Riane (Université de Tiaret)
- **Directeur de thèse** : Pr. Ali ZAOUI (Université de Sidi Bel-Abbès)

Day of the defense : 30 avril 2015

Résumé

Le travail effectué dans le cadre de cette thèse est la détermination des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux MnX (X=As, Sb) et leurs alliages $MnAs_{1-x}Sb_x$ dans deux structures différentes : l'une à une pression ambiante de type NiAs (Hexagonale) et la seconde à haute pression de type MnP (Orthorhombique), afin d'examiner l'effet de la haute pression sur les propriétés structurales et magnétiques de ces composés et leurs alliages ternaires. Les calculs ab initio effectués sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, sigle pour Density Functional Theory) et la méthode des ondes planes augmentées plus les orbitales locales (APW+lo, sigle pour Augmented Plane Wave plus local orbitals) en utilisant l'approximation de la densité locale de spin plus le potentiel de *Hubbard* (LSDA+U) pour le potentiel d'échange-corrélation. Tout d'abord, nous avons réalisé une série de calculs de simulations des composés binaires MnAs et MnSb pour prédire la valeur du paramètre *Hubbard* U_{eff} qui sera utilisé par la suite dans l'approche LSDA + U, destinée à étudier la forte corrélation de ces systèmes. Nos résultats les plus saillants sont obtenus pour $U_{eff} = 3$ eV. Donc l'effet important de U_{eff} prouve son efficacité pour ces deux composés ferromagnétiques.

Dans la deuxième partie de ce travail, notre étude est focalisée sur les propriétés des alliages ternaires ferromagnétiques $MnAs_{1-x}Sb_x$ en fonction de la concentration x , dans la phase NiAs et la phase MnP. Les alliages métalliques hexagonaux et orthorhombiques ont été modélisés en utilisant une supercellule de 64 atomes afin d'étudier l'effet de la variation de la concentration x sur les propriétés de ces alliages.

Nous avons montré que les propriétés électroniques telles les densités d'états et les moments magnétiques sont fortement dépendantes de la concentration x en Sb dans les alliages $MnAs_{1-x}Sb_x$ hexagonaux et orthorhombiques. En outre, le paramètre de *Hubbard* joue un rôle déterminant dans la prédiction des propriétés électroniques et magnétiques de ces nouveaux alliages dont les mesures expérimentales sont encore non disponibles ou sont difficiles à obtenir.

Les résultats obtenus peuvent être utiles pour une compréhension approfondie du magnétisme dans ce type d'alliages qui pourront être des candidats très prometteurs pour des applications spintronique et froid magnétique.

Mots-clés : DFT, APW+lo, Structure électronique, Propriétés magnétiques, Alliages.

Abstract

The work carried out in frame of this thesis is to determine the structural, electronic and magnetic properties of MnX (X = As, Sb) materials and their alloys $MnAs_{1-x}Sb_x$ in two different structures : The first one at ambient-pressure NiAs-type (Hexagonal) and the second at high-pressure MnP-type (Orthorhombic), in order to examine the effect of the high pressure on the structural and magnetic properties of these compounds and their ternary alloys. The ab initio calculations performed are based on the density functional theory (DFT) and the augmented plane wave method plus local orbitals (APW + lo) using the local spin density approximation plus the *Hubbard* potential (LSDA + U) for the exchange-correlation potential.

First, we performed a series of simulations computations on the binary compounds MnAs and MnSb to predict the *Hubbard* parameter U_{eff} that will be used in the *LSDA + U* approach, which is the method of choice to study the strongly correlated materials. Our most interesting results are obtained for $U_{eff} = 3$ eV. So, the important effect of U_{eff} proves its indication for these two ferromagnetic compounds.

In the second part of this work, our study is focused on the properties of the ferromagnetic ternary alloys $MnAs_{1-x}Sb_x$ depending on the composition x , for the NiAs-type phase and MnP-type phase. Hexagonal and orthorhombic metal alloys have been modeled using a supercell of 64 atoms to study the effect of the concentration change x on the properties of these alloys. We have shown that the electronic properties such as density of states and the magnetic moments are strongly dependent on the composition x of Sb in the hexagonal and orthorhombic alloys $MnAs_{1-x}Sb_x$. In addition, the *Hubbard* parameter has an important role in predicting the electronic and magnetic properties of new alloys which experimental measurements are still unavailable or difficult to obtain.

These results can be useful for a thorough understanding of magnetism in this kind of alloy which could be very promising candidates for spintronic applications and magnetic refrigeration.

Keywords : DFT, APW+lo, Electronic structure, Magnetic properties, Alloys.

A ma très chère mère.
A ma femme et mes enfants
Aya Ines et Mohamed Diaa-eddine.
A mes sœurs et mes frères.

Remerciements

Tout d'abord, je remercie le bon *Dieu*, le tout puissant, de m'avoir donné la santé, la patience et la volonté de pouvoir mettre à fin cette thèse.

Ce travail de thèse a été réalisé dans le Laboratoire de Physique Computationnelle des Matériaux (LPCM) de l'université *Djillali Liabès* de *Sidi Bel-Abbès*, sous la direction du Pr. *Ali ZAOUI*.

Je voudrais remercier en premier lieu le professeur *Ali ZAOUI* qui m'a offert l'opportunité d'apprendre à ses côtés, durant ces dernières années. Merci pour les bons moments de discussions, pour votre savoir, votre gentillesse, votre disponibilité et votre grande patience. Vous m'avez donné le goût pour la recherche en me guidant et en me montrant le chemin à suivre pour, qui sait, arriver peut être un jour à devenir un bon chercheur. Ce fut un grand honneur et un vrai bonheur de vous avoir comme directeur de thèse. Sincèrement, j'ai gagné avant tout un frère et un ami.

Je suis tout particulièrement sensible à l'honneur que me fait le professeur *TADJER Abdelkader*, professeur à l'Université *Djillali Liabès* de *Sidi Bel-Abbès*, d'avoir accepter de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes vifs remerciements aux membres du jury de thèse, Pr. *BOUKORTT Abdelkader* professeur à l'Université de *Mostaganem*, Pr. *BAGHDAD Rachid* et Pr. *RI-ANE Rabah*, professeurs à l'Université de *Tiaret*, pour tout l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail, et d'avoir accepté de l'examiner.

Je tiens également à exprimer mes remerciements les plus profondes à mon frère et mon ami Mr. *DJERMOUNI Mostefa* pour l'aide précieuse qu'il m'a apporté tout le long de ce travail, à travers ses conseils et son soutien permanent. Merci beaucoup pour tout, et bonne chance pour ta soutenance de thèse.

J'ai un grand plaisir à remercier mes amis et collègues du laboratoire LPCM et du laboratoire LMSSM pour leur soutien et encouragements. Et que tous ceux qui ont participé de près ou de loin dans ce travail trouvent ici un grand merci de reconnaissance.

Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent aux personnes qui comptent le plus pour moi. Depuis presque quarante ans, j'ai la chance de compter sur une mère merveilleuse, qui m'a encouragé et supporté sans relâche pour me permettre de me rendre jusqu'où je suis aujourd'hui, et également, je veux remercier la femme de ma vie, pour le bonheur qu'elle m'apporte depuis que je la connais et pour tous les sacrifices qu'elle a faits pour me permettre de m'épanouir.

Table des matières

Table des figures	ix
Liste des tableaux	xvii
1 Introduction générale	1
2 Généralités	7
2.1 Solides cristallins	7
2.1.1 Réseaux cristallins	7
2.1.2 Structures cristallines	9
2.1.3 Symétrie, Groupes de points et Groupes d'espace	10
2.1.4 Indices de Miller	11
2.1.5 Réseau réciproque et l'espace réciproque	11
2.1.6 K-Points et la zone de <i>Brillouin</i>	12
2.1.7 Modélisation des solides et calculs en volume	13
2.1.8 Structures magnétiques	14
2.2 Physique et chimie des solides	16
2.2.1 Introduction	16
2.2.2 Règles de <i>Hund</i>	17
2.2.2.1 La première règle	17
2.2.2.2 La deuxième règle	18
2.2.2.3 La troisième règle	18
2.2.3 Théorie du champ cristallin	19
2.2.4 L'effet Jahn-Teller	20
2.2.5 Double échange	21

3	Approches numériques	23
3.1	Introduction	23
3.2	Approches numériques	25
3.2.1	Problématique	25
3.2.2	Équation à plusieurs corps, Hamiltonien	26
3.2.3	Approximations fondamentales	28
3.2.3.1	Approximation de Born-Oppenheimer	28
3.2.3.2	Approximation de Hartree (électrons libres)	30
3.2.3.3	Approximation de Hartree-Fock (électrons libres)	31
3.2.4	Début de la DFT	33
3.2.4.1	Le modèle de Thomas-Fermi	33
3.2.5	Théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT	34
3.2.5.1	Théorèmes de Hohenberg-Kohn	35
3.2.5.2	Méthode de Kohn-Sham	37
3.2.5.3	Potentiel effectif de Kohn-Sham	40
3.2.6	Fonctionnelles d'échange et de corrélation	43
3.2.6.1	Fonctionnelles LDA, LSDA (Local (Spin) Density Approximation)	43
3.2.6.2	Fonctionnelles GGA (Generalized Gradient Approximation)	50
3.2.6.3	Au-delà de la GGA : les Fonctionnelles hybrides	53
3.2.6.4	La méthode DFT+U [111, 112]	54
4	Méthodes	63
4.1	Méthodes de la structure électronique	63
4.1.1	Les grands types de bases	64
4.1.1.1	Base localisée autour d'un site atomique	64
4.1.1.2	Base délocalisée	64
4.1.1.3	Base mixte	65
4.1.2	La méthode des ondes planes augmentés <i>APW</i>	65
4.1.3	Principe de la méthode <i>LAPW</i>	67
4.1.4	Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)	70
4.1.5	Le développement en orbitales locales	70
4.1.5.1	La méthode <i>LAPW</i> avec les orbitales locales (<i>LAPW+LO</i>)	71
4.1.5.2	La méthode <i>APW+lo</i>	71
4.1.5.3	La méthode mixte <i>LAPW/APW+lo</i>	72

4.1.5.4	<i>APW+lo</i> avec les orbitales locales (<i>APW+lo+LO</i>)	72
4.2	Code Wien2k	72
4.2.1	Initialisation	73
4.2.2	Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent	73
4.2.2.1	Influence du rayon des sphères atomiques	75
4.2.3	Calcul des propriétés	75
4.2.3.1	Densité d'états	76
5	Pnictures de Manganèse	77
5.1	Principaux Composés des pnictures de métaux de transition <i>3d</i>	77
5.2	Structure cristalline du Type NiAs et MnP	78
5.2.1	Structure type NiAs	78
5.2.2	Structure type MnP	80
5.3	Propriétés magnétiques des composés du type NiAs et MnP	83
5.3.1	Composés à phases d'ordre magnétique	83
5.3.2	Composés non magnétique	84
5.4	MnAs et composés apparentés	84
5.4.1	Transition magnétique du MnAs	84
5.4.2	Comportement anormal du $MnAs_{1-x}Sb_x$	88
5.4.3	Effet de la haute pression sur $MnAs_{1-x}Sb_x$	92
5.4.4	Froid magnétique : MnAs et composés apparentés	95
5.5	Structure de bandes électroniques et magnétisme des composés du type NiAs	99
5.5.1	Calcul des structures de bandes	99
5.5.2	Structures de bandes	100
5.5.2.1	Pnictures de manganèse : MnAs et MnSb	100
6	Résultats et discussions	109
6.1	Introduction	109
6.2	Méthodologie	109
6.3	Les cristaux purs : MnAs et MnSb	110
6.3.1	Introduction	110
6.3.2	Les propriétés structurales	112
6.3.3	Les propriétés magnétiques	115
6.3.4	Les propriétés électroniques	119
6.3.4.1	Structure de bandes	119
6.3.4.2	Densité d'états	125

6.3.4.3	Densité de charges	128
6.3.5	Effet de la pression sur la transition de phase des matériaux MnX	134
6.4	Les alliages $MnAs_{1-x}Sb_x$	135
6.4.1	Introduction	135
6.4.2	Les propriétés électroniques	138
6.4.2.1	Densité d'états	138
6.4.2.2	Densité de charges	140
6.4.3	Les propriétés magnétiques	145
6.4.4	Effet de pression et transition de phases du $MnAs_{1-x}Sb_x$	146
6.5	Conclusion	150
7	Conclusion Générale	153
7.1	Les composés MnX (X=As, Sb)	153
7.2	Les alliages ternaires $MnAs_{1-x}Sb_x$	154
	Bibliographie	157

Table des figures

2.1	Les réseaux de <i>Bravais</i>	8
2.2	Indices de Miller.	11
2.3	Structures Magnétiques	15
2.4	Double Échange	22
3.1	Procédure selfconsistent	42
3.2	Cellule unitaire polyatomique	44
3.3	Méthode LDA+U	60
4.1	Méthode APW	66
4.2	Organigramme de la méthode FP-LAPW	74
5.1	Structure type NiAs (B8₁) [142] - Le cercle noir représente le métal de transition (M) et le cercle blanc l'atome pnictogen(X), a et c les paramètres de la maille élémentaire.	79
5.2	Relation entre la structure type NiAs et type MnP projetée selon le plan c [142] - (a) La structure de type NiAs (Les lignes épaisses représentent la cellule unitaire. Voir aussi la figure 5.1.) (b) Distorsion dans le réseau orthorhombique et le déplacement des atomes M le long de l'axe <i>b</i> sont illustrés. Le déplacement est écrit comme <i>ub</i> utilisant un paramètre de déplacement <i>u</i> . (c) Le déplacement des atomes X dans la direction <i>b</i> . Le déplacement est noté <i>wb</i> (<i>w</i> : un paramètre de déplacement) dont l'origine est $\frac{1}{3}$ ou $\frac{1}{6}$ de l'axe <i>b</i> . A noter que les déplacements et la distorsion sont agrandies afin que l'illustration soit lisible.	80

5.3	Cellule unitaire de la structure de type MnP [142] - Les déplacements des atomes M et les atomes X dans la direction $c(A)$ sont donnés par xc et vc , respectivement. Le paramètre x est plus petit que v d'un ordre. Dans l'expression des paramètres de maille de la structure de type MnP, (A, B, C) est souvent utilisé en addition à (a, b, c) . Notez que les déplacements sont agrandis, et le déplacement des atomes X dans la direction b (w) n'est pas indiqué pour éviter toute confusion (voir Fig. 5.2).	81
5.4	Influence de la température sur la magnétisation spontanée σ_s et l'inverse de la susceptibilité χ^{-1} [142] - T_C est la température de Curie et T_t est la température de transition de la structure du type MnP à la structure du type NiAs.	85
5.5	Influence de la température sur les constantes du réseau hexagonal du MnAs - (a) Influence de la température sur les constantes de réseau du MnAs (a, b, c sont les paramètres de maille du réseau hexagonal et α est le coefficient de dilatation thermique). (b) Influence de la température sur les paramètres u, v et δ . χ_{max} signifie la température à laquelle la courbe $\chi^{-1} - T$ est minimale comme le montre la Fig. 5.4 (Inspiré de [149]).	86
5.6	Diagramme de phases - température-pression du MnAs (Inspiré de [151]).	88
5.7	Diagramme de phase de $MnAs_{1-x}Sb_x$ - La zone ombrée représente la structure du type MnP. Le composé cristallise dans la structure type NiAs dans la zone restante. Pour $x < 0.1$, une transition du premier ordre se produit à T_C (Inspiré de [142]).	89
5.8	Constantes de réseau du $MnAs_{1-x}Sb_x$ - À la température ambiante [152] de $MnAs_{1-x}Sb_x$	90
5.9	Influence de la température sur les paramètres de réseau du $MnAs_{0.7}Sb_{0.3}$ - Magnétostriction spontanée apparaît au-dessous de $227K$ ($= T_C$) [155].	90
5.10	T_C de $MnAs_{1-x}Sb_x$ calculée en utilisant J_a et J_c dont le changement de température a été évalué à partir des valeurs expérimentales des paramètres de réseau - Le minimum de T_C est dû à la variation anormale du paramètre c en fonction de la concentration x (Fig. 5.8 et aussi voir texte)[142].	92
5.11	Effet de la pression sur la courbe de magnétisation de $MnAs_{0.7}Sb_{0.3}$ - À la température $T = 4,2 K$ (Inspiré de [158]).	94

5.12	Courbes schématiques de l'entropie totale S_T en fonction de la température T - Pour le cas $H = 0$ et $H = H_c$.	96
5.13	Effet magnétocalorique - (a) Effet magnétocalorique ΔT de MnAs évalué indirectement à partir des variations de l'entropie totale S_T et l'aimantation en fonction de la température. (b) Diminution de l'entropie magnétique ΔS_M de $MnAs_{1-x}Sb_x$ mesurée par l'application d'un champ magnétique de 5 T (Inspiré de [36]).	98
5.14	Mécanisme de réfrigération par pression pour $MnAs_{1-x}Sb_x$ avec une faible concentration x en Sb - Figures schématiques pour élucider le mécanisme de réfrigération par pression pour $MnAs_{1-x}Sb_x$ avec une faible concentration x en Sb. Cette figure représente une transition du premier ordre à T_C (Inspiré de [142]).	99
5.15	(a) Structure cristalline de type NiAs et (b) la première zone de Brillouin [142] - Le petit cercle représente le métal de transition Mn et le grand cercle représente le pnictogène As ou Sb.	101
5.16	(a) Structures de bandes et (b) densité d'états du MnAs [142] - MnAs non magnétique calculé par la méthode APW.	101
5.17	Densité d'états du MnAs ferromagnétique calculée par la méthode APW [142] - Les lignes en pointillée et en points et tirets représentent les états $4p$-As et $3d$-Mn, respectivement.	103
5.18	Densité d'états du MnAs ferromagnétique- (a) la méthode FLAPW [142], (b) méthode LMTO-ASA [175], (c) la méthode APW+lo (notre calcul).	105
6.1	Structure cristalline des composés MnX (X=As, Sb)- (a) structure hexagonale type NiAs et zone de Brillouin de l'espace réciproque, (b) le composé MnAs et (c) le composé MnSb dans la structure hexagonale.	113
6.2	Structure cristalline des composés MnX (X=As, Sb)- (a) structure orthorhombique type MnP et les sens des déplacements de la distorsion de la structure NiAs vers MnP. (b) le composé MnAs et (c) le composé MnSb dans la structure orthorhombique.	114

6.3	Structure cristalline et transitions de phases du MnAs - La phase hexagonale ferromagnétique α -MnAs \rightarrow orthorhombique paramagnétique β -MnAs à la température $T = 313$ K par une transition du premier ordre suivie d'une deuxième transition du second ordre à la température $T = 398$ K [205–207].	115
6.4	Stabilité structurale - Variation de l'énergie d'équilibre en fonction du volume pour les deux composé MnAs et MnSb dans les deux structures hexagonale et orthorhombique en utilisant l'approche LSDA et LDA+U avec $U=3$ eV.	116
6.5	Variation des paramètres d'équilibre (a, b et c), b/a et c/a de la maille élémentaire en fonction du potentiel effectif de Hubbard U_{eff} pour les deux composé MnAs et MnSb dans les deux structures hexagonale et orthorhombique - Les carrés noirs, étoiles noires et les triangles noirs indiquent les valeurs de a, b et c, respectivement ; les cercles bleus et les carrés bleus représentent c/a et b/a respectivement. Les lignes noires pointillées représentent les données expérimentales des paramètres de maille a_{exp} , b_{exp} et c_{exp} et les lignes bleues pointillées représentent les valeurs des données expérimentales $(\frac{b}{a})_{exp}$ et $(\frac{c}{a})_{exp}$	117
6.6	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire de la structure hexagonale pour les différentes configurations magnétiques dans l'approximation LDA+U avec $U=3$ eV - Les figures (a) et (c) représentent la stabilité magnétique des composés MnAs et MnSb successivement. Les figures (b) et (d) représentent les configurations magnétiques, notées FM pour ferromagnétique, AFM pour anti-ferromagnétique et NM pour non magnétique, des deux matériaux MnAs et MnSb successivement.	118
6.7	Variation de l'énergie d'équilibre en fonction du potentiel effectif U_{eff} de Hubbard pour les deux composé MnAs (a) et MnSb (c) dans la structure du type MnP, avec l'approximation LDA+3 eV - Les carrés rouges, verts, bleus et cyans représentent l'état ferromagnétique (FM), antiferromagnétique AFM-I, AFM-II et AFM-III des composés MnAs (b) et MnSb (d) respectivement. Les boules vertes et bleues représentent le pnictogène (As ou Sb) et le métal de transition (Mn) respectivement.	120

6.8	Structure de bandes de la phase hexagonale - Structure de bandes dans les deux directions de spins (spin haut et spin bas) des composés MnAs et MnSb calculée en utilisant l'approche LSDA+3 eV.	123
6.9	Structure de bandes de la phase orthorhombique - Structure de bandes dans les deux directions de spins (spin haut et spin bas) des composés MnAs et MnSb calculée en utilisant l'approche LSDA+3 eV.	124
6.10	Densité d'états totale et partielle pour les composées binaires MnAs et MnSb - Cette densité est calculée dans la phase hexagonale en utilisant l'approche LSDA+U avec U=3 eV. Les flèches orientées vers le haut et le bas indiquent successivement le sens haut et bas du spin (spin haut et spin bas).	126
6.11	Densité d'états totale et partielle pour les composées binaires MnAs et MnSb - Cette densité est calculée dans la phase orthorhombique en utilisant l'approche LSDA+U avec U=3 eV. Les flèches orientées vers le haut et le bas indiquent successivement le sens haut et bas du spin (spin haut et spin bas).	127
6.12	Densités de charges - Tracés des contours des densités de charges de valence des composés MnAs et MnSb dans la structure Hexagonale en utilisant l'approche LDA+U avec U=3 eV.	130
6.13	Densités de charges - Tracés des contours des densités de charges de valence des composés MnAs et MnSb dans la structure orthorhombique en utilisant l'approche LDA+U avec U=3 eV.	131
6.14	Densités de spins - Tracés des contours des densités de spins des composés MnAs et MnSb dans les deux structures : hexagonale (a)+(b) et orthorhombique (c)+(d) en utilisant l'approche LDA+U avec U=3 eV.	132
6.15	Moment magnétique de spin de l'atome Mn en fonction du potentiel interaction de coulomb U_{eff} - Les moments magnétiques de spin sont déterminés en utilisant l'approche LSDA+U avec U_{eff} variant de 0 à 8 eV dans les phases NiAs et MnP pour les composés MnAs et MnSb.	133
6.16	Moment magnétique de spin de l'atome Mn en fonction de la pression - Le moment magnétique de spin de l'atome Mn est déterminé sous pression pour les composés MnX dans les deux structures NiAs et MnP en utilisant l'approche LSDA+3 eV.	133

- 6.17 **Enthalpies de formation des matériaux MnX (X=As, Sb)** - Les transitions des phases structurales et magnétiques sont déterminées par le calcul de l'énergie libre de *Gibbs* à $T = 0$ K entre la phase (FM) de type NiAs et les phases (NM, FM, AFM-I, AFM-II et AFM-III) de type MnP pour les matériaux MnX (X=As, Sb). 136
- 6.18 **Densités d'états totales du $MnAs_{1-x}Sb_x$** - Les densités d'états sont calculées avec la méthode LDA+U (U=3 eV) pour la structure hexagonale (a) et orthorhombique (b). Les densités d'états totales sont représentées pour différentes fractions de la concentration en Sb ($x=0.00, 0.25, 0.50, 0.75,$ et 1.00) et dans les deux cas d'orientation de spin : spin-haut et spin-bas. 139
- 6.19 **Densités d'états totales et partielles du $MnAs_{1-x}Sb_x$ dans la phase NiAs** - Les densités d'états sont calculées avec l'approche LDA+U (U=3 eV) pour la structure hexagonale. Les densités d'états partielles et totales sont représentées pour différentes fractions de la concentration en Sb ($x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75,$ et 1.00). 141
- 6.20 **Densités d'états totales et partielles du $MnAs_{1-x}Sb_x$ dans la phase MnP** - Les densités d'états sont calculées avec l'approche LDA+U (U=3 eV) pour la structure orthorhombique. Les densités d'états partielles et totales sont représentées pour différentes fractions de la concentration en Sb ($x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75,$ et 1.00). 142
- 6.21 **Densités de charges des alliages $MnAs_{1-x}Sb_x$ dans la phase hexagonale** - Les tracés des contours de la distribution des densités de charges de valence sont calculées avec la méthode LDA+U (U=3 eV) dans la phase NiAs pour différentes concentrations en Sb ($x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75,$ et 1.00) et dans les deux cas d'orientation de spin : spin-haut et spin-bas. 143
- 6.22 **Densités de charges des alliages $MnAs_{1-x}Sb_x$ dans la phase orthorhombique** - Les tracés des contours de la distribution des densités de charges de valence sont calculées avec la méthode LDA+U (U=3 eV) dans la phase MnP pour différentes concentrations en Sb ($x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75,$ et 1.00) et dans les deux cas d'orientation de spin : spin-haut et spin-bas. 144

6.23	Moment magnétique moyen de spin des atomes Mn - Les moments magnétiques de spin sont calculés avec l'approche LDA+U (U=3 eV) de la structure hexagonale et orthorhombique pour différentes fractions de la concentration x en Sb ($x=0.000, 0.125, 0.250, 0.375, 0.500, 0.625, 0.750, 0.875$ et 1.000).	145
6.24	Comportement du moment magnétique de spin de l'atome Mn dans l'alliage $MnAs_{1-x}Sb_x$ de structure NiAs - Le moment magnétique de spin de l'atome Mn, la distance inter-atomique et les moments magnétiques des atomes qui l'entourent (As et Sb) dans différents octaèdres, présents pour la même concentration, sont donnés pour chaque concentration en Sb ($x=0.000, 0.250, 0.500, 0.750$, et 1.000) dans la structure hexagonale.	147
6.25	Le comportement du moment magnétique de spin de l'atome Mn dans l'alliage $MnAs_{1-x}Sb_x$ de structure MnP - Le moment magnétique de spin de l'atome Mn, la distance inter-atomique et les moments magnétiques des atomes qui l'entourent (As et Sb) dans différents octaèdres, présents pour la même concentration, sont donnés pour chaque concentration en Sb ($x=0.000, 0.250, 0.500, 0.750$, et 1.000) dans la structure orthorhombique.	148
6.26	Enthalpies de formation des alliages $MnAs_{1-x}Sb_x$ - Les transitions des phases structurales sont déterminées par le calcul de l'enthalpie de formation des alliages $MnAs_{1-x}Sb_x$ dans les deux structures ferromagnétiques NiAs et MnP pour les concentrations $x=0.000, 0.250, 0.500, 0.750$, et 1.000	151

Liste des tableaux

3.1	Valeurs des paramètres de <i>Von Barth-Hedin</i>	50
3.2	Hiérarchie des principales catégories des fonctionnelles d'échange-corrélation.	54
5.1	Composés des métaux de transition <i>3d</i> et pnictogènes (<i>Les composés écrits en gras cristallisent dans la structure du type NiAs, MnP ou Cu₂Sb</i>) [142].	78
5.2	Constantes de réseau <i>a</i> et <i>c</i> (à température ambiante) du <i>MX</i> [145] et le rayon de l'atome X, noter que MnP possède une structure orthorhombique type MnP (<i>a et c sont les constantes de réseau correspondantes à celles de la structure hexagonale type NiAs</i>).	79
5.3	Paramètres cristallographiques du MnP et CrAs dans la structure du type MnP (température ambiante) [145].	82
5.4	Positions des atomes dans la structure du type MnP exprimées en coordonnées dans la base d'axes A, B et C.	82
5.5	Composés du type <i>NiAs, MnP et Cu₂Sb</i> présentant un ordre magnétique. La forme des symboles indique une structure cristalline à la température ambiante : \diamond : Structure NiAs , \triangle : Structure MnP , \square : Structure Cu₂Sb . Les composés qui présentent un ordre magnétique sont indiqués par un symbole gras (plein)(Ref. [142]).	83
5.6	Propriétés magnétiques des <i>MnX</i> [145]. T_C est la température de <i>Curie</i> , 1st signifie transition du premier ordre et M_A moment magnétique par atome.	83
5.7	Structure en double hélice. <i>b</i> est la longueur de l'axe <i>b</i> . Les données sont déterminées à 4 K (12 K pour FeAs) (voir [145]).	84
5.8	Taux de contribution des orbitales <i>d</i> pour la charge et le moment magnétique, qui sont intégrés jusqu'au niveau de <i>Fermi</i> du MnAs [175].	104

6.1	Les positions <i>Wyckoff</i> des atomes Mn, As et Sb et les détails de calcul des composés MnAs et MnSb dans les deux structures hexagonale (type NiAs) et orthorhombique (type MnP).	111
6.2	Les valeurs des paramètres d'équilibre du réseau, les modules de compressibilités, les distances inter-atomiques, les énergies d'équilibres et les moments magnétiques des composés MnAs et MnSb dans la structure hexagonale calculées avec l'approche LSDA+3eV en comparaison avec les données expérimentales et d'autres travaux théoriques.	121
6.3	Les valeurs des paramètres d'équilibre du réseau, les paramètres internes, les modules de compressibilités, les distances inter-atomiques, les énergies d'équilibres et les moments magnétiques du composé MnAs dans la structure Orthorhombique calculées avec l'approche LSDA+3eV et comparées avec les données expérimentales et d'autres travaux théoriques.	122
6.4	Les valeurs des paramètres d'équilibre du réseau, les paramètres internes, les modules de compressibilités, les distances inter-atomiques, les énergies d'équilibres et les moments magnétiques du composé MnSb dans la structure Orthorhombique calculées avec l'approche LSDA+3eV.	125
6.5	Les positions <i>Wyckoff</i> des atomes Mn, As et Sb et les détails de calcul des composés $MnAs_{1-x}Sb_x$ dans les deux structures : hexagonale (type NiAs) et orthorhombique (type MnP).	138

Chapitre 1

Introduction générale

Actuellement le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'avancement des matériaux. La conception des matériaux par ordinateur est devenue le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux. Ceci reflète les développements récents dans la théorie de la structure électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été conçus.

Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum. La connaissance de toutes les propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale d'équilibre.

Les méthodes mises en œuvre pour la réalisation de ce type de calculs théoriques de la structure électronique des matériaux solides sont, en général, réparties en trois (03) grandes catégories :

- i. Une première catégorie constituée par les méthodes de premier-principe dite *ab initio* (*LMTO* et *LAPW*)¹ développées par *Andersen* (1975) [1, 2] et celle du pseudopotentiel (*PP*)² de *Phillips-Kleinman* (1959) [3–6]; des méthodes démarrant du zéro et ne nécessitant aucun usage de paramètres ajustables à partir des données expérimentales (largeur de bande, moment magnétique...).

1. *LMTO* : *Linear Muffin-tin Orbitals method*, *LAPW* : *Linear Augmented Plane Waves method*.

2. *PP* : *Pseudopotential methods*.

- ii. La catégorie des méthodes empiriques recourant à des paramètres d'ajustement pour l'adaptation de leurs résultats avec ceux de l'expérimental. La méthode des liaisons-fortes (*ETB*³) [7–9], mettant en œuvre des orbitales construites sur la base de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (*LCAO*⁴) est l'une des méthodes empiriques les plus usuelles pour le traitement du magnétisme des systèmes métalliques à base d'éléments de métaux de transition [10, 11].
- iii. La catégorie des méthodes semi-empiriques englobant les méthodes (*APW* et *KKR*)⁵ développées respectivement par *Slater* (1937) [12] et *Korringa-Kohn-Rostoker* (1954) [13, 14].

Il existe deux grandes familles des méthodes *ab initio*, la première est issue de la chimie quantique et correspond aux méthodes dites *Hartree-Fock* et post *Hartree-Fock* qui cherchent à préserver l'hamiltonien exact et à trouver un moyen d'approcher la fonction d'onde. Tandis que la seconde famille, qui est issue de la physique du solide, correspond à la théorie de la fonctionnelle⁶ de la densité (*DFT*) et cherche à approximer l'hamiltonien en préservant la densité électronique exacte. Ces deux approches ont toutes les deux des avantages et des inconvénients et des domaines d'applications qui peuvent être différents. Le choix d'une méthode plutôt qu'une autre est guidé soit par le type du système étudié soit par les propriétés que l'on cherche à décrire. Comme nous nous intéressons aux propriétés de l'état fondamental, nous utiliserons dans ce travail l'une des méthodes *DFT* qui est plus facile à mettre en œuvre car leur formalisme est particulièrement bien adapté aux méthodes numériques.

Les calculs *ab-initio* initiés dans le contexte du présent travail sont basés essentiellement sur l'utilisation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*FP-LAPW*). Cette dernière constitue actuellement l'une des méthodes de premier principe les plus précises et les plus rapides pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*). Il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique.

3. *ETB* : *Empirical Tight-Binding method*.

4. *LCAO* : *Linear Combination of atomic Orbitals*

5. *APW* : *Augmented Plane Waves method*, *KKR* : *Korringa-Kohn-Rostoker method*

6. une fonctionnelle est une fonction de fonction c'est-à-dire une fonction dont la variable est elle-même une fonction.

Les progrès réalisés dans différents domaines de recherche dans les dernières années ont rendu les monopnictures de manganèse ferromagnétiques MnX (X=As, Sb) comme les premiers candidats les applications électroniques. Ces pnictures de manganèse MnX présentent donc une classe de matériaux ferromagnétiques très attrayants pour plusieurs raisons. Ils ont généralement une bonne compatibilité chimique et épitaxiale avec les semi-conducteurs III-V, et à quelques exceptions près, ils forment des interfaces stables et non réactifs [15–17].

Leurs matériaux constitutifs peuvent être épurés en semi-conducteurs III-V réguliers par l'épitanaxie par jets moléculaires (MBE), et des structures multicouches de matériaux ferromagnétiques et semi-conducteurs peuvent ainsi se faire croître [16]. De ce fait, ils attirent beaucoup d'attention pour les applications spintroniques [18–20]. Les propriétés magéto-optiques de ces métaux leur confèrent un potentiel d'application dans la technologie de l'enregistrement magnéto-optique et une haute capacité de stockage de données [21]. Leurs températures de Curie sont au-dessus ou aux alentours de la température ambiante ($T_C = 318K$ pour MnAs et $T_C = 587K$ pour MnSb).

Les progrès actuels dans les nouveaux matériaux et surtout dans les pnictures de métaux de transition *3d* et leurs alliages sont très prometteurs pour leur application dans la nouvelle technologie de la réfrigération magnétique du proche futur [22–24].

Les études sur le MnAs ont commencé il y a plus d'un siècle [25]. Depuis, l'évolution des propriétés de ce matériau en fonction de la température, de la pression ou du champ magnétique ont déjà fait le sujet de nombreuses études. Parmi ces travaux, un grand nombre porte sur la séquence de transitions de phase magnéto-structurales du MnAs entre 260 K et 400 K. *Tanaka* et al. ont réalisé en 1994 la première couche mince de MnAs par épitanaxie par jets moléculaires (MBE de l'anglais molecular beam epitaxy) [26]. Cela a constitué le premier pas vers l'intégration du MnAs dans des structures hybrides, permettant de ce fait son incorporation dans des hétérostructures fonctionnelles pour l'électronique moderne. Il s'avère que, de part son caractère magnétostrictif [27], le comportement des propriétés du MnAs épitanaxié avec la température est différent de celui du MnAs massif. En effet, les contraintes épitanaxiales engendrent une coexistence de phase, inexistante sur le MnAs massif, sur une large gamme de températures autour de la température ambiante. La compréhension de cette coexistence de phase ainsi que des questions d'ordre pragmatique sur le moyen d'utiliser les propriétés magnétiques (électronique de spin) et/ou magnéto-structurales, contrôle de la topographie à travers le contrôle de la transition de phase [28, 29] de ces couches minces au profit de l'électronique moderne sont des sujets d'actualité. *Mosca* et al. ont montré que l'on peut contrôler l'effet

magnéto-calorique du MnAs par les contraintes épitaxiales [28]. On pourrait imaginer d'utiliser le pouvoir réfrigérant de matériaux exhibant un fort effet magnéto-calorique, tel que le MnAs et ses alliages $MnAs_{1-x}Sb_x$, pour le refroidissement de composant micro-électronique. Il a aussi été démontré qu'il est possible de retourner l'aimantation d'une couche de fer déposée sur une couche de MnAs par une variation de température [30].

Plus récemment, le MnAs a pu être élaboré sous différentes formes, notamment sous forme de clusters enfouis dans une matrice de GaAs. Des clusters ayant une structure hexagonale ont déjà été utilisés comme électrode inférieure pour l'élaboration de jonctions tunnel magnétiques. Des résultats plus impressionnants ont été obtenus à partir de clusters supposés zinc-blende (ZB) où des effets de magnétorésistance de 10⁵% ont été obtenus [31]. De plus, selon des calculs *ab initio*, ces clusters seraient demi-métalliques, c'est-à-dire qu'ils auraient une polarisation de spin de 100 % au niveau de Fermi.

Les antimoniures des métaux de transition de la première rangée du tableau périodique MSb (M=Mn, Cr, Fe, Co) qui ont tous la structure NiAs, présentent une large variété de propriétés magnétiques. Alors que MnSb est le seul composé ferromagnétique, CrSb, FeSb et CoSb sont anti-ferromagnétiques [32]. MnSb est d'un intérêt particulier en tant que matériau magnétique en raison de sa très forte anisotropie magnétique uniaxiale ; l'aimantation spontanée change son orientation en fonction de la température [33, 34]. Les composants multiples comprenant MnSb et d'autres composants avec des propriétés physiques différentes constituent un composite fonctionnel qui est devenu d'une grande importance pour les études théoriques ainsi que pour les applications industrielles.

Les alliages des métaux de transition représentent une classe importante des matériaux où les propriétés mécaniques, électroniques, électriques et magnétiques peuvent être contrôlées et réglées à partir de la composition de l'alliage. L'alliage ternaire $MnAs_{1-x}Sb_x$ fait partie de ces alliages de métaux de transition en contenant l'élément de transition Mn. Les études effectuées sur ces alliages sont insignifiantes et restent limitées dans leur majorité à quelques travaux expérimentaux.

Wada et al. ont déterminé l'effet magnéto-calorique géant (EMCG) et la transition des phases magnétiques de $MnAs_{1-x}Sb_x$ dans la structure hexagonale [22–24], ce qui rend de ce matériau une plateforme idéale pour la réalisation commerciale en réfrigération magnétique. Dans ce contexte, plusieurs études expérimentales ont été réalisées [23, 24, 35–39]. Excepté l'étude de A. V. Golovchan et I. F. Gribanov [40] qui ont étudié l'alliage

$MnAs_{1-x}Sb_x$ dans la structure hexagonale, la plupart des objectifs des autres travaux se sont limités à la synthèse et l'analyse de l'effet magnétocalorique géant. L'absence dans la littérature d'études ab initio des structures électroniques et magnétiques de ces alliages nous a conduit à les étudier dans les phases hexagonales et orthorhombiques.

De ce fait, il nous a paru intéressant d'étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des pnictures de manganèse MnX ($X=As, Sb$) et leurs alliages ternaires $Mn-As-Sb$ par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total ($FP-LAPW$) dans le formalisme de l'approximation de la densité locale de spin ($LSDA$) plus une correction en termes d'interaction intra-site U de *Hubbard* [41] apportée à cette approximation et donnant lieu à la version $LDA+U$ [42]. Cette méthode est implémentée dans le code Wien2k [43, 44].

Nos matériaux sont étudiés dans la structure à pression ambiante de type $NiAs$ (Hexagonale) d'une part, et dans la structure à haute pression de type MnP (Orthorhombique) d'autre part, afin d'examiner l'effet de la pression sur les propriétés structurales et magnétiques de ces composés MnX et les alliages ternaires $MnAs_{1-x}Sb_x$.

Afin d'effectuer cette étude, le travail présenté dans cette thèse sera divisé en six parties.

Dans la deuxième partie quelques définitions et notations de la cristallographie sont décrites. Le but est de présenter les modèles utilisés pour l'étude de la majeure partie des matériaux étudiés au cours de cette thèse.

Dans la troisième et quatrième partie, nous exposerons les détails des différentes méthodes de calcul de la structure électronique que nous avons utilisées. Nous y examinerons les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) à la base des calculs ab initio, et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total ($FP-LAPW$) calibrée sur les calculs DFT.

La cinquième partie est consacrée au pnictures de manganèse MnX ($X=As, Sb$) et leurs alliages $Mn-As-Sb$. Les principales propriétés physiques expérimentales sont décrites.

Nous présenterons au sixième partie les principaux résultats issus des calculs de la structure électronique des systèmes étudiés MnX ($X=As, Sb$) et leurs alliages ternaires $Mn-As-Sb$. Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de ces matériaux seront exposées.

Finalement, notre travail sera achevé par une conclusion générale résumant nos résultats les plus saillants.

Chapitre 2

Généralités

2.1 Solides cristallins

Dans la première partie de ce chapitre, quelques définitions et notations de cristallographie sont décrites. Le but ici est de présenter les modèles utilisés pour l'étude de la majeure partie des matériaux étudiés au cours de cette thèse. Il est à noter que cette discussion se limite aux solides cristallins.¹

2.1.1 Réseaux cristallins

Un réseau cristallin est un concept mathématique, qui peut être décrit comme un motif infini de points, dont chacun possède le même milieu à la même orientation. En trois dimensions, si un point quelconque de maille est choisie pour être à l'origine, la position de tout autre point du réseau peut être défini par le vecteur \vec{T} de telle sorte que :

$$\vec{T} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c} \quad (2.1)$$

où \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} sont les vecteurs souvent appelés vecteurs de base, qui forment un parallélépipède qui définit la cellule élémentaire du réseau. Ces vecteurs décrivent la longueur de chaque côté de la cellule élémentaire (a_0 , b_0 et c_0) et, associés aux angles entre eux, sont collectivement connus par les paramètres de la cellule élémentaire. Ces angles sont appelés α , β et γ , où α lie entre les vecteurs \vec{b} et \vec{c} , β entre \vec{a} et \vec{c} et γ lie entre \vec{a} et \vec{b} . La cellule élémentaire n'est pas une entité unique, elle est choisi commodément pour établir

1. *Les notions et les définitions données dans ce chapitre sont inspirés de la Thèse de Mark Robert Michel, "Electronic Structure Study of Copper-containing Perovskites", University College London (2010)*

la symétrie sous-jacente d'un cristal. Dans l'équation 2.1, m , n et p sont des nombres rationnels.

Il existe 14 réseaux possibles (en trois dimensions), qui sont connus sous le nom de *réseaux de Bravais* (ou parfois réseaux directs). Ceux-ci ont été illustrés sur la figure 2.1. Il existe 7 classes différentes de a , b , c , α , β et γ qui sont nécessaires pour définir l'ensemble des réseaux de *Bravais*. Celles-ci sont illustrées dans la figure 2.1.

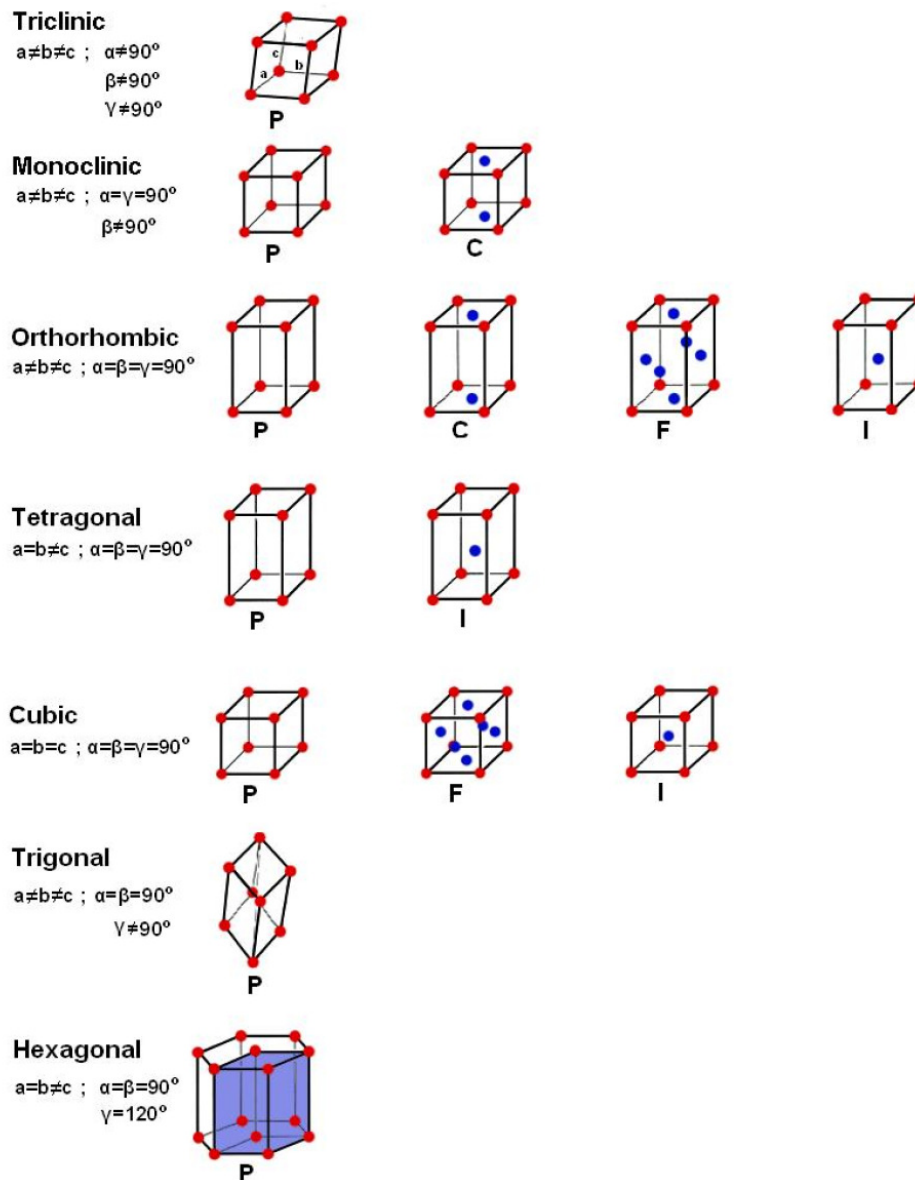


FIGURE 2.1 – Les réseaux de *Bravais* - Les directions a , b et c sont telles qu'indiquées dans le cas Triclinique. Image prise de la Ref. [45].

Les réseaux de *Bravais* sont, en outre, désignés par le nombre de points de réseau contenus dans une cellule élémentaire. Le réseau le plus simple est connu sous le nom de réseau primitif, et est désigné par P sur la figure 2.1. C'est le plus petit type de cellules élémentaires et la seule cellule qui ne contient qu'un seul point de réseau. Une cellule élémentaire qui contient des points de réseau dans le coin et au centre de la cellule (2 points de réseau) est connue par la cellule élémentaire centrée et est marquée I. Une cellule élémentaire contenant des points de réseau au centre de chacune de ses faces (4 points de réseau) est appelé une cellule face centrée et est désignée par F. Il existe également des cellules élémentaires qui contiennent un point du réseau sur l'un des centres des faces qui est appelé face centrée-A si les faces ont coupé les axes a, face centrée-B si les faces ont coupé les axes b et face centrée-C si les les faces coupent les axes c.

2.1.2 Structures cristallines

Les réseaux de *Bravais* permettent à n'importe quelle structure cristalline d'être construite en plaçant un ou plusieurs atomes sur chaque point du réseau. Le ou les atomes qui sont placés sur chaque point du réseau sont généralement appelés la base ou le motif. C'est le plus petit fragment de la structure cristalline qui, lorsque répété, peut créer toute la structure. Le motif, par exemple, peut être un atome ou une molécule. Par conséquent, une structure cristalline est formée à la fois d'un réseau et une base. Il est important de souligner ici la différence entre le réseau cristallin et de la structure cristalline. Un réseau cristallin est tout simplement un réseau de points dans l'espace formé par une répétition d'unités, un concept purement mathématique. La structure cristalline est formée en plaçant une base sur chaque point du réseau cristallin. Un arrangement et une orientation identiques de la base sont retrouvés à chaque point du réseau. Par conséquent, le cristal est formé en répétant la base dans l'espace en fonction d'un réseau de *Bravais* donné [46]. Les axes utilisés pour décrire la structure cristalline sont les mêmes que ceux décrits jusqu'ici. La position d'un atome à l'intérieur de la cellule élémentaire peut être décrite par des coordonnées fractionnaires. Celles-ci fournissent une position qui est une fraction (dans chaque direction) des longueurs de la cellule élémentaire, a_0 , b_0 et c_0 . Ainsi, par exemple, si nous avons un atome d'oxygène en position $(1/2, 1/2, 1/2)$ il est situé à mi-distance le long de l'axe a , à mi-distance le long de l'axe b et à mi-distance le long de l'axe c , c'est à dire qu'il se trouve dans le centre de la cellule élémentaire [47]. Jusqu'à présent, nous avons vu comment une cellule élémentaire peut être construite à partir de l'un des 14 différents réseaux de *Bravais* en ajoutant un atome ou un ensemble

d'atomes à chaque point de réseau, connu sous le nom de base. Une structure cristalline entière peut alors être construite en répétant cette cellule élémentaire dans les trois dimensions. Par conséquent, on peut construire un système cristallin en définissant le type de la cellule élémentaire (par exemple tétragonale), les paramètres de la cellule (a_0 , b_0 , c_0 , α , β et γ) et les positions fractionnelles de tous les atomes de la cellule.

Nous allons maintenant voir qu'il existe plusieurs opérations de symétrie qui conduisent à l'existence d'un nombre fini de classes connues comme points et groupes d'espace.

2.1.3 Symétrie, Groupes de points et Groupes d'espace

Un solide, en tant que structure cristalline, peut être classé en fonction de la collection d'éléments de symétrie que l'on peut attribuer à la forme donnée. Sa symétrie interne peut être décrite par la combinaison des axes de rotation et les plans miroirs. Il s'agit d'une collection de ces opérations de symétrie, appliquées à un point dans l'espace (en laissant un point fixe), ce qui donne le nom de groupe de points. Les différents éléments de symétrie possibles à prendre en considération sont le centre d'inversion, le plan de réflexion, l'axe de rotation et l'axe de rotation-inversion. Il est à noter que la translation ne joue aucun rôle ici puisqu'elle ne laisse aucun point fixe. La combinaison de ces éléments de symétrie conduit à 32 groupes de points cristallographiques possibles .

Comme mentionné ci-dessus, on peut placer une base d'atomes ou de molécules sur les points d'un réseau de *Bravais*. Il s'ensuit que l'ajout de ces combinaisons introduit de plus en plus d'opérations possibles de symétrie. Le nombre de réseaux de *Bravais* possibles, avec les différents groupes de points, donnent un total de 230 groupes d'espace différents. C'est-à-dire qu'en considérant les combinaisons des 32 groupes de points, les axes de rotation (rotation et translation simultanées), plans de glissement (combinaison d'une réflexion et d'une translation dans un plan) et les différents réseaux de *Bravais*, nous arrivons à 230 groupes d'espace . Nous pouvons alors attribuer un cristal réel particulier à l'un de ces groupes d'espace. Chaque groupe est représenté par une combinaison de chiffres, lettres et symboles qui sont choisis pour représenter les éléments de symétrie de la structure [48].

Le groupe spatial fournit beaucoup d'informations sur un système incluant le type de la maille et la totalité ou une partie des coordonnées fractionnaires des atomes dans la cellule. Pour construire entièrement la structure cristalline, il faut en plus connaître le type d'atomes à l'intérieur de la cellule, les paramètres de cellules élémentaires et les coordonnées fractionnaires des atomes qui ne sont pas fixées par la symétrie du groupe d'espace.

2.1.4 Indices de Miller

Les facettes et les plans internes à travers un réseau cristallin ou une structure peuvent être décrits par les indices de *Miller*. Si la cellule élémentaire du cristal est définie par les vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} , alors tout plan cristallin qui intercepte les axes proportionnels à \vec{a}/h , \vec{b}/k et \vec{c}/l respectivement est désigné par ses indices de *Miller* (hkl). Ces indices décrivent non seulement un plan, mais tous les plans parallèles. Les valeurs de h, k et l sont des multiples des paramètres de réseau de la cellule élémentaire, a_0 , b_0 et c_0 . Par conséquent, l'ensemble de plans qui sont parallèles à un axe de la cellule élémentaire donne à l'indice concerné h, k ou l la valeur zéro. Quelques exemples de ces indices de *Miller* sont les plans 001, 110 et 111 qui sont illustrés dans la Figure 2.2. Les indices (001) représentent l'ensemble des plans qui sont parallèles aux axes a et b et coupent la cellule élémentaire à la position $1c$. Les plans coupants les axes a et b aux positions $1a$ et $1b$ sont les plans 110 et les plans qui coupent les axes a, b et c aux positions $1a$, $1b$ et $1c$ sont appelés les plans 111. Les indices de multiples plus élevés des axes existent, par exemple, les plans 122 vont couper les axes de maille à $1a$, $1/2b$ et $1/2c$.

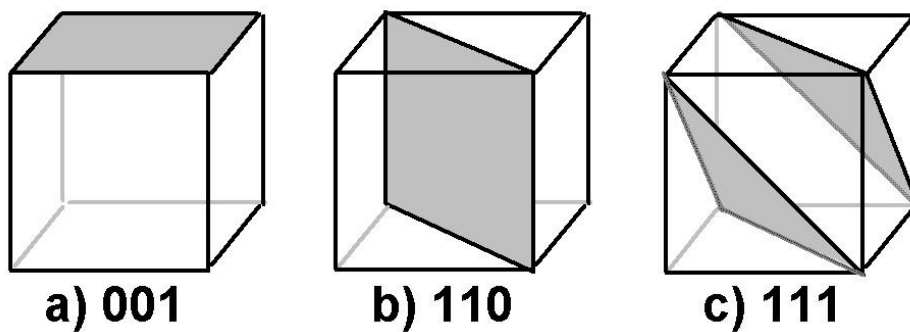


FIGURE 2.2 – **Indices de Miller.** - Exemples de certains indices de *Miller* des plans réticulaires a) 001, b) 110 et c) 111.

2.1.5 Réseau réciproque et l'espace réciproque

Pour chaque réseau de *Bravais*, un réseau réciproque correspondant peut être obtenu et qui possède la même symétrie. Lorsque le réseau de *Bravais* peut être décrit comme existant dans l'espace réel, le réseau réciproque existe dans l'espace réciproque. Cette idée a été créée dans le but de simplifier le processus de description des propriétés physiques de nombreux systèmes.

Pour déduire le réseau réciproque, nous définissons de nouveaux vecteurs de réseau \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* dont les directions sont perpendiculaires aux faces d'extrémité de la maille élémentaire du réseau de *Bravais*. Les longueurs de ces nouveaux vecteurs de réseau sont l'inverse de la distance perpendiculaire à partir de l'origine du réseau aux faces d'extrémité de la cellule élémentaire du réseau de *Bravais*. Les points du réseau réciproque sont associés à un ensemble de plans décrits par les indices de *Miller* (hkl). La position du point (hkl) dans le réseau réciproque est lié à l'orientation de ces plans et à la distance entre eux, d_{hkl} . En effet, les longueurs des vecteurs de l'espace réciproque peuvent être écrites comme suite :

$$a^* = \frac{1}{d_{100}}, \quad b^* = \frac{1}{d_{010}}, \quad c^* = \frac{1}{d_{001}}, \quad (2.2)$$

Par exemple, les réseaux cubiques, tétragonaux et orthorhombiques sont équivalents au :

$$a^* = \frac{1}{a_0}, \quad b^* = \frac{1}{b_0}, \quad c^* = \frac{1}{c_0}, \quad (2.3)$$

Pour les cristaux possédants des différentes symétries, la relation entre le réseau de *Bravais* et le réseau réciproque est plus complexe ; ce détail n'est pas pertinent pour cette thèse. Le point important à noter est que l'utilisation de l'espace réciproque permet aux propriétés physiques de nombreux systèmes d'être plus faciles à décrire.

Tout comme le réseau de *Bravais* possédant une cellule primitive, il existe aussi une cellule primitive du réseau réciproque. C'est ce qu'on appelle la première zone de *Brillouin*.

2.1.6 K-Points et la zone de *Brillouin*

Afin de comprendre les concepts des chapitres qui suivront, il est commode d'introduire la notion de k-points. Il y a un nombre infini de k-points dans la zone de *Brillouin*. Des calculs de la structure électronique effectués sur des solides cristallins nécessitent l'évaluation des intégrales sur la zone de *Brillouin*, qui ne peuvent être réalisées analytiquement. Ce problème est résolu par le fait que les k-points qui sont suffisamment proches les uns des autres contiennent des informations similaires ; on peut donc remplacer l'intégration par une sommation sur un nombre fini de k-points. Le nombre de points nécessaires pour obtenir des propriétés qui convergent dépendent de la taille et de la nature du système. Par exemple, les systèmes métalliques ont tendance à nécessiter plus de k-points (pour saisir la forme de la surface de Fermi convenablement) qu'un isolateur de large bande interdite. Une méthode commune pour choisir le nombre de k-points était celle développée par *Monkhorst et pack* [49], qui est particulièrement bien adaptée pour les

systemes métalliques, mais elle est appliquée de manière plus générale à tous les solides cristallins.

2.1.7 Modélisation des solides et calculs en volume

Nous avons vu comment un solide cristallin peut être produit en appliquant des opérations de translation et de point de symétrie à un nombre fini d'atomes décrivant sa maille élémentaire. Au cours de cette thèse, nous nous intéressons à l'étude des matériaux en volume. On va maintenant discuter de la façon dont cela peut être fait dans la pratique en utilisant le concept des conditions limites périodiques PBC (Periodic Boundary Conditions). Pour la majorité de cette thèse, les calculs seront effectués sur les propriétés des matériaux en volume ; une description explicite de chaque atome d'un solide typique impliquerait des calculs sur une grande quantité d'atomes, de l'ordre du nombre d'*Avogadro* ($\sim 6 \times 10^{23}$). Les calculs à cette échelle ne sont faciles à effectuer. On a également le problème des effets de la surface. A moins que la taille choisie pour le volume est suffisamment grande (trop grande pour simuler), le rapport entre le nombre d'atomes en surface et le nombre total d'atomes serait suffisamment grand pour provoquer des effets de surface, et avoir ainsi des effets plus importants que ce qu'ils le devraient. Ces problèmes sont résolus par l'application des conditions limites périodiques (PBC), qui permettent aux solides cristallins d'être caractérisés d'une manière plus pratique. De cette manière, une cellule élémentaire est choisie notamment pour contenir le nombre minimal d'atomes représentant toute la symétrie du système. Ceci est utilisé avec les vecteurs de réseau indiquants la taille de la cellule élémentaire et la direction de la réplication pour reproduire une structure cristalline infinie. Cette cellule est capable d'interagir avec un réseau infini de cellules d'images identiques qui l'entourent dans chaque direction cartésienne. Tout mouvement ou action d'un atome dans la cellule principale est répliqué précisément par les atomes équivalents dans les cellules images environnantes. Ici, nous avons une situation où chaque particule interagit, non seulement avec les autres particules de sa cellule, mais aussi avec leurs images dans les cellules voisines. Il est avantageux que les informations sur les atomes dans chaque cellule n'ont pas besoin d'être stockées. Il est seulement nécessaire de stocker les informations sur les molécules dans la cellule unitaire. Si un atome devait quitter la cellule, il y aurait un équivalent atome d'entrée par le côté opposé. Par conséquent, l'ensemble du solide est reproduit par la simple répétition de cette cellule de base dans toutes les directions cartésiennes.

2.1.8 Structures magnétiques

L'ordre magnétique en volume et en surfaces dans les matériaux peut avoir un effet important sur la structure cristalline. Nous allons donc discuter le magnétisme et comment il est incorporé dans les structures cristallographiques décrites ci-dessus.

Il est possible d'occuper des positions d'un réseau cristallin avec n'importe quel élément, dont certains peuvent contenir des électrons non appariés. En raison du spin de ces atomes, on est en présence du phénomène de magnétisme où chaque atome possède un dipôle magnétique qui lui est associé. Ces dipôles peuvent exister avec des alignements différents tels que paramagnétique, ferrimagnétique, ferromagnétique (FM) ou anti-ferromagnétique (AFM) [50]. Les composés paramagnétiques ont des dipôles magnétiques qui sont complètement non alignés dans des directions aléatoires. Une structure ferromagnétique est celle qui subit une transition de phase d'une phase à haute température qui ne possède pas un moment macroscopique à une phase à basse température, qui présente une aimantation spontanée. Nous sommes alors en présence d'un phénomène du magnétisme. Cette aimantation spontanée persiste même en l'absence d'un champ magnétique appliqué. Ceci est dû à l'alignement aléatoire des moments dipolaires magnétiques des atomes dans la phase paramagnétique à haute température ayant tendance à s'aligner dans la même direction. Ceci est illustré dans la figure 2.3 ainsi que deux autres ordres possibles, AFM et ferrimagnétique. Ferromagnétisme a été rationalisé avec succès par deux théories, la théorie du moment localisé de de *Curie-Weiss* [51] et la théorie de bande de *Stoner* du magnétisme [52]. *Weiss* a proposé que le champ moléculaire agit de façon à aligner les moments magnétiques et que nous comprenons maintenant que cela est l'énergie d'échange de la mécanique quantique qui amène les électrons avec des spins parallèles (et donc avec des moments magnétiques parallèles) à posséder une énergie inférieure à celle des électrons avec des spins anti-parallèles. C'est au dessous d'une température de coupure connue par la température de *Curie*, T_C , que le champ moléculaire d'un matériau est si fort qu'il reste magnétisé même en l'absence d'un champ magnétique appliqué (la coupure analogue pour les matériaux AFM est connu sous le nom de température de *Néel*, T_N , c'est à dire la température au-dessus de laquelle un matériau paramagnétique devient AFM).

Dans une structure AFM les moments dipolaires magnétiques des atomes sont ordonnés anti-parallèlement l'un à l'autre. Cela conduit à une aimantation nettement nulle et par conséquent ils ne sont pas trop recherchés pour les applications technologiques. Il peut y avoir souvent plus d'un type d'arrangement AFM disponibles pour une structure. Par exemple, les dipôles magnétiques peuvent alterner dans une direction le long des plans

111, 110 ou 001. Les ferrimagnétiques sont similaires aux matériaux AFM du fait que les dipôles s'alignent anti-parallèlement. La différence est que dans un ferrimagnétique certains des moments dipolaires sont plus grands que les autres de sorte que le matériau ait une aimantation globale nette ; par conséquent, ils peuvent être utiles pour le fonctionnement des dispositifs.

Lors de la description d'une structure AFM, il n'est pas toujours possible d'utiliser la même cellule unitaire telle qu'elle est utilisée pour une cellule unitaire isostructurale paramagnétique ou diamagnétique. Par exemple, s'il y a trois ions magnétiques dans une cellule élémentaire, il n'est pas possible d'avoir un nombre égal d'ions de spin de haut et bas. Par conséquent, une cellule multiple doit être créée. Dans cet exemple, la cellule élémentaire double est la meilleure solution d'un point de vue calcul, où la cellule est doublée le long d'une direction. Cela permet trois alpha et trois bêta spins et donc une structure magnétique AFM propre.

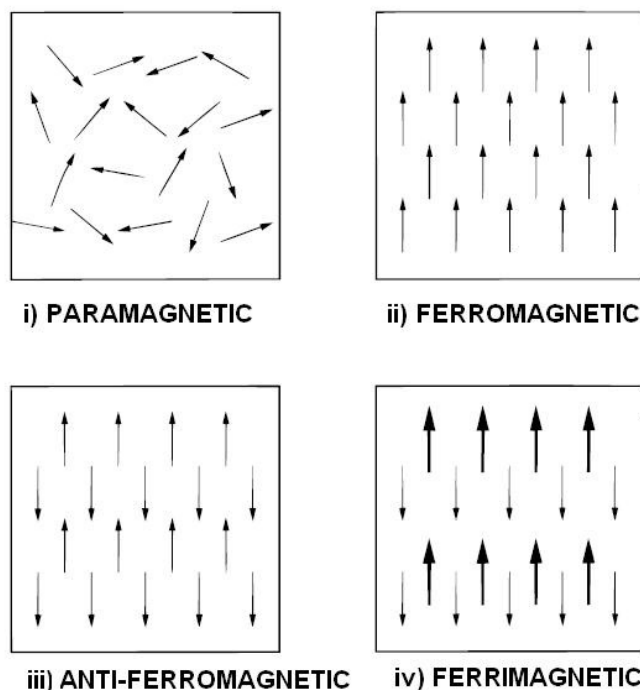


FIGURE 2.3 – **Structures Magnétiques** - Exemple de l'ordre possible des dipôles dans les structures magnétiques. Image prise de la Ref. [53].

2.2 Physique et chimie des solides

2.2.1 Introduction

Avant qu'on puisse espérer construire des modèles de matériaux, nous devons être en mesure de comprendre leur chimie. La deuxième partie de ce chapitre est destinée à décrire les trois exemples les plus pertinents des phénomènes physico-chimiques qui seront utiles pour notre modélisation de systèmes matériels. Le premier est un ensemble de lois de la physique atomique, appelés les règles de *Hund* qui déterminent la configuration électronique de l'état fondamentale des atomes.

Puisque nous allons travailler avec des matériaux cristallins, il n'est pas raisonnable de trop compter sur ces lois pour une continuité illimitée. Étonnant que la plupart d'entre eux le font, mais l'environnement cristallin a son propre ensemble des échelles d'énergie qui sont en concurrence avec les règles de *Hund*. L'énergie d'interaction du champ cristallin est suffisante pour surpasser certaines des échelles d'énergie fixées par les règles de *Hund*. Il s'agit des niveaux du champ cristallin, et divisent notre espace d'orbitales en un ensemble de représentations irréductibles du groupe de symétrie du cristal. Dans la plupart des exemples que nous examinerons, le groupe de points cristallographiques sera le groupe cubique, généralement écrit comme O_h .

Puisque nous allons discuter de la plupart des problèmes de l'ordre orbitale dans cette thèse, nous aurons l'occasion de se référer à l'effet *Jahn-Teller*. C'est un effet qui soulève la dégénérescence des niveaux électroniques en provoquant un ordre orbitale pour distordre le cristal. *Jahn* et *Teller* ont démontré qu'une molécule non linéaire avec dégénérescence se déformerait (se distordre) pour lever la dégénérescence. l'ordre Orbital est le mécanisme typique de cette levée de dégénérescence, et donc cet effet *Jahn-Teller* nous est très utile. Certains des matériaux que nous modélisons sont des aimants métalliques, et les processus d'échange qui ont lieu dans ces matériaux sont importants pour notre modélisation. Le double échange de *Zener* nous montre que dans les matériaux que nous modélisons, nous pouvons souvent ignorer le degré de liberté du spin lors de la combinaison des idées du double échange et le dédoublement du champ cristallin des ions. Enfin, dans les matériaux à fermions lourds que nous allons modéliser, il y a une compétition entre les effets RKKY et Kondo, et donc nous devons aussi élaborer sur ces petits effets .

2.2.2 Règles de *Hund*

Les règles de *Hund* proviennent purement de considérations phénoménologiques [54]. Ce sont des règles pour la détermination de la configuration de spin et moment angulaire orbital des électrons dans un atome possédant une couche périphérique dégénérée incomplète. Certaines de ces règles survivent lorsque nous considérons les molécules dans un environnement cristallin, et une discussion de cette considération est donnée dans la section qui suivra.

Les règles de *Hund* forment une hiérarchie pour la détermination des configurations de l'état fondamental de l'orbitale et de spin des atomes. Nous citons maintenant ces règles dans l'ordre suivant :

1. Le spin total S devrait être maximale.
2. Le moment cinétique orbital L doit être maximale, avec des contraintes qui proviennent de la première règle et l'exclusion de *Pauli*.
3. Le moment cinétique total J doit être $|L - S|$ pour des couches dans un atome ayant sa couche externe à moitié pleine ou moins, et $|L + S|$ dans un atome ayant sa couche externe plus qu'à moitié pleine.

Nous pouvons être concernés par l'application de la règle de *Hund* à un solide où il y a un bas degré de symétrie que celle d'un atome dans l'espace libre. Cependant, certaines des règles de *Hund* peuvent être applicables et être utiles dans les solides. Cela est dû à l'échelle d'énergie relativement élevée pour la première règle, et l'échelle d'énergie légèrement plus faible pour la deuxième règle.

Même si les règles sont de nature empirique, il y a une certaine justification sur le plan théorique pour leur existence, dont on parlera ici, avec quelques implications.

2.2.2.1 La première règle

La plus grande énergie physique atomique pertinente découle de l'échange. En raison du principe de Pauli, lorsque deux électrons ont des spins parallèles, ils doivent avoir une fonction d'onde spatiale antisymétrique, tandis que lorsque les électrons ont une fonction d'onde de spin antisymétrique alors ils doivent avoir une fonction d'onde spatiale symétrique. On exprime cela par

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \Psi(r_{\sigma(1)}, r_{\sigma(2)}, \dots, r_{\sigma(n)}) \quad (2.4)$$

pour le cas symétrique et

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \text{sgn}(\sigma)\Psi(r_{\sigma(1)}, r_{\sigma(2)}, \dots, r_{\sigma(n)}) \quad (2.5)$$

où $\sigma(i)$ est une permutation de l'*i*ème-coordonnée, et $\text{sgn}(\sigma)$ est le signe de la permutation, avec +1 correspondant aux permutations paires et -1 pour les permutations impaires. Étant donné que l'interaction électron-électron prend la forme :

$$\int d^3r_1 \int d^3r_2 |\psi(r_1, r_2)|^2 \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \quad (2.6)$$

La fonction d'onde de spins parallèles a une énergie plus faible puisqu'elle s'annule lorsque l'interaction est maximale. Cette interaction conduit à la première règle de *Hund*, qui stipule que le spin total d'une couche ouverte est maximal.

2.2.2.2 La deuxième règle

La suivante plus importante échelle d'énergie contrôle le choix des orbitales et participe directement avec l'échelle d'énergie du champ cristallin dans les métaux de transition. La source physique de l'énergie est de nouveau électrostatique. Une explication classique est que les électrons en orbite autour d'un atome sont moins susceptibles de se rencontrer si les électrons gravitent autour de l'atome dans le même sens. La deuxième règle de *Hund* stipule ainsi que le moment cinétique (angulaire) orbital est maximisée, sous réserve de la restriction de la statistique de *Fermi*.

La deuxième règle de *Hund* alignant le moment angulaire orbital suivant une échelle d'énergie similaire de l'énergie de spin, mais est une fraction de celle-ci. Dû au dédoublement du champ cristallin interférant avec la deuxième règle de *Hund*, le moment angulaire orbital est impliqué dans les métaux de transition. Les éléments des terres rares, d'autre part, ont des électrons *f* localisés où souvent la troisième règle de *Hund* est également observée.

2.2.2.3 La troisième règle

La troisième règle de la *Hund* est originaire des effets relativistes et est généralement faible. L'effet est d'induire un couplage entre le spin de l'électron et son moment cinétique orbital, aussi appelé couplage spin-orbite. Le résultat est que pour la première moitié de la couche le spin total et le moment cinétique total sont anti-parallèle, alors que pour la seconde moitié, ils sont parallèles.

$$\begin{aligned} j &= |l - s|, n < M \\ j &= l + s, n > M \end{aligned} \quad (2.7)$$

Pour l'élément Ce l'énergie de couplage spin-orbite est d'environ 0,25 eV et pour Yb l'énergie spin-orbite est de l'ordre de 1 eV. En comparaison, les métaux de transition ont typiquement des couplages spin-orbite de l'ordre de 0,1 eV.

Il est important de noter que le rôle du champ cristallin dans les terres rares n'est pas de stabiliser les harmoniques cubiques, mais il est plus subtile. Les effets spin-orbite remportent et donc nous ne pouvons pas séparer le spin du moment angulaire orbital. Ce sont les différents états j_z un peu plus compliqués qui sont séparés par le champ cristallin.

2.2.3 Théorie du champ cristallin

Dans un atome de symétrie sphérique, les orbitales dans une couche donnée sont énergétiquement dégénérées, comme indiqué ci-dessus. Dans un environnement cristallin, nous ne pouvons pas nous attendre à la présence de cette dégénérescence. La rupture de cette symétrie est l'objet de la théorie du champ cristallin. Elle a été développée en 1929 par *Hans Bethe* [55]. L'idée de base est que les électrons dans un environnement cristallin sont affectés par le champ électrostatique des ions environnants. Ce champ électrostatique est appelé *le champ cristallin*. L'origine du dédoublement (splitting) provient de la distribution anisotrope des charges des orbitales, et par conséquent de la distribution des charges.

Pour un exemple simple, considérons un oxyde de métal de transition ayant une structure cristalline perovskite. On restreint l'attention sur la couche d active $L = 2$. Les orbitales $\hat{x}^2 - \hat{y}^2$ et $3\hat{z}^2 - \hat{r}^2$, seront pointer directement vers les anions d'oxygène, et donc subiront une forte répulsion coulombienne. Cependant, les orbitales $\hat{x}\hat{y}$, $\hat{y}\hat{z}$, et $\hat{z}\hat{x}$, apparaissent entre les anions d'oxygène, et subiront donc moins de répulsion coulombienne. Il y a donc une différence énergétique entre ces ensembles d'orbitales, et on a perdu 5 fois la dégénérescence d'orbitale. Nous avons maintenant un ensemble de trois orbitales dégénérées et un ensemble de deux orbitales dégénérées avec un écart entre les deux.

Dans cette section, nous allons développer ces idées de manière plus concrète. Le dédoublement (splitting) des niveaux est déterminée par les représentations du groupe de symétries du cristal. Les niveaux sont regroupés selon les représentations irréductibles du groupe de points du cristal. La théorie des groupes peut nous indiquer seulement les dédoublements des orbitales, et non l'énergétique donc nous sommes incapables de déterminer la séquence des niveaux. Une alternative consiste à analyser les données de la diffusion inélastique des neutrons (*Inelastic Neutron Scattering*), et ceci est souvent utilisé lorsque l'utilisation des méthodes de la théorie des groupes devient compliqué.

Cela se produit rapidement pour les systèmes à électrons f .

Il y a une nomenclature systématique pour l'étiquetage des groupes de points qui est largement utilisée dans la littérature, que représentent les symboles de *Mulliken*. Il y a un compte de cette nomenclature dans le livre [56] pour le lecteur qui est intéressé par ces symboles. Pour notre cas, il n'existe que deux représentations irréductibles de groupes d'intérêt. Ce sont les représentations irréductibles t_{2g} et e_g du groupe cubique. Les orbitales d , $L = 2$ forment un espace vectoriel de dimension 5, tandis que l'ordre du groupe cubique est 48. Puisque la dimension d'une représentation irréductible d'un groupe fini doit diviser l'ordre du groupe, nous constatons que l'espace vectoriel de dimensions 5 de l'orbitale d se décompose en une représentation irréductible double et une représentation irréductible triple.

Prenons comme exemple LaMnO_3 . La structure cristalline est perovskite. Il s'agit d'un octaèdre d'atomes d'oxygène entourant chaque atome de manganèse. Le double planonique à un octaèdre est un cube, et ainsi le groupe octaédrique est isomorphe au groupe cubique, et par conséquent leurs représentations irréductibles seront isomorphes. Les représentations t_{2g} et e_g de ces groupes sont donc identiques, et nous pouvons parler des mêmes orbitales dans les représentations.

L'histoire ne finie pas ici. Il y a aussi les dédoublements du faible et fort champ cristallin. Dans le cas faible champ, l'état haut-spin est réalisé où, en prenant le cas des dédoublements cubique pour les orbitales d , le secteur t_{2g} est le premier rempli à moitié, puis le secteur e_g est rempli à moitié. Ceci est répété pour la moitié suivante.

Dans le cas fort champ, l'état bas-spin est réalisé. D'après le dernier exemple, le secteur t_{2g} est complètement rempli en premier, et ensuite le secteur e_g est rempli secondairement. Pour les éléments $3d$, la première situation est valable jusqu'au cobalt, et la seconde situation pour les éléments après le cobalt. Les composés contenant du cobalt sont intéressants, puisque les deux situations peuvent être réalisés.

2.2.4 L'effet Jahn-Teller

Si l'on considère un ensemble d'orbitales situées dans une couche, appelées les orbitales d , alors nous nous attendons à ce que les orbitales soient séparées par un champ cristallin, qui dépend de la symétrie de l'environnement cristallin. Dans le cas des orbitales d dans un environnement cubique, nous avons effectué le dédoublement en des représentations t_{2g} et e_g . Si l'on considère le mouvement d'un trou dans une couche d remplie autrement dans un environnement cubique, tel Cu^{2+} , puis il y aura une dégénérescence dans l'état fondamental de l'orbital entre l'orbitale $\hat{x}^2 - \hat{y}^2$ et l'orbitale $3\hat{z}^2 - \hat{r}^2$, à condition qu'il n'y

ait pas de levée de la dégénérescence. Cependant, *Jahn* et *Teller* [57, 58] ont formulé et démontré un théorème qui décrit quand est ce-qu'une nouvelle levée de la dégénérescence est énergétiquement favorable.

Le problème de levée de la dégénérescence d'orbitale a été abordé pour la première fois par *Landau* avec des arguments phénoménologiques. Il a affirmé que l'ordre des orbitales va induire une distorsion du cristal, et cette distorsion du cristal nécessitera une énergie $E_1 \propto \alpha(\delta z)^2$, pour une certaine échelle d'énergie α et distorsion δd . Cela va entraîner un dédoublement entre l'orbitale $3\hat{z}^2 - \hat{r}^2$ et l'orbitale $\hat{x}^2 - \hat{y}^2$. Il est alors énergétiquement favorable pour deux électrons d'occuper l'orbitale $3\hat{z}^2 - \hat{r}^2$ que l'orbitale $\hat{x}^2 - \hat{y}^2$ qui gagne une énergie $E_2 \propto \beta\delta d$ avec un certain écart β de l'échelle d'énergie. L'énergie totale associée à la distorsion du cristal et au repeuplement des niveaux électroniques est $E_1 + E_2 = \alpha(\delta d)^2 - \beta\delta d$ et cette énergie est minimisée pour une distorsion de l'ordre $\delta d = \frac{\beta}{2\alpha}$.

Néanmoins, les choses n'étaient pas aussi simple que cela. La situation est compliquée avec les molécules de géométries linéaires et états fondamentaux avec des orbitales dégénérées, tel que CO_2 , qui ne présente pas des distorsions *Jahn-Teller*. Le dédoublement entre les niveaux d'orbitales dans CO_2 est $\propto (\delta d)^2$, et donc aucune distorsion *Jahn-Teller* ne va se produire.

Les doutes projetés sur les arguments physiques simples fournies par *Landau* ont été rigoureusement résolus par *Jahn* et *Teller*, qui ont utilisé le groupe et les méthodes de représentation théorique pour prouver que les seules molécules avec un état fondamental d'orbitale dégénérée qui ne se déforme pas par la levée de la dégénérescence, sont celles qui ont une géométrie linéaire. Cependant, comme avec la plupart des méthodes de la théorie des groupes employées en physique, elles ne peuvent que nous indiquer seulement la nature des dédoublements entraînant une distorsion cristalline. Elles ne peuvent pas nous indiquer l'importance et l'ampleur de ces effets.

2.2.5 Double échange

Double échange a été proposé pour la première fois par *Zener*, il peut seulement nous indiquer la nature des dédoublements entraînant une distorsion cristalline [59]. Nous prenons comme exemple pour illustrer le mécanisme du double échange, et qui sera particulièrement important pour nous plus tard, l'échange entre un ion Mn^{4+} et un ion Mn^{3+} médié par un atome intermédiaire d'oxygène. Ce cas est illustrée sur la Figure 2.4. Double échange nous indique que les électrons se déplacent plus facilement s'ils n'ont

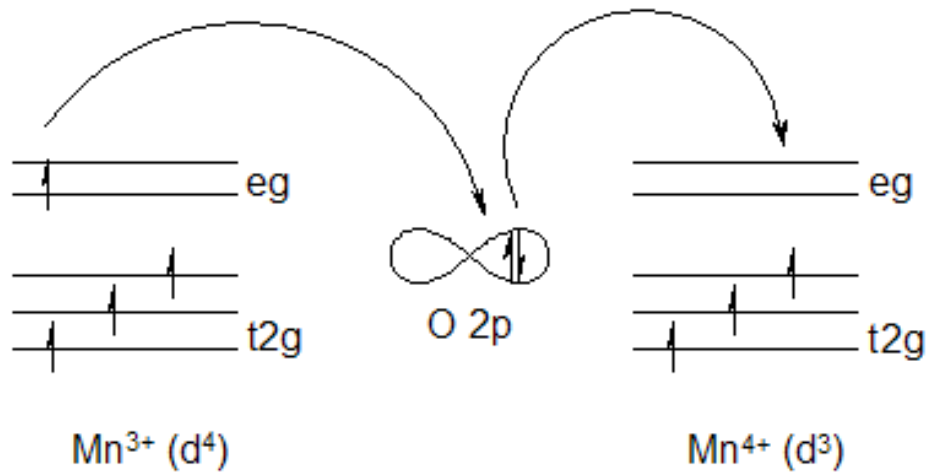


FIGURE 2.4 – **Double Échange** - dans la chaîne Mn-O-Mn.

pas avoir à réorienter les spins lors du déplacement entre les ions afin d'éviter de perdre les énergies par la règle de *Hund*. La délocalisation réduit l'énergie, et conduit ainsi à des corrélations ferromagnétiques entre les ions voisins. Pour nous, il sera l'un des mécanismes d'échange les plus utilisés, notamment lorsque nous discutons de l'échange dans les ferromagnétiques saturés.

Dans le cas d'un ferromagnétique saturé, double échange nous permet d'éviter de décrire le degré de liberté du spin dans les magnétiques itinérants. Le spin est assuré d'être d'une seule espèce, et quoique l'affectation de haut ou de bas pour la composante z d'un spin est arbitraire, il sera fixé et il sera polarisé en raison du grand prix de la règle de *Hund* pour le saut, à titre d'exemple, un électron dans le secteur e_g sur Mn³⁺ vers le secteur vide e_g sur Mn⁴⁺. Le seul degré de liberté laissée à l'électron est l'orbitale e_g pour sauter dedans.

Chapitre 3

Approches numériques

3.1 Introduction

La résolution des problèmes quantiques constitués par les systèmes physiques de différentes natures (atomes, molécules ou solides), et traités dans la branche de la matière condensée, est réalisée sur la base d'une application des concepts de la mécanique quantique et d'un certain nombre d'approximations simplificatrices (mais rigoureuses) de manière à permettre une description microscopique des propriétés et des phénomènes de l'état fondamental des systèmes en question, à travers leurs mouvements électroniques. En fait, le traitement exact des systèmes quantiques réels est le plus souvent confronté au problème du nombre important de variables (électroniques et nucléaires) les caractérisant et rendant leur résolution exacte une tâche quasiment impossible à réaliser. L'une des techniques adoptées pour surmonter ce type de problèmes cruciaux est le recours à des approximations des systèmes réels complexes par des systèmes voisins de moindre complexité ; des corrections sont par la suite apportées aux solutions approximatives résultantes de manière à mieux les concorder avec les données expérimentales. La seule difficulté susceptible d'être soulevée est celle liée au choix approprié des approximations à mettre en œuvre ainsi qu'à celui de la base des fonctions d'essai à appliquer, des choix entièrement dépendant de la nature des problèmes à résoudre.

Les méthodes mises en œuvre pour la réalisation de ce type de calculs sont en général réparties en trois (03) grandes catégories :

- i. Une première catégorie constituée par les méthodes de premier-principe (*LMTO* et *LAPW*¹) développées par *Andersen* (1975) [1, 2] et celle du pseudopotentiel (*PP*²) de *Phillips-Kleinman* (1959) [3–6]; des méthodes démarrant du zéro et ne nécessitant aucun usage de paramètres ajustables à partir des données expérimentales (largeur de bande, moment magnétique...).
- ii. La catégorie des méthodes empiriques recourant à des paramètres d’ajustement pour l’adaptation de leurs résultats avec ceux de l’expérimental. La méthode des liaisons-fortes (*ETB*³) [7–9], mettant en œuvre des orbitales construites sur la base de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (*LCAO*⁴) est l’une des méthodes empiriques les plus usuelles pour le traitement du magnétisme des systèmes métalliques à base d’éléments de métaux de transition [10, 11].
- iii. La catégorie des méthodes semi-empiriques englobant les méthodes (*APW* et *KKR*⁵) développées respectivement par *Slater* (1937) [12] et *Korringa-Kohn-Rostoker* (1954) [13, 14].

Il existe deux grandes familles dans les méthodes ab-initio ; la première est issue de la chimie quantique et correspond aux méthodes dites *Hartree-Fock* et post *Hartree-Fock* qui cherchent à préserver l’hamiltonien exact et à trouver un moyen d’approcher la fonction d’onde. Tandis que la seconde famille, qui est issue de la physique du solide, correspond à la théorie de la fonctionnelle⁶ de densité (*DFT*) et cherche à approximer l’hamiltonien en préservant la densité électronique exacte. Ces deux approches ont toutes les deux des avantages et des inconvénients et des domaines d’applications qui peuvent être différents. Le choix d’une méthode plutôt qu’une autre est guidé soit par le type du système étudié soit par les propriétés que l’on cherche à décrire. Comme nous nous intéressons aux propriétés électroniques de l’état fondamental, et que nous souhaitons utiliser les conditions périodiques pour modéliser notre système, nous utiliserons dans ce travail les méthodes *DFT* qui sont plus faciles à mettre en œuvre car leur formalisme est particulièrement bien adapté aux méthodes numériques.

1. *LMTO* : *Linear Muffin-tin Orbitals method*, *LAPW* : *Linear Augmented Plane Waves method*.

2. *PP* : *Pseudopotential methods*.

3. *ETB* : *Empirical Tight-Binding method*.

4. *LCAO* : *Linear Combination of atomic Orbitals*

5. *APW* : *Augmented Plane Waves method*, *KKR* : *Korringa-Kohn-Rostoker method*

6. une fonctionnelle est une fonction de fonction c’est- à-dire une fonction dont la variable est elle-même une fonction.

3.2 Approches numériques

3.2.1 Problématique

Les méthodes dites *ab initio* sont dénommées de la sorte, car elles ne s'appuient sur aucun paramètre extérieur. Toutefois, un certain nombre d'approximations sont effectuées, à plusieurs niveaux, qui permettent de résoudre numériquement les systèmes étudiés que nous détaillerons. Un grand nombre de propriétés microscopiques et macroscopiques de la matière peut être déduit des équations fondamentales régissant le comportement des électrons. Parmi ces propriétés on peut citer entre autres : la cohésion de la matière, le magnétisme, les propriétés électroniques et structurales, la conductivité électrique, etc.

Les premières tentatives d'explication ont commencé avec le modèle de *Paul Drude*. Ce dernier a proposé une vision classique de l'électron dont le point de départ est la théorie cinétique des gaz appliquée à l'électron. Cette approche est très instructive et importante sur le plan historique. De manière surprenante, certains comportements physiques sont correctement décrits mais parfois de manière fortuite. En effet, la mécanique quantique est indispensable pour traiter les problèmes électroniques. *Pauli* a apporté une amélioration au modèle de *Drude* en introduisant la notion de fermions dans son modèle. Le principe d'exclusion de *Pauli* dit que deux fermions ne peuvent occuper le même état quantique. Puis, *Fermi* a développé les conséquences du principe d'exclusion de *Pauli* vers une formule générale de la statistique de particules indépendantes :

$$f_i^\sigma = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i^\sigma - \mu)} + 1} \quad (3.1)$$

Ici, la population f_i d'un état propre i d'énergie ϵ_i dépend de la température ($\beta = \frac{1}{kT}$) tout en respectant le principe d'exclusion.

Dans les modèles de *Drude* puis de *Pauli*, la structure cristallographique était ignorée et les électrons traités comme un "gaz" d'électrons. Par la suite, c'est le théorème de *Bloch* qui a instauré les bases de l'étude de la structure électronique de la matière condensée. Ce théorème dit que pour tout potentiel périodique $V(r) = V(r + r_0)$, les fonctions d'ondes solutions de l'équation de Schrödinger peuvent s'écrire $\psi(r) = e^{(iK \cdot r)} \cdot u_K(r)$. On les dénomme alors "ondes de *Bloch*". De ce théorème découle la notion de structure de bandes. Dans un cristal périodique le "bon" nombre quantique est alors le vecteur k ⁶.

6. Pour un potentiel sphérique, les "bons" nombres quantiques sont n , m , l et s , mais pour un potentiel périodique caractéristique d'un cristal ces nombres quantiques ne sont plus adaptés..

Nous sommes amenés à résoudre l'équation de Schrödinger pour un vecteur K quelconque dans la première zone de *Brillouin* $\hat{H}\Psi_k = E(k)\Psi_k$. Cependant, ce théorème n'est valable en réalité que pour des systèmes mono-électroniques. Tout l'art de la *DFT* est de pouvoir ramener l'hamiltonien du système, c.-à-d. l'ensemble des interactions subies par le système, qui est multi-électronique, à un hamiltonien monoélectronique.

Plusieurs méthodes ont vu le jour pour résoudre ce problème. Ainsi, les premiers calculs effectués sur un système multi-électronique furent ceux de *Hartree* [60]. Ce dernier développa la première méthode auto-cohérente, résolvant numériquement les équations pour chaque électron en mouvement dans un potentiel central généré par le noyau et les autres électrons. Dans ces premiers calculs, seul le potentiel de *Coulomb* était pris en compte. La méthode de *Hartree-Fock* [61] va un cran plus loin en prenant en compte l'antisymétrie des fonctions d'ondes et définit le potentiel d'échange. En revanche, la corrélation est ignorée. D'autres méthodes ont ensuite vu le jour, mais les plus répandues sont celles utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité, avec des hamiltoniens monoélectroniques, et le traitement approché de l'échange et la corrélation.

Aujourd'hui, le plus gros défi concerne encore l'énergie d'échange et corrélation. En ce qui nous concerne, à savoir l'étude de matériaux magnétiques, l'apparition du magnétisme est une conséquence directe de l'interaction électron-électron. On la rassemble sous le terme d'"énergie d'échange". Cette dernière dépend de l'état de spin de l'électron et aussi du fait que la fonction d'onde change de signe lorsque deux électrons s'échangent. La corrélation, quant à elle, représente les plus grandes difficultés de la structure électronique. Elle est soupçonnée d'être à l'origine de transitions de phase avec des symétries brisées, des ordres à longue portée ou encore d'autres comportements collectifs.

Nous décrirons dans ce qui suit la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui correspond à la méthode qui nous a permis d'obtenir les résultats de la structure électronique des composés étudiés dans cette thèse.

3.2.2 Équation à plusieurs corps, Hamiltonien

Les lois physiques fondamentales nécessaires à la théorie mathématique d'une grande partie de la physique et de la totalité de la chimie sont ainsi complètement connues, et la difficulté est seulement que l'application exacte de ces lois mène à des équations beaucoup trop complexes pour être résolues [62]. L'équation fondamentale à résoudre pour décrire

la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par *Erwin Schrödinger* en 1925 [63], appelée depuis équation de Schrödinger, et qui s'écrit :

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.2)$$

où Ψ et E désignent respectivement la fonction d'onde globale et l'énergie totale du système et H l'opérateur Hamiltonien de ce système.

En général, le traitement quantique d'un solide cristallin constitué d'un nombre N_n de noyaux relativement lourds (de masses M et de charges $+Ze$) et d'un nombre N_e d'électrons (de masses $m \approx M/1800$ et de charges $-e$) gravitant autour de ces derniers est basée sur une résolution d'un problème conséquent à $N_n + N_e$ particules (i.e. à $3N_n + 3N_e$ variables) en interaction mutuelle. L'hamiltonien total correspondant à un tel système et décrivant l'ensemble des interactions s'y produisant est exprimé sous sa forme exacte suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_{elec} + \hat{T}_{nucl} + \hat{U}_{elec-elec} + \hat{U}_{elec-nucl} + \hat{U}_{nucl-nucl} \quad (3.3)$$

Dans cette Eq. 3.3, le premier terme désignant l'opérateur énergie cinétique des noyaux, le second celui des électrons et les trois derniers représentant les interactions respectives (électron-électron), (noyau-noyau) et (électron-noyau), tels que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{T}_{elec} = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{m_i} \frac{\Delta_i}{2}, \quad \hat{T}_{nucl} = - \sum_{\lambda=1}^{N_n} \frac{\hbar^2}{M_\lambda} \frac{\Delta_\lambda}{2} \\ \hat{U}_{elec-elec} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{-1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad \hat{U}_{elec-nucl} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i, \lambda}^N \frac{-Z_\lambda}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\lambda|} \\ \hat{U}_{nucl-nucl} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\lambda \neq \mu}^N \frac{+Z_\lambda Z_\mu}{|\vec{R}_\lambda - \vec{R}_\mu|} \end{array} \right. \quad (3.4)$$

\vec{r}_i et \vec{R}_λ désignant respectivement les vecteurs positions électroniques et nucléaires servant à la localisation de chacun des électrons i du système et de chacun de ses noyaux λ , centrés sur ses sites atomiques. Les indices $i(= 1 \dots N_e)$ et $\lambda(= 1 \dots N_n)$ sont ainsi adoptées de manière à distinguer les grandeurs électroniques des grandeurs nucléaires.

Vu le nombre élevé de degrés de liberté ($3N_e + 3N_n$) et d'interactions mises en jeu dans ce type de problèmes (tridimensionnels et à plusieurs corps), leur traitement exact s'est révélé une tâche impossible à réaliser. L'une des solutions préconisée est le recours à des approximations appropriées et simplificatrices. L'approximation adiabatique de

Born-Oppenheimer consiste à séparer les mouvements nucléaires de ceux électroniques. L'équivalence entre un système de particules en interaction et un système de particules indépendantes fait appel à l'approximation *orbitale*, qui se traduit par la décomposition de la fonction d'onde multi-électronique en un produit de fonctions spin-orbitales mono-électronique dans le modèle de *Hartree-Fock*, alors qu'en DFT c'est la densité électronique du système qui est exprimée comme une somme des densités associées à chaque particule.

Nous allons maintenant rappeler ces principales approximations fondamentales sur lesquelles reposent la majorité des méthodes *ab initio* pour rendre solubles les problèmes dits à N corps.

3.2.3 Approximations fondamentales

3.2.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de *Born-Oppenheimer* (*Born-Oppenheimer Approximation, BOA*) [64] est adoptée comme un premier niveau d'approche des problèmes à N corps en exploitant le fait que le rapport entre la masse de l'électron et celle du proton est très faible ($M_p \approx 1835 \times m_e$) mettant en évidence le grand écart entre la masse des électrons du système (plus légers, donc de plus grande mobilité) et celle des noyaux (relativement plus lourds, donc mobilité plus réduite). Autrement dit, cette approximation est basée sur l'idée considérant les noyaux comme animés de mouvements suffisamment longs, relativement à ceux des électrons, de manière à les négliger sans grande erreur, en figeant leurs positions $\vec{R}_\lambda = \vec{R}_{0,\lambda} = c^{ste}$ sur celles des nœuds des réseaux cristallins.

Cette approximation est ainsi appliquée de manière à ramener le problème à plusieurs corps (électrons et noyaux) de départ en un problème à électrons seuls (polyélectroniques) à travers une dissociation de l'effet des noyaux, exprimé sous la forme d'une interaction externe, de celui du nuage électronique. En conséquence, avec un second terme nul et un dernier constant, l'Eq. 3.3 est réécrite sous une forme plus réduite avec comme seuls termes ceux de l'énergie cinétique électronique \hat{T}_{elec} et de l'interaction électron-électron $\hat{U}_{elec-elec}$ et de l'interaction externe (électron-noyaux) \hat{U}_{ext} :

$$\hat{H} = \hat{T}_{elec} + \hat{U}_{elec-elec} + \hat{U}_{ext} \quad (3.5)$$

L'expression résultante est celle d'un hamiltonien électronique servant à la description des systèmes à électrons seuls (polyélectroniques) en interaction mutuelle et en déplacement

dans le potentiel externe \hat{U}_{ext} (des noyaux). Le terme $\hat{T}_{elec} + \hat{U}_{elec-elec}$ constituant un terme universel du fait de son entière indépendance de la nature et de la structure des systèmes traités, des informations entièrement contenues dans le terme externe \hat{U}_{ext} des noyaux.

En adoptant le système d'unités atomiques⁶, utilisant le rayon de *Bohr* comme unité de base des longueurs et le *Rydberg* (ou le *Hartree*) comme celles des énergies, les termes de l'énergie cinétique, de l'interaction (électron-électron) et du potentiel externe des noyaux composants l'Eq. 3.5 sont respectivement exprimés sous la forme :

$$\hat{T}_{elec} = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\Delta_i}{2}, \quad \hat{U}_{elec-elec} = \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad \hat{U}_{ext} \equiv \sum_i \hat{v}_{ext}(\vec{r}_i) \quad (3.6)$$

où le potentiel \hat{U}_{ext} représente le potentiel externe engendré par les N_n noyaux du système et qui affecte chacun de ses électrons. L'Eq. 3.5 est le plus souvent développée sous sa forme la plus usuelle :

$$\begin{aligned} H &= \sum_i \left\{ -\frac{\Delta_i}{2} + \hat{v}_{ext}(\vec{r}_i) \right\} + \hat{U}_{elec-elec} \\ &= \sum_i \hat{h}_i + \hat{U}_{elec-elec} \end{aligned} \quad (3.7)$$

$\hat{v}_{ext}(\vec{r}_i)$ représentant le potentiel externe agissant sur chacun des électrons $i(= 1 \dots N_e)$:

$$\hat{v}_{ext}(\vec{r}_i) = \sum_{\lambda} \frac{-Z_{\lambda}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\lambda}|} \quad (3.8)$$

Maintenant le problème est purement électronique et les vibrations du réseau sont négligées (d'où le nom d'*approximation adiabatique*). Cette approximation de *Born-Oppenheimer* a permis de simplifier l'hamiltonien, cependant l'équation de *Schrödinger* multiélectronique reste toujours insoluble analytiquement⁷ d'une part, et d'autre part, en pratique le potentiel subi par chaque électron est imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins, mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'un système d'équations de *Schrödinger* comprenant un nombre d'équations différentielles simultanées de l'ordre de 10^{23} (les calculs pouvant s'effectuer sur une mole de matière). Le recours à d'autres méthodes

6. $a_0 = 0.529117\text{\AA}$, $1Ryd = 13.6058eV$, $1Ha = 2Ryd = 27.2116eV$

7. Le problème posé n'est soluble que dans le cas de deux particules en interaction, à savoir un noyau et un seul électron (atome d'hydrogène). Pour trois corps (et au delà) il faut recourir à des approximations.

pour la résolution de L'Eq. 3.5 s'est révélé obligatoire dont les premières sont celles de *Hartree* et *Hartree-Fock* basées sur l'hypothèse des électrons libres.

3.2.3.2 Approximation de Hartree (électrons libres)

Dans cette approximation, dite de champ moyen, *Hartree* [60] a ramené le problème d'interaction à N corps à celui d'un électron indépendant se mouvant dans un champ moyen produit par le restant des électrons. Dans ce cas, *Hartree* décrit la fonction d'onde à N électrons $\Psi(\vec{r})$ comme un produit de N fonctions mono-électronique $\psi_i(\vec{r}_i)$ en utilisant une forme approchée pour les fonctions d'ondes :

$$\Psi_{\text{approchée}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N) \quad (3.9)$$

Dans cette approximation, l'Hamiltonien global \hat{H}_e s'écrit comme une somme des Hamiltoniens monoélectroniques. Et l'équation de *Schrödinger* à un électron s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} & \left[-\nabla^2 + U_i(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.10) \\ \text{avec} \quad & U_i(\vec{r}) = -\sum_I \frac{2Z}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} \\ & V_i(\vec{r}) = \int \frac{2\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \\ \text{et} \quad & \rho(\vec{r}) = \sum_{j=1(j \neq i)}^N |\psi_j(\vec{r})|^2 \end{aligned}$$

Le potentiel $U_i(\vec{r})$ est celui produit par tous les noyaux et $V_i(\vec{r})$ est le potentiel moyen produit par les autres électrons, appelé potentiel de *Hartree*.

Pour résoudre l'équation monoélectronique, il faut connaître la forme de $V_i(\vec{r})$ qui, à son tour, nécessite la connaissance de la densité $\rho(\vec{r})$, elle même calculée à partir des solutions que nous cherchons. Il n'existe aucune méthode directe permettant de trouver simultanément et le potentiel et la densité de charge. On fait alors appel au calcul auto-cohérent très populaire dans la résolution des problèmes non-linéaires en analyse numérique. Pour ce faire, on se donne des fonctions d'onde monoélectroniques arbitraires et on calcule le potentiel $V_i(\vec{r})$. On peut alors résoudre l'équation de *Hartree* pour déterminer de nouvelles fonctions d'ondes de sortie. Ce cycle est prolongé jusqu'à ce que les grandeurs de sortie et d'entrée soient égales à une précision près, fixée préalablement.

Cette approximation de *Hartree* est basée sur l'hypothèse d'électrons libres, où les particules sont considérées comme indépendantes ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et les états de spin, donc, la répulsion inter-électronique de l'hamiltonien est omise. De plus, le principe de *Pauli* affirme que deux électrons ne peuvent être caractérisés par le même ensemble de nombres quantiques [65]. Ainsi, il ne peut être placé que deux électrons dans une orbitale moléculaire, de nombres quantiques magnétiques de $\frac{1}{2}\alpha$ et $-\frac{1}{2}\beta$. Le principe de *Pauli* stipule aussi qu'une fonction d'onde électronique doit changer de signe quand les coordonnées de deux électrons sont échangées, c.a.d cette fonction d'onde doit être antisymétrique :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_a, r_b, \dots, r_N) = -\Psi(r_1, r_2, \dots, r_b, r_a, \dots, r_N) \quad (3.11)$$

Par conséquent, La fonction d'onde décrite selon *Hartree* ne représente pas cette antisymétrie, et alors elle ne satisfait pas au principe d'exclusion de *Pauli*. La solution donnée par cette approximation ne correspond pas tout à fait à la réalité, il est donc impossible de transformer l'équation du problème à N corps en un ensemble d'équations indépendantes en utilisant cette approximation.

3.2.3.3 Approximation de Hartree-Fock (électrons libres)

L'approximation de *Hartree-Fock*, *HFA* [61] a été introduite pour tenir compte du spin des électrons, et donc du principe d'exclusion de *Pauli* pour la résolution de l'équation de *Schrödinger*. Dans cette approximation, la fonction d'onde multiélectronique Ψ est développée sous la forme d'un déterminant de *Slater* des orbitales atomiques et des fonctions de spin $\psi_i^{\uparrow(\downarrow)}(\vec{r}_j) = \varphi_i(\vec{r}_j) \times \sigma_j^{\uparrow(\downarrow)}$ [66].

$$\Psi^{\text{HFA}}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{\uparrow}(\vec{r}_1) & \psi_1^{\downarrow}(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N^{\uparrow}(\vec{r}_1) & \psi_N^{\downarrow}(\vec{r}_1) \\ \psi_1^{\uparrow}(\vec{r}_2) & \psi_1^{\downarrow}(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N^{\uparrow}(\vec{r}_2) & \psi_N^{\downarrow}(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \psi_1^{\uparrow}(\vec{r}_N) & \psi_1^{\downarrow}(\vec{r}_N) & \dots & \psi_N^{\uparrow}(\vec{r}_N) & \psi_N^{\downarrow}(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (3.12)$$

Le facteur $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est un facteur de normalisation valable si les spin-orbitales sont elles même normées.

Le principe variationnel⁸ permet alors de calculer cette fonction en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes monoélectroniques ψ_i . On se ramène ainsi à une équation d'onde monoélectronique qui est une généralisation de l'équation de *Hartree* :

$$\left[-\nabla^2 + U_i(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.13)$$

où $V_x(\vec{r})$ est le terme de *Fock* [67] défini par son action sur une fonction d'onde $\psi_i(\vec{r})$:

$$V_x(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) = -\sum_j \delta_{\sigma_i\sigma_j} \psi_j(\vec{r}) \int \frac{\psi_j^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' \quad (3.14)$$

Ce potentiel est nul pour des électrons de spins antiparallèles alors que $U_i(\vec{r})$ et $V_i(\vec{r})$ sont les mêmes que ceux qui apparaissent dans l'équation de *Hartree* Eq. 3.13.

On voit alors apparaître un terme supplémentaire d'origine purement quantique, appelé terme d'échange. C'est un opérateur intégral non-local. Les équations de *Hartree-Fock* sont, de ce fait, très difficiles à résoudre notamment pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons.

Le terme d'échange de *Fock* apparaît du fait que les électrons sont des fermions et par conséquent obéissent au principe d'exclusion de *Pauli*. Si on considère un système à deux électrons uniquement, on trouvera que le terme d'échange est responsable de la séparation en énergie entre l'état singulet et l'état triplet de la fonction d'onde à deux électrons : on voit alors que l'échange est une interaction magnétique effective entre spins, qui émerge à partir d'une interaction purement électrostatique. Par ailleurs, un calcul perturbatif de l'énergie du système électronique, où l'interaction électron – électron est considérée comme perturbation, permet de voir que les termes de *Hartree* et de *Hartree-Fock* sont les termes d'ordre le plus bas. C'est dire que l'énergie obtenue à partir de l'approximation de *Hartree-Fock* n'est pas exacte. Tous les termes d'ordres supérieurs dans le calcul perturbatif donnent alors une contribution à l'énergie qu'on appelle énergie de corrélation. On peut également définir cette dernière comme étant la différence entre l'énergie totale exacte et celle donnée par l'approximation de *Hartree-Fock*. L'énergie de corrélation étant inconnue, elle sera paramétrée dans la théorie de la fonctionnelle de densité dont on parlera dans le paragraphe suivant.

8. Le principe variationnel est un concept mathématique puissant communément utilisé en chimie théorique. Il stipule que si un système donné peut être décrit par un ensemble de paramètres représentant son état fondamental, c'est cet ensemble qui minimise l'énergie totale.

3.2.4 Début de la DFT

3.2.4.1 Le modèle de Thomas-Fermi

L'idée d'utiliser la *densité électronique* en tant que fonction fondamentale dans la théorie quantique des atomes, molécules et solides a pour origine les débuts de la mécanique quantique avec les travaux de *Llewellyn Thomas* [68] et *Enrico Fermi* [69] basés sur l'hypothèse du gaz d'électrons homogène selon laquelle la densité en un point \vec{r} n'est pas influencée par la densité au point $(\vec{r} + \vec{dr})$. Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, *Thomas* et *Fermi* avaient en effet déjà tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur.

L'approche de Thomas et Fermi est un modèle de statistique quantique qui prend seulement en compte l'énergie cinétique, ainsi que les interactions noyaux-électrons et électrons-électrons qui sont quant à elles traitées de façon classique. Ils proposèrent comme expression de l'énergie cinétique, basée sur l'hypothèse d'un gaz uniforme d'électrons, la relation suivante :

$$T_{TF}[\rho(x)] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(x) dx \quad (3.15)$$

Si l'on rajoute les expressions classiques des interactions noyaux-électrons et électrons-électrons, on obtient l'expression de *Thomas-Fermi* pour l'énergie d'un atome :

$$T_{TF}[\rho(x)] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(x) dx - Z \int \frac{\rho(x)}{r} dx + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(x_1)\rho(x_2)}{r_{12}} dx_1 dx_2 \quad (3.16)$$

L'intérêt de cette expression vient du fait que l'énergie est donnée seulement en fonction de la densité.

Le point faible de cette démarche résidait cependant dans le fait que la précision obtenue était inférieure à celle de la méthode *Hartree-Fock* dans la mesure où le terme d'échange-corrélation n'était pas représenté.

Dirac [70] a apporté une amélioration à cette théorie en ajoutant au modèle de *Thomas* et *Fermi* une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Cependant, le terme de corrélation électronique demeurait toujours absent dans cette approche de *Thomas-Fermi-Dirac*. Par ailleurs, l'expression de l'énergie cinétique en fonction de la seule densité électronique était insuffisante et ne lui permettait pas de rendre compte de manière satisfaisante de la distribution électronique qui aurait nécessité de considérer

également le gradient de la densité pour traduire les variations rapides de densité dans cette distribution de charge.

C'est finalement l'approche proposée par *Kohn et Sham* [71] qui s'est imposée (Sec. 3.2.5.2), étant donné que le seul terme qu'elle laisse indéterminé constitue la plus faible contribution à l'énergie totale du système, i.e. le terme d'échange-corrélation, et dont elle fournit une approximation. Cette approche est constituée de deux approximations permettant de transformer les théorèmes de *Hohenberg et Kohn* (Sec. 3.2.5.1) en une théorie exploitable d'un point de vue pratique.

3.2.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, sigle pour Density Functional Theory) [66, 72, 73] est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe de manière exacte. Elle est utilisée comme un outil mathématique puissant pour la résolution des problèmes à plusieurs corps, du type de ceux rencontrés dans les études des systèmes polyélectroniques corrélés, en général, et des solides cristallins, en particulier.

Au début du XXI^{eme} siècle, il s'agit de l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique en raison de son application possible à des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines. Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie *Hartree-Fock* (*Hartree-Fock Approximation*, *HFA*) [66] et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique.

Le formalisme de la *DFT* est une théorie allant au-delà de la *HFA*, à travers une prise en compte des effets de corrélation dans ses études des propriétés physiques de l'état fondamental des systèmes polyélectroniques corrélés. Les corrections ainsi introduites en termes de contributions d'échange-corrélation (XC) ont révélé une meilleure précision de calculs des énergies des systèmes polyélectroniques.

L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de

trois variables ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la *DFT* consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. 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 recherchées, comme l'énergie [74].

La *DFT* trouve ses origines dans le modèle développé par *Llewellyn Thomas* et *Enrico Fermi* à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de *Pierre Hohenberg*, *Walter Kohn* et *Lu Sham* pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

3.2.5.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

La théorie de la *DFT* appropriée au traitement des solides est développée par *Hohenberg-Kohn* (1964) [75] sur la base de leurs théorèmes reposant sur l'idée d'une description du potentiel externe des noyaux $v_{ext}(\vec{r}) \equiv v_{ext}[\rho]$ (et à travers lui l'énergie totale⁷) comme une fonctionnelle unique de la densité de charge ρ , une grandeur adoptée comme variable de base de la *DFT* et est déterminée à partir des solutions des équations *Kohn-Sham* (1965) [71] propres à chacun des électrons du système.

En général, le traitement des problèmes des systèmes quantiques polyélectroniques est basé sur la recherche des fonctions d'onde propres $|\Psi\rangle$ (solutions, états) et des énergies E (valeurs propres) correspondantes à travers une résolution de l'équation stationnaire aux valeurs propres (équation de *Schrödinger* indépendante du temps, *TISE*⁸) du système traité.

Pour ce type de problèmes, le calcul de cette densité de charge a une importance capitale du fait de son utilisation pour la détermination du nombre d'électrons et du potentiel externe, deux grandeurs fondamentales nécessaires pour la connaissance des

7. En fait, cette idée de base d'une écriture de l'énergie totale du système comme une fonctionnelle de la densité de charge est introduite pour la première fois par *Thomas-Fermi* (1927) [68, 69], développée théoriquement par *Hohenberg-Kohn* [75] (1964) pour la formulation de leur théorie de la *DFT* et reprise par la suite par *Kohn-Sham* (1965) [71] pour le développement de leur approche de calcul des structures électroniques.

8. *Time Independent Schrödinger Equation*.

propriétés mesurables de tout système électronique. Dans la base des fonctions d'onde $|\Psi\rangle$, la densité de charge $\rho(\vec{r})$ est développée sous la forme [66] :

$$\rho(\vec{r}) = \langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N} \int \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) \cdot \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_{N_e} \quad (3.17)$$

les occupations électroniques du système étant exprimées par : $N_e = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}$

Le premier théorème développé par *Hohenberg-Kohn* (1964) est utilisé pour l'établissement d'une correspondance entre la densité de charge d'un système polyélectronique à l'état fondamental et le potentiel externe de ses noyaux $v_{ext}[\rho]$ de telle sorte à pouvoir décrire la valeur de toute observable \hat{X} comme une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte, propre à cet état fondamental :

$$\langle \Psi | \hat{X}(\vec{r}) | \Psi \rangle = X[\rho] \quad , \quad \rho \equiv \rho(\vec{r}) \quad (3.18)$$

Cette possible utilisation de la densité de charge à la place de la fonction d'onde est justifiée par le fait que comme chaque système polyélectronique ne pouvant présenter qu'un seul et unique potentiel externe (celui utilisé pour la construction de son propre hamiltonien, Eq. 3.5), une résolution de son équation de *Schrödinger* (Eq. 3.2) ne conduisant qu'à une seule et unique fonction d'onde et donc qu'à une seule et unique densité électronique, cette dernière grandeur contenant autant d'informations sur le système traité que sa fonction d'onde. En *grosso modo*, à chaque potentiel externe va correspondre une densité de charge unique et vice-versa.

Le second théorème de *Hohenberg-Kohn* est issu d'une application du premier théorème pour le cas d'une observable hamiltonien ($\hat{X} \equiv \hat{H}$), c'est un théorème mettant en évidence une écriture de l'énergie totale de l'état fondamental du système polyélectronique comme une fonctionnelle de sa densité de charge : $E[\hat{v}_{ext}[\rho]] \equiv E[\rho]$.

De ces théorèmes s'établissent les faits suivants :

- i. Un système à l'état fondamental, avec toutes ses propriétés observables, est entièrement déterminé par la donnée de sa densité électronique totale $\rho(x, y, z)$ en tout point. L'énergie, en particulier, est donc une fonctionnelle de la densité $E = F[\rho]$.
- ii. Cet état fondamental est tel que $\rho(x, y, z)$ minimise l'énergie.

Une application de ces deux théorèmes de Hohenberg-Kohn aux systèmes polyélectroniques à l'état fondamental a donné lieu à des énergies totales des systèmes manifestant des minimums coïncidant avec les densités de charge propre à leur état fondamental. Autrement dit, parmi les nombreuses densités de charge possibles, celle correspondant à l'état fondamental est déterminée à partir du principe variationnel de *Rayleigh-Ritz* sur la base d'une minimisation de l'énergie du système $E[\rho]$, pour un potentiel externe $v_{ext}[\rho]$ bien défini :

$$\begin{aligned}
 E[\rho] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle &= \underbrace{\langle \Psi | \hat{T}_{elec} + \hat{U}_{elec-elec} | \Psi \rangle}_{F[\rho]} + \langle \Psi | \hat{U}_{ext} | \Psi \rangle \\
 &= F[\rho] + \underbrace{\int \hat{v}_{ext}[\rho] \cdot \rho(\vec{r}) d(\vec{r})}_{\hat{U}_{ext}} \\
 &= F[\rho] + \hat{U}_{ext} \quad (3.19)
 \end{aligned}$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ ne comportant aucune information, ni sur les noyaux ni sur leurs positions, est commune à l'ensemble des systèmes polyélectroniques ; c'est une grandeur universelle entièrement indépendante du potentiel des noyaux et est exprimée sous la forme :

$$F[\rho] = \langle \Psi | \hat{T}_{elec} + \hat{U}_{elec-elec} | \Psi \rangle \quad (3.20)$$

Dans le formalisme de la *DFT*, cette fonctionnelle universelle $F[\rho]$ est déterminée à partir de la densité de charge de l'état fondamental calculée à son tour par la méthode de *Kohn-Sham* à travers une résolution de leurs équations monoélectroniques. En fin de compte, la connaissance de la densité de charge du système à l'état fondamental et de la fonctionnelle correspondante $F[\rho]$ est suffisante pour une détermination des différentes propriétés physiques (occupations, moments magnétiques, énergies, densités d'état ...) des systèmes traités.

3.2.5.2 Méthode de Kohn-Sham

L'opération mise en œuvre pour l'obtention d'une fonctionnelle universelle $G[\rho]$ entièrement indépendante du potentiel des noyaux est basée sur la soustraction de la partie électrostatique (de *Hartree*) de l'expression de la première fonctionnelle $F[\rho]$. La fonctionnelle $G[\rho]$ ainsi obtenue est essentiellement constituée d'une partie cinétique et d'un écart d'énergie entre l'interaction exacte $U_{elec-elec}[\rho]$ et l'interaction coulombienne

$U_H[\rho]$:

$$\begin{aligned} G[\rho] &= F[\rho] - \underbrace{\int v_H(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}) d(\vec{r})}_{U_H[\rho]} \quad \text{avec} \quad v_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\ &= F[\rho] - U_H[\rho] \end{aligned} \quad (3.21)$$

La forme de la fonctionnelle $G[\rho]$ adoptée par *Kohn-Sham* (1965) est établie pour un système hypothétique d'électrons sans-interaction (S) manifestant une même densité de charge $\rho(\vec{r})$ que celle du système réel (avec interaction). En fait, ce système hypothétique (S) est introduit comme un système de référence pour la construction des potentiels effectifs *Kohn-Sham* $U_{KS}[\rho]$.

Avec la prise en compte de ce concept du système hypothétique (S) de *Kohn-Sham*, la fonctionnelle de *Hohenberg-Kohn* est réécrite sous la forme :

$$\begin{aligned} F[\rho] = T_{elec}[\rho] + U_{elec-elec}[\rho] &= T_{elec}[\rho] + U_{elec-elec}[\rho] + \{T_S[\rho] - T_S[\rho]\} \\ &= T_S[\rho] + U_{elec-elec}[\rho] + \underbrace{T_{elec}[\rho] - T_S[\rho]} \\ &= T_S[\rho] + U_{elec-elec}[\rho] + E_C[\rho] + \{U_H[\rho] - U_H[\rho]\} \\ &= T_S[\rho] + U_H[\rho] + E_C[\rho] + \underbrace{\{U_{elec-elec}[\rho] - U_H[\rho]\}} \\ &= T_S[\rho] + U_H[\rho] + \underbrace{E_C[\rho] + E_X[\rho]} \\ &= T_S[\rho] + U_H[\rho] + E_{XC}[\rho] \end{aligned} \quad (3.22)$$

donnant lieu ainsi à la fonctionnelle $G[\rho]$ suivante :

$$G[\rho] = F[\rho] - U_H[\rho] = T_S[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (3.23)$$

$E_{XC}[\rho]$ décrivant le terme d'échange-corrélation (*eXchange-Corrélation*, XC).

La fonctionnelle de l'énergie correspondant à ce système (S) d'électrons sans-interaction, et en déplacement dans le potentiel de *Kohn-Sham* $v_{KS}[\rho]$, est égale à celle du système réel (avec interaction) et est exprimée comme :

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_S[\rho] + \underbrace{\int v_{KS}(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}) d(\vec{r})}_{\hat{U}_{KS}[\rho]} \\ &= T_S[\rho] + \hat{U}_{KS}[\rho] \end{aligned} \quad (3.24)$$

Compte tenu des termes (électrostatique, externe et d'XC) nécessaires à la construction des potentiels effectifs de *Kohn-Sham* $v_{KS}[\rho]$, l'énergie totale de l'Eq. 3.24 est développée

comme celle d'un gaz d'électrons sans-interaction (S) et soumis à l'action des potentiels externe (des noyaux) et d'échange-corrélation :

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_S[\rho] + \underbrace{\int v_H(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}) d(\vec{r})}_{U_H[\rho]} + \underbrace{\int v_{ext}(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}) d(\vec{r})}_{U_{ext}[\rho]} + E_{XC}[\rho] \\ &= T_S[\rho] + U_H[\rho] + U_{ext}[\rho] + E_{XC}[\rho] \end{aligned} \quad (3.25)$$

En se basant, d'une part, sur l'idée principale du théorème de *Kohn-Sham* considérant la densité de charge ρ de leur système hypothétique (S) sans-interaction comme la densité exacte du système réel à l'état fondamental et, d'autre part, sur l'Eq. 3.25 révélant l'importance d'une connaissance de la densité de charge $\rho(\vec{r})$ pour la détermination du reste des grandeurs énergétiques (potentiels et énergies) du système; le calcul de cette densité est réalisé à partir des solutions propres $\psi_i(\vec{r})$ des équations de *Kohn-Sham* [71]. Ces dernières, développées et publiées en 1965, sont l'analogie des équations de *Schrödinger* monoélectroniques et sont utilisées pour le calcul de la densité de charge des systèmes polyélectroniques à l'état fondamental, pour chacun des états électroniques $\{|jk\rangle\}$ propre à chacun des électrons $i (= 1 \dots N)$ [76] :

$$\mathcal{H}_{jk} \psi_{jk}(\vec{r}) = \left\{ -\frac{\nabla}{2} + v_{KS}(\vec{r}) \right\} \psi_{jk}(\vec{r}) = E_{jk} \psi_{jk}(\vec{r}) \quad (3.26)$$

de densité :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j,k}^{occ} |\psi_{jk}(\vec{r})|^2 = \sum_{j,k}^{occ} |\phi_{jk}^{core}(\vec{r})|^2 + \sum_{j,k}^{occ} |\psi_{jk}^{val}(\vec{r})|^2 \quad (3.27)$$

L'hamiltonien non-relativiste de *Kohn-Sham* \mathcal{H}_i utilisé dans le système d'équations précédent (Eq. 3.26) est donné par :

$$\mathcal{H}_i = -\frac{\nabla_i}{2} + v_{KS}(\vec{r}) \quad (3.28)$$

Celui correspondant au cas relativiste étant développé sous sa forme générale :

$$\mathcal{H}_i = -\frac{\nabla_i}{2} + \hat{v}_{KS}(\vec{r}) + \frac{1}{c^2} \left\{ (E - v_{KS}(\vec{r}))^2 + \frac{\delta v(\vec{r})}{\delta(\vec{r})} \frac{\delta}{\delta(\vec{r})} \right\} + \lambda \vec{l} \cdot \vec{s} \quad (3.29)$$

c désignant la vitesse de la lumière dans le vide, \vec{l} le moment orbital et \vec{s} le spin de l'électron.

La résolution du système à N équations de *Kohn-Sham* résultant est basé sur une détermination des N solutions propres individuelles $\psi_i(\vec{r})$ et des valeurs propres correspondantes E_i (énergies), des grandeurs calculées pour chacun des états électroniques

$\{|jk\rangle\}$ (d'indice de bande j et de vecteur d'onde électronique \vec{k}). Les complications introduites par le terme d'interaction (électron-électron) lors de la résolution de l'Eq. 3.2 sont complètement surmontées avec la résolution de ce système d'équations de *Kohn-Sham*, Eq. 3.26.

La densité de charge résultant de l'Eq. 3.27 pour le cas du système hypothétique (S) est assimilée (égale) à celle du système polyélectronique réel (avec interaction) et est utilisée comme variable de base pour le calcul du potentiel effectif de *Kohn-Sham* $v_{KS}[\rho]$ et du reste des grandeurs physiques intéressantes (les occupations électroniques, le spectre des énergies, les densités d'états, les moments magnétiques...etc.).

3.2.5.3 Potentiel effectif de Kohn–Sham

L'expression du potentiel effectif de *Kohn-Sham* $v_{KS}[\rho]$ est issue d'une minimisation, d'une part, de l'énergie totale de l'Eq. 3.25 donnant lieu à la densité de charge du système polyélectronique réel à l'état fondamental :

$$\begin{aligned} \frac{dT_S[\rho]}{d\rho} + v_H(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}) + v_{XC}[\rho] &= 0 \\ \text{avec} \quad v_{XC}[\rho] &= \frac{dE_{XC}[\rho]}{d\rho} \end{aligned} \quad (3.30)$$

et, d'autre part, de celle du système hypothétique (S) :

$$\frac{dT_S[\rho]}{d\rho} + v_{KS}(\vec{r}) = 0 \quad (3.31)$$

la fonctionnelle du potentiel effectif de *Kohn-Sham* déduite d'une identification de ces deux dernières Eqs. 3.30 et 3.31 est développée sous la forme :

$$v_{KS}(\vec{r}) \equiv v_{KS}[\rho] = v_H(\vec{r}) + v_{ext}[\rho] + v_{XC}[\rho] \quad (3.32)$$

Pour le cas spin-polarisé, avec l'introduction du spin $\sigma = \uparrow (\downarrow)$ électronique, l'Eq. 3.32 de ce potentiel est réécrite :

$$v_{KS}^{\uparrow(\downarrow)}[\rho] = v_H[\rho] + v_{ext}[\rho] + v_{XC}^{\uparrow(\downarrow)}[\rho] \quad (3.33)$$

les derniers termes d' XC sont calculés sur la base d'une application des approximations de la *LDA* et de la *LSDA*, adaptées respectivement pour les cas non-polarisés et spin-polarisés, sont utilisées comme premier niveau de calcul. Pour aller au-delà de ces approximations de la densité locale, de nombreuses versions de *GGA* peuvent être mise en œuvre.

Une fois calculés, les trois potentiels d' XC $v_{XC}^{\uparrow(\downarrow)}[\rho]$, électrostatique $v_H(\vec{r})$ (résultant de l'équation de Poisson $-\Delta v_H(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r})$ et externe $v_{ext}[\rho]$ sont utilisés pour la détermination du potentiel effectif (par spin) $v_{KS}^{\uparrow(\downarrow)}(\vec{r})$ nécessaire à la construction de l'hamiltonien de *Kohn-Sham* (par spin) entrant dans les Eqs. 3.26, à résoudre pour chacun des spin $\sigma = \uparrow (\downarrow)$:

$$\mathcal{H}_{jk}^{\uparrow(\downarrow)} \psi_{jk}^{\uparrow(\downarrow)}(\vec{r}) = \left\{ -\frac{\nabla}{2} + v_{KS}^{\uparrow(\downarrow)}(\vec{r}) \right\} \psi_{jk}^{\uparrow(\downarrow)}(\vec{r}) = E_{jk}^{\uparrow(\downarrow)} \psi_{jk}^{\uparrow(\downarrow)}(\vec{r}) \quad (3.34)$$

$$\text{avec} \quad \rho^{\uparrow(\downarrow)}(\vec{r}) = \sum_{j,k}^{occ} |\psi_{jk}^{\uparrow(\downarrow)}(\vec{r})|^2$$

les densités de spin $\rho^{\uparrow(\downarrow)}(\vec{r})$ issues d'une résolution de chacune de ces Eqs. 3.34 sur la base d'une recherche de leurs fonctions propres de spin $\psi_i^{\uparrow(\downarrow)}(\vec{r})$ et de leurs énergies individuelles $E_i^{\uparrow(\downarrow)}$ sont utilisés pour le calcul de la densité de charge :

$$\rho(\vec{r}) = \rho^{\uparrow}(\vec{r}) + \rho^{\downarrow}(\vec{r})$$

L'interdépendance potentiels-densité (interprétée en termes, d'une part, de la dépendance des potentiels électrostatique et d' XC de la densité de charge $\rho^{\uparrow(\downarrow)}(\vec{r})$ et, d'autre part, de la dépendance de cette densité en ces potentiels) est une caractéristique d'un problème self-consistant (auto-cohérent), résolu par une procédure itérative (voir Fig. 3.1). Cette procédure itérative (par spin) est initiée avec un potentiel externe v_{ext} de forme bien définie et une densité de départ $\rho_{in}^{\sigma(1)}$ servant de grandeur d'entrée à la première itération. Ces deux grandeurs sont utilisées pour la détermination du potentiel effectif $v_{KS}^{\sigma(1)}$ (à partir des termes v_{ext} , $v_H^{(1)}$ et $v_{XC}^{\sigma(1)}$) nécessaire à la construction de l'hamiltonien $\mathcal{H}_i^{\sigma(1)}$.

La densité de sortie $\rho_{out}^{\sigma(1)}$ est ainsi calculée à partir des solutions propres par spin $\psi_i^{\sigma(1)}$ issues d'une résolution de l'Eq. 3.34. De la même manière, la deuxième itération est initiée avec une densité $\rho_{in}^{\sigma(2)}$ (résultant du mélange des densités d'entrée $\rho_{in}^{\sigma(1)}$ et de sortie $\rho_{out}^{\sigma(1)}$ de l'itération précédente) servant au calcul du nouveau potentiel effectif $v_{KS}^{\sigma(2)}$ et à la détermination de l'hamiltonien $\mathcal{H}_i^{\sigma(2)}$. Les solutions propres $\psi_i^{\sigma(2)}$ issues d'une résolution de l'Eq. 3.34 sont ainsi utilisées pour la détermination de la densité de sortie $\rho_{out}^{\sigma(2)}$ de cette seconde itération...et ainsi de suite. Pareille procédure est répétée jusqu'à la satisfaction de la condition de convergence, une condition introduite à travers un test de comparaison des valeurs des densités (de sortie) des itérations successives (n et $n+1$) et mettant fin au processus itératif en cours, $|\rho_{out}^{\sigma(n+1)} - \rho_{out}^{\sigma(n)}| \leq 10^{-5} \sim 10^{-6}$, Fig. 3.1.

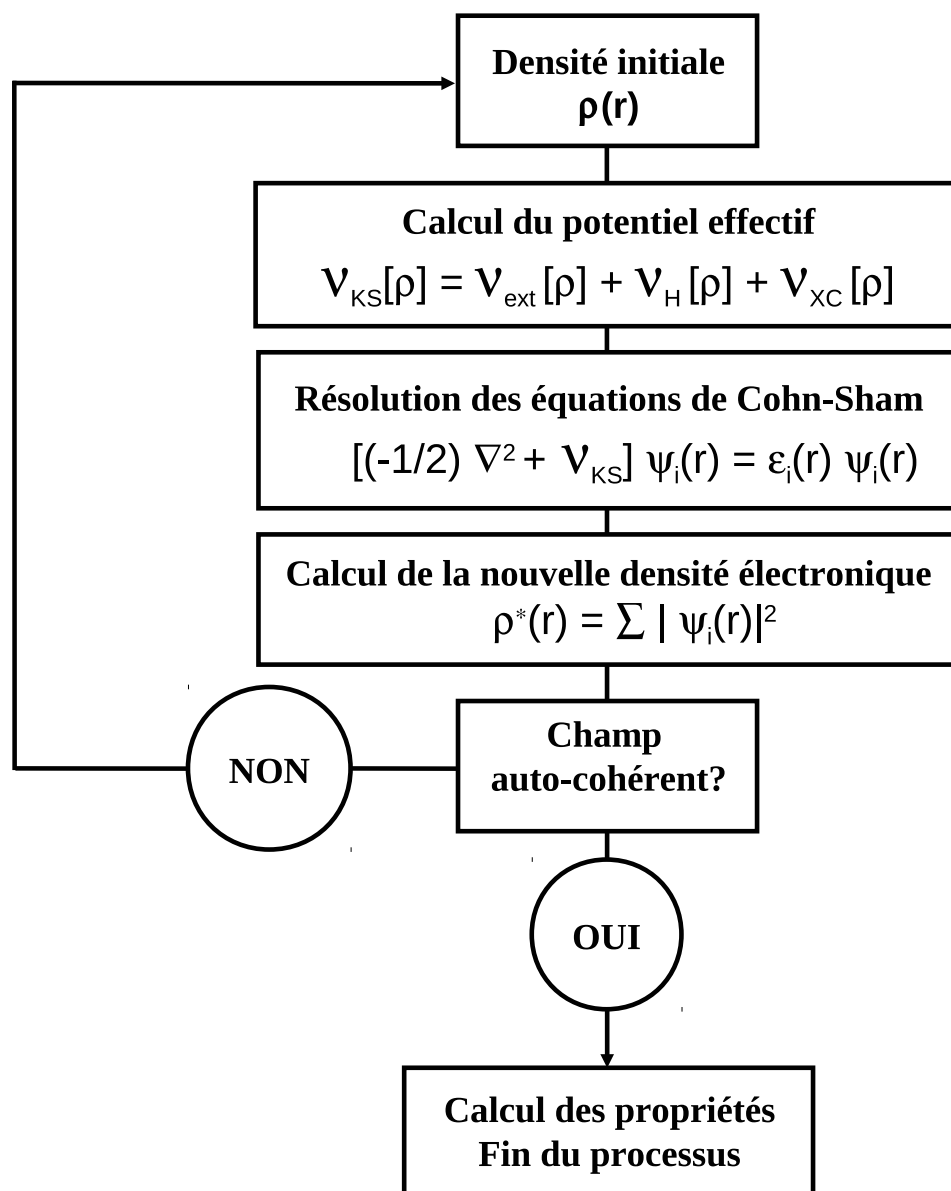


FIGURE 3.1 – **Procédure selfconsistent** - Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de *Kohn-Sham* [77]

La densité de charge résultant des densités de spin du processus est déterminée à partir de leur somme :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \rho^\sigma(\vec{r}) = \rho^\uparrow(\vec{r}) + \rho^\downarrow(\vec{r}) \quad (3.35)$$

L'occupation électronique totale N est exprimée en fonction de ces densités de spin sous la forme :

$$N = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} N^\sigma = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \int \rho^\sigma(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.36)$$

N^σ représentant l'occupation électronique par spin $\sigma = \uparrow (\downarrow)$:

$$N^{\uparrow(\downarrow)} = \int \rho^{\uparrow(\downarrow)}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.37)$$

3.2.6 Fonctionnelles d'échange et de corrélation

L'énergie d'échange et corrélation, regroupée sous le terme $E_{XC}[\rho]$, représente la plus grande difficulté de la théorie. Dans ces deux termes sont regroupés tous les effets à N-corps électron-électron qui sont la source des difficultés de traitement des systèmes multi-électroniques. En outre, nous pouvons affirmer, toujours d'après *Kohn et Sham*, qu'en séparant explicitement l'énergie cinétique des particules indépendantes, et les termes de *Hartree* à longue portée (Eq. 3.23), l'énergie d'échange et corrélation est une fonction "presque" locale de la densité électronique. Forts de ce résultat, nous aborderons dans ce qui suit les principales catégories de fonctionnelles d'échange-corrélation.

3.2.6.1 Fonctionnelles LDA, LSDA (Local (Spin) Density Approximation)

L'approximation de la densité locale *LDA* (*Local Density Approximation*) est l'une des trois (03) générations d'approximations mises à jour pour le traitement des systèmes polyélectroniques [78] :

1. L'approximation de la densité locale *LDA*.
2. L'approximation généralisée du gradient (*Generalized Gradient Approximation, GGA*).
3. La méthode du potentiel optimisé (*Optimized Potential Method, OPM*) [79–82].

Cette approximation de la *LDA* est utilisée comme un premier niveau d'approche pour le calcul des potentiels d'XC et des contributions énergétiques (énergies) correspondantes,

pour des systèmes manifestant de très faibles variations de leurs densités.

L'idée de base d'une telle approximation est liée au traitement du système polyélectronique inhomogène comme étant localement homogène [68, 69, 83] à travers sa division en volumes élémentaires de densités locales uniformes (constantes), la contribution de chacun de ces volumes à l'énergie d'XC est égale à celle d'un même volume occupé par un gaz d'électrons homogène. En pratique, des volumes atomiques sont utilisés comme volumes élémentaires de manière à faire correspondre à chacun des sites atomiques \vec{R} du système périodique (avec des cellules unitaires polyatomiques) une densité atomique locale $\rho_R(\vec{r})$ propre et un potentiel effectif atomique local $v_R(\vec{r})$ bien défini [84]. Ces grandeurs locales sont identiques pour chaque type d'atomes (équivalents) à l'intérieur des cellules du réseau.

Les rayons vecteurs électroniques \vec{r}_R permettant la localisation des électrons à l'intérieur de chacun des sites \vec{R} étant exprimés en fonction de leurs vecteurs positions \vec{r} à l'intérieur du solide sous la forme : $\vec{r}_R \equiv \vec{r} - \vec{R}$ (Fig. 3.2). Compte tenu des considérations

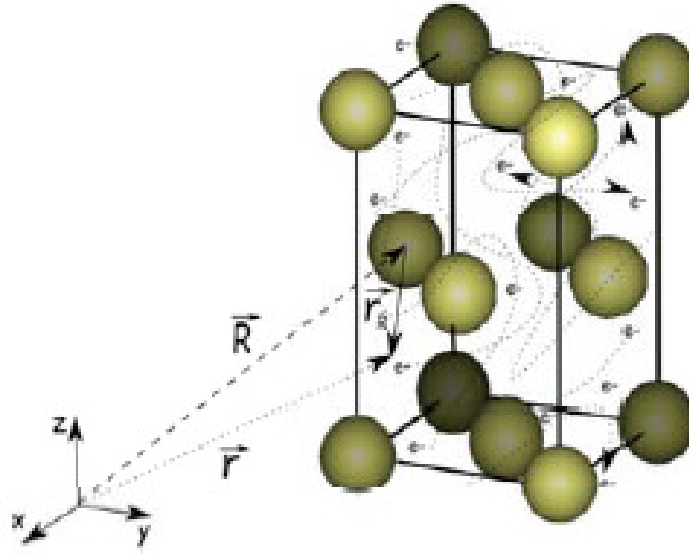


FIGURE 3.2 – **Cellule unitaire polyatomique** - Localisation des électrons à l'intérieur d'une cellule unitaire.

de la *LDA* et en absence de toute excitation extérieure, le potentiel externe engendré par le réseau des noyaux et affectant chaque électron est donné par :

$$v_{ext}(\vec{r}) = \sum_R v_{ext}(\vec{r}_R) = \sum_R \frac{-Z_R}{r_R} \quad (3.38)$$

$v_{ext}(\vec{r})$ représentant le potentiel externe créé par le réseau périodique des noyaux, $v_{ext}(\vec{r}_R)$ le potentiel du noyau d'un site \vec{R} affectant l'électron localisé en \vec{r}_R (sur le même site).

Ainsi, le potentiel effectif de *Kohn-Sham* correspondant à chacun des électrons du solide est écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} v_{KS}(\vec{r}) &= \sum_R \int_{\Omega_R} \frac{\rho_R(\vec{r}'_R)}{|\vec{r}_R - \vec{r}'_R|} d(\vec{r}'_R) + \sum_R -\frac{Z_R}{r_R} + v_{XC}[\rho_R] \\ &= \sum_R \underbrace{\left\{ v_H(\vec{r}_R) + v_{ext}(\vec{r}_R) \right\}}_{v_R(\vec{r}_R)} + v_{XC}[\rho_R] \end{aligned} \quad (3.39)$$

Pour chacun des électrons ($\vec{r} = \vec{r}_R$) de l'atome \vec{R} , l'Eq. 3.39 est développée sur le reste des atomes $\vec{R}' \neq \vec{R}$ du réseau :

$$\begin{aligned} v_{KS}(\vec{r}_R) &= \underbrace{\int_{\Omega_R} \frac{\rho_R(\vec{r}'_R)}{|\vec{r}_R - \vec{r}'_R|} d(\vec{r}'_R) - \frac{Z_R}{r_R}}_{v_R(\vec{r}_R)} \\ &+ \sum_{R' \neq R} \underbrace{\left\{ \int_{\Omega_{R'}} \frac{\rho_{R'}(\vec{r}'_{R'})}{|\vec{r}_R - \vec{r}'_{R'}|} d(\vec{r}'_{R'}) - \frac{Z_{R'}}{r_{R'}} \right\}}_{v_{R'}(\vec{r}_{R'})} + v_{XC}[\rho_R] \end{aligned} \quad (3.40)$$

le premier terme représentant le potentiel local (atomique) agissant sur l'électron $\vec{r} = \vec{r}_R$ dans son propre atome \vec{R} , le second terme décrivant l'effet du reste des constituants des atomes $\vec{R}' \neq \vec{R}$ sur cet électron et le dernier terme celui d'XC.

En général, tenant compte des Eqs. 3.21 et 3.22, l'énergie d'XC est interprétée en termes de l'écart d'énergie entre l'énergie cinétique $T_S[\rho]$ des électrons du système hypothétique (S) et la fonctionnelle universelle $G[\rho]$ du système réel :

$$E_{XC}[\rho] = T_S[\rho] - G[\rho] \quad (3.41)$$

Avec l'introduction des effets de corrélations décrits comme la différence entre l'énergie totale exacte du système E^{Exact} et celle de *Hartree-Fock* [66] :

$$E_C[\rho] = E^{Exact}[\rho] - E^{HFA}[\rho] \quad (3.42)$$

Le terme de corrélation résultant est ainsi donné par :

$$\begin{aligned}
 E_C[\rho] &= \underbrace{\left\{ T_{elect}[\rho] + U_{elect-elect}[\rho] \right\}}_{E^{Exact}[\rho]} - \underbrace{\left\{ T_S[\rho] + U_H[\rho] + E_X[\rho] \right\}}_{E_{HF}[\rho]} \\
 &= T_{elect}[\rho] - T_S[\rho] \quad \text{avec} \quad U_{elect-elect}[\rho] = U_H[\rho] + E_X[\rho]
 \end{aligned} \tag{3.43}$$

$T_{elect}[\rho]$ désignant l'énergie cinétique exacte du système polyélectronique réel (avec interaction), $U_{elect-elect}[\rho]$ le terme d'interaction (électron-électron), $T_S[\rho]$ l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons (sans-interaction), $U_H[\rho]$ le terme électrostatique coulombien (de *Hartree*) et $E_X[\rho]$ le terme d'échange. Ce dernier étant défini comme la partie présente dans l'énergie *Hartree-Fock* et absente dans celle de *Hartree* : $E_X[\rho] = E_{HF}[\rho] - E_H[\rho]$. Du point de vue du magnétisme, ces corrélations entre les électrons de spins antiparallèles (négligées par la *HFA*) sont favorables à une stabilisation de l'ordre paramagnétique (*PM*) aux dépens du ferromagnétisme (*FM*) [10, 11].

Les expressions générales des contributions d'XC $E_{XC}^{LDA}[\rho]$ et des potentiels correspondants mises en œuvre par les approximations de la *LDA* et de la *LSDA* (*Local Spin Density Approximation*) dans leurs calculs approximatifs mais rigoureux des systèmes polyélectroniques (manifestant des densités à variation lente $\delta\rho \rightarrow 0$) sont exprimées sous la forme :

$$\begin{aligned}
 E_{XC}^{LDA}[\rho] &= \int \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho] \cdot \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\
 \text{avec} \quad v_{XC}[\rho] &= \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} = \left\{ \varepsilon_{XC}[\rho] + \rho \frac{\delta \varepsilon_{XC}}{\delta \rho} \right\}
 \end{aligned} \tag{3.44}$$

avec la prise en compte des densités de spin $\rho^{\uparrow(\downarrow)}(\vec{r})$ composant la densité de charge $\rho(\vec{r})$, l'expression de l'énergie $E_{XC}^{LSD}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow]$ résultante est donnée par :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] \cdot \underbrace{\left\{ \rho^\uparrow(\vec{r}) + \rho^\downarrow(\vec{r}) \right\}}_{\rho(\vec{r})} d\vec{r} \tag{3.45}$$

Ce calcul des énergies $E_{XC}^{LDA}[\rho]$ est basé sur une utilisation du résultat du gaz électronique homogène (de densité uniforme, $\rho(\vec{r}) = \rho_0$) et des fonctionnelles de la densité

d'énergie $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho]$ déterminées par une procédure de paramétrisation (avec une fonction analytique appropriée) et développées sous la forme [85] :

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho] \equiv \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho_0]_{\rho_0=\rho(\vec{r})} = \varepsilon_X^{LDA}[\rho] + \varepsilon_C^{LDA}[\rho] \quad (3.46)$$

Ce développement de l'Eq. 3.46 est utilisé pour une décomposition de l'énergie d'XC en un terme d'échange et un autre de corrélation :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = E_X^{LDA}[\rho] + E_C^{LDA}[\rho] \quad (3.47)$$

Pour le cas spin-polarisé, la fonctionnelle de l'énergie de l'Eq. 3.47 est réécrite sous la forme :

$$E_{XC}^{LSD}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = E_X^{LSD}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] + E_C^{LSD}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] \quad (3.48)$$

L'énergie d'échange (*eXchange*, *X*) est explicitée dans l'approche de la *LDA* par :

$$E_X^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_X^{LDA}[\rho] \cdot \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.49)$$

$\varepsilon_X^{LDA}[\rho]$ représente la fonctionnelle de la densité d'énergie d'échange (en unité *Ryd/elec*) décrite sous sa forme analytique "exacte" de *Dirac-Slater* suivante [85] :

$$\varepsilon_X^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} \quad (3.50)$$

pour le cas spin polarisé, l'énergie d'échange correspondante est obtenue par une sommation des énergies d'échange par spin [80] :

$$E_X^{LSD}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = E_X^{LDA}[\rho^\uparrow] + E_X^{LDA}[\rho^\downarrow] \quad (3.51)$$

Une expression analogue à celle de l'Eq. 3.49 est adoptée pour l'énergie de corrélation (*Corrélation*, *C*) :

$$E_C^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_C^{LDA}[\rho] \cdot \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.52)$$

Néanmoins, la forme analytique appropriée de la fonctionnelle de corrélation $\varepsilon_C[\rho]$ s'est révélée plus compliquée à mettre au point que celle de l'échange $\varepsilon_X[\rho]$. Dans une simulation stochastique de l'équation de *Schrödinger* par la méthode *Monte-Carlo* quantique (*Quantum Monte-Carlo*, *QMC*), *Ceperley-Alder* [86, 87] ont calculé cette fonctionnelle $\varepsilon_{C,CA}^{QCM}[\rho]$ dans la région des basses densités (i.e. pour les grands rayons $r_S \approx 20$, tel que $4\pi r_S^3/3 = 1/\rho$), pour un gaz homogène d'électrons et pour différentes valeurs de densités de charge ρ . Ces méthodes de la *Monte-Carlo* [88] sont le plus souvent appliquées pour

des calculs numériques des gaz d'électrons homogènes en interaction, ne pouvant être traités par le modèle des électrons libres (adapté aux gaz d'électrons sans interaction). En rapportant les résultats obtenus par *Ceperley-Alder* dans la limite des basses densités et ceux de *Gell-Mann-Brueckner* [89] obtenus précédemment (1957) avec l'approximation de la phase aléatoire (*Random Phase Approximation, RPA*) dans la limite des hautes densités⁹ (pour les faibles rayons $r_S < 5a.u.$, $E_{C,GB}RPA(r_S) \approx 0.0622\ln(r_S) - 0.142Ryd$), *Perdew-Zunger* [90] ont développé une fonction d'interpolation faisant le raccord entre ces deux limites. Cette dernière étant ajustée aux résultats de *Ceperley-Alder*, compte tenu de l'approche de *Padé* (en $r_S^{1/2}$) [78], elle a donné lieu à une paramétrisation de $\varepsilon_{C,PZ}^{SIC}[\rho]$ allant au-delà de la *RPA*.

En particulier, la paramétrisation de *Von Barth-Hedin (VBH)* utilisée pour la détermination des termes (densités d'énergie et potentiel) d'XC est explicitée sous la forme :

$$\varepsilon_{XC}^{LDA,\uparrow(\downarrow)} \equiv \varepsilon_{XC,VBH}^{RPA}[\rho, x^{\uparrow(\downarrow)}] = A[\rho](2x^{\uparrow(\downarrow)})^{1/3} + B[\rho] \quad (3.53)$$

$$\text{avec} \quad \begin{cases} A[\rho] = -2\left(\frac{3\rho}{\Pi}\right)^{1/3} + \gamma \cdot \{\varepsilon_{C,HL}^F - \varepsilon_{C,HL}^P\} \\ B[\rho] = \mu_C^P - \gamma \cdot \{\varepsilon_{C,HL}^F - \varepsilon_{C,HL}^P\} \end{cases}$$

L'expression d'une telle énergie d'XC est développée sous sa forme générale :

$$\varepsilon_{XC,VBH}^{RPA}[\rho, \xi] = \varepsilon_X[\rho, \xi] + \varepsilon_C[\rho, \xi] \quad (3.54)$$

$$\text{tels que} \quad \begin{cases} \varepsilon_X[\rho, \xi] = \varepsilon_X^0[\rho] + \{\varepsilon_X^1[\rho] - \varepsilon_X^0[\rho]\} \cdot f(\xi) \\ \varepsilon_C[\rho, \xi] = \varepsilon_C^0[\rho] + \{\varepsilon_C^1[\rho] - \varepsilon_C^0[\rho]\} \cdot f(\xi) \end{cases}$$

le terme des densités d'énergie d'échange ($i \equiv X$) utilisé dans ce cas est celui donné par la formule de *Dirac-Slater* (l'échange de la *LSDA*) :

$$\begin{aligned} \varepsilon_X^0[\rho] &= -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\Pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3} && \text{cas non-polarisé : } \xi = 0 \rightarrow (\rho^\uparrow = \rho^\downarrow) \\ \text{et } \varepsilon_X^1[\rho] &= 2^{1/3}\varepsilon_X^0[\rho] && \text{cas entièrement polarisé : } \xi = 1 \rightarrow (\rho^\uparrow = \rho, \rho^\downarrow = 0). \end{aligned}$$

Pour les densités d'énergie de corrélation ($i \equiv C$), les expressions de *Lundqvist-Hedin* sont adoptées :

9. la limite des basses densités est adoptée pour la négligence des effets de corrélation.

$$\varepsilon_C^0[\rho] \equiv \varepsilon_{C,HL}^P = -C_P \cdot F\left(\frac{r_s}{r_P}\right), \quad \varepsilon_C^1[\rho] \equiv \varepsilon_{C,HL}^F = -C_F \cdot F\left(\frac{r_s}{r_F}\right)$$

avec $F(z) = (1 + z^3) \cdot \ln(1 + \frac{1}{z}) + \frac{z}{2} - z^2 - \frac{1}{3}$

r_s représente le rayon de la sphère contenant en moyenne un électron :

$$\frac{4\Pi}{3} r_s^3 = \rho^{-1}$$

et $f(x^{\uparrow(\downarrow)}) \equiv f(\xi)$

La fonction d'interpolation (des densités d'énergies d'échange et de corrélation) mise à jour par *Von Barth-Hedin*, pour les cas non-polarisé ($\xi = 0$) et polarisé ($\xi = 1$), et développée sous la forme [78] :

$$\begin{aligned} f(\xi) &= \frac{(1 + \xi)^{4/3} + (1 - \xi)^{4/3} - 2}{2^{4/3} - 2} \\ &= \frac{(\frac{1+\xi}{2})^{4/3} + (\frac{1-\xi}{2})^{4/3} - 2^{-1/3}}{1 - 2^{-1/3}} \\ &= \frac{(x^{\uparrow(\downarrow)})^{4/3} + (1 - x^{\uparrow(\downarrow)})^{4/3} - 2^{-1/3}}{1 - 2^{-1/3}} \equiv f(x^{\uparrow(\downarrow)}) \end{aligned}$$

ξ étant le paramètre du spin-polarisé :

$$\xi = \frac{\rho^\uparrow - \rho^\downarrow}{\rho^\uparrow + \rho^\downarrow} = \frac{\rho^\uparrow - \rho^\downarrow}{\rho} \quad \text{et} \quad x^{\uparrow(\downarrow)} = \frac{\rho^{\uparrow(\downarrow)}}{\rho} = \frac{(1 \pm \xi)}{2}.$$

En termes des potentiels d'XC, ceux adoptés par la paramétrisation de *Von Barth-Hedin* sont décomposés en une partie d'échange et une autre de corrélation :

$$v_{XC,VBH}^{RPA}[\rho, \xi] \equiv v_{XC,VBH}^{RPA}[\rho, x^{\uparrow(\downarrow)}] = v_X[\rho, x^{\uparrow(\downarrow)}] + v_C[\rho, x^{\uparrow(\downarrow)}] \quad (3.55)$$

avec un premier terme suivant la formule de *Dirac-Slater* :

$$v_X[\rho, x^{\uparrow(\downarrow)}] = \left(\frac{6\rho}{\Pi} x^{\uparrow(\downarrow)}\right)^{1/3} \quad (3.56)$$

et un second terme paramétré sous la forme :

$$\begin{aligned} v_C[\rho, x^{\uparrow(\downarrow)}] &= \left\{ \left(2x^{\uparrow(\downarrow)}\right)^{1/3} - 1 \right\} \cdot \gamma \left(\varepsilon_{C,HL}^F - \varepsilon_{C,HL}^P \right) + \mu_C^P \\ &\quad + \left\{ \mu_C^F - \mu_C^P - \frac{4}{3} \left(\varepsilon_{C,HL}^F - \varepsilon_{C,HL}^P \right) \right\} \cdot f(x^{\uparrow(\downarrow)}) \end{aligned} \quad (3.57)$$

avec $\mu_C^P = -C_P \cdot \ln\left(1 + \frac{r_P}{r_s}\right)$ et $\mu_C^F = -C_F \cdot \ln\left(1 + \frac{r_F}{r_s}\right)$

Les valeurs des différents paramètres mis en œuvre dans la paramétrisation de *VBH* sont rapportées sur le Tableau 3.1.

TABLE 3.1 – Valeurs des paramètres de *Von Barth-Hedin*

Paramètre	Valeur
C_P	0.0504
C_F	0.0254
r_P	30
r_F	75
γ	$(4/3)(2^{-1/3})/(1 - 2^{-1/3})$

3.2.6.2 Fonctionnelles GGA (Generalized Gradient Approximation)

L'approximation précédente de la *LDA* mettant en œuvre des densités homogènes avec une variation spatiale très lente s'est révélée appropriée aux calculs des atomes libres et des molécules servant la branche de la chimie quantique. L'application de la *LDA* à ces cas atomiques et moléculaires a révélé une sous-estimation de 0.5% des énergies de leurs états fondamentaux et de 5% des distances à l'équilibre des molécules traitées. C'est surtout une méthode exacte pour le traitement des gaz d'électrons uniformes, avec des densités d'énergie $\varepsilon_{XC}^{hom}[\rho]$ déterminées par la méthode de la *QMC*.

Pour le cas des solides, une bonne description des solides métalliques est offerte par l'approximation de la *LDA*, avec sous-estimation de leurs paramètres de réseau de 2%, de leurs énergies cohésives de 25% et de leurs bandes d'énergie de quelques pourcents.

Néanmoins, les conditions d'homogénéité des densités de charge sont difficiles à satisfaire par d'autres types de solides, expliquant ainsi les quelques limites (échecs) manifestées par la *LDA* lors de son étude des systèmes en question. D'un côté, l'utilisation de cette approximation pour le calcul des solides semi-conducteurs a révélé une forte sous-estimation (40 ~ 50%) des largeurs de bandes interdites (gaps), c'est la raison du recours à l'approximation généralisée du Gradient (*Generalized Gradient Approximation*, *GGA*) permettant d'aller au-delà de la *LDA* en améliorant ses résultats, sans pour autant les corriger complètement.

En fait, ce problème du gap est remédié avec l'utilisation de la méthode *GW* de *Hedin* [91] développée sur la base de la théorie des perturbations (au premier ordre). D'un autre côté, la difficulté rencontrée par la *LDA* lors de sa description des systèmes

fortement corrélés (du type des Oxydes : NiO, CoO, FeO...) [92] manifestant de fortes corrélations (électron-électron) intra-sites entre leurs bandes d (ou f), est surmontée par une correction en termes d'interaction intra-site U de *Hubbard* [41] apportée à cette approximation et donnant lieu à la version $LDA+U$ [42].

D'un point de vue théorique, une prise en compte de la non-homogénéité des densités de charge a nécessité un recours à des approches allant au-delà de la LDA . La première approche développée dans le but d'améliorer la LDA fut l'approximation généralisée étendue (*Generalized Expanded Approximation, GEA*) [93]. Même si cette dernière a échoué dans la description de l'ensemble des solides, elle a constitué néanmoins une bonne base de travail à de nombreux travaux ultérieurs (modèle du potentiel optimisé, *OPM*) [82, 94]. En plus, les deux approximations de l'*ADA* (*Average Density Approximation*, 1976) et de la *WDA* (*Weighted Density Approximation*, 1977) développées par la suite par *Gunnarson* et al [73, 78], dans un but d'une introduction des non-localités, n'ont pas permis une amélioration significative des résultats de cette LDA .

Afin de remédier aux limites de la LDA , la non-localité des densités de charge est introduite en termes de contributions additionnelles à la densité d'énergie d'XC (en gradients de la densité $\vec{\nabla}\rho$), des contributions représentant l'effet des densités locales des atomes voisins. L'approximation mettant en œuvre ce type de corrections est dite *Approximation Généralisée du Gradient (GGA)* [95]. Cette approximation de la GGA a pour base principale l'introduction de la non-homogénéité caractérisant les densités de charge des systèmes polyélectroniques réels à travers une substitution de la densité d'énergie d'XC de la LDA $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho]$ par une densité d'énergie $\varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho, \vec{\nabla}\rho]$ dépendant non seulement de la densité de charge mais aussi du gradient de cette densité.

En général, les approches GGA s introduisant semi-localement les non homogénéités de la densité (à travers un développement de l'énergie d'XC en série de puissance de la densité et de ses gradients) ont amélioré les résultats de la LDA pour les cas atomiques et moléculaires, leur succès dans le cas des solides est sensiblement dépendant de la nature des systèmes (matériaux) traités et des propriétés recherchées.

En effet, pour les systèmes métalliques à base d'éléments de transition *TMs* (*Transition metals*), la GGA a offert une meilleure description de leurs propriétés à l'état fondamental que la LDA , cette dernière sous-estimant les paramètres de réseau des séries $4d$ et $5d$ ainsi que les énergies des éléments magnétiques $3d$. Les énergies cohésives

($E_{coh} = E_{atom} - E_{solid}$) de ces *TMs* calculées par la *GGA* sont meilleures que celles obtenues par la *LDA* [96]; les deux approximations donnant aussi lieu à de bonnes structures de bandes (très semblables à celles de l'expérimental).

Le traitement des solides semi-conducteurs et des isolants sur la base d'une application de la *GGA* a révélé une sous-estimation des valeurs de leurs gaps d'énergie. C'est la raison de cette multitude de versions de *GGA*¹⁰ développées à nos jours, des versions se différenciant essentiellement par la forme de leurs termes en gradient. Autrement dit, la raison de cette diversité des versions de la *GGA* est essentiellement liée à la liberté de choix du gradient de leurs densités (et donc de leurs densités d'énergie d'XC), un choix inexistant dans la *LDA*, utilisant une fonctionnelle d'XC définie d'une seule et unique façon.

L'ensemble de ces versions *GGA*s a permis d'aller au-delà de la *LDA* (en remédiant à certaines de ses limites) mais sans pour autant la corriger complètement. En fait, le rôle joué séparément par chacun des termes additionnels mis en jeu dans les différentes versions de la *GGA* dans le développement de l'énergie d'XC est encore mal défini¹¹.

D'un point de vue théorique, les différentes *GGA*s sont basées sur l'idée commune d'une écriture de l'énergie d'XC sous la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = E_{XC}^{LDA}[\rho] + \int g_{XC}[\rho, \vec{\nabla}\rho] \cdot d\vec{r} \quad (3.58)$$

Le développement généralisé du gradient est interprété en termes d'un développement de cette énergie en une somme infinie des termes additionnels, en gradient ($\vec{\nabla}\rho$) :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = E_{XC}^{LDA}[\rho] + \int B_{XC}[\rho] \cdot \frac{|\vec{\nabla}\rho|^2}{\rho^{4/3}} d\vec{r} + \int C_{XC}[\rho] \cdot \frac{|\vec{\nabla}\rho|^4}{\rho^{8/3}} d\vec{r} + \dots \quad (3.59)$$

L'expression de l'énergie d'XC mise en œuvre par la version *LM-GGA* de *Langreth-Mehl* est explicitée sous la forme :

$$E_{XC, LM}^{GGA}[\rho] = \underbrace{E_{X, exact}^{LDA}[\rho] + E_C^{RPA}[\rho]}_{E_{XC}^{LDA}[\rho]} + a \cdot \int (2e^{-\lambda} - \frac{7}{9}) \cdot \frac{|\vec{\nabla}\rho|^2}{\rho^{4/3}} d\vec{r} \quad (3.60)$$

$$\text{avec } \lambda = b \cdot \frac{|\vec{\nabla}\rho|}{\rho^{7/6}}, \quad a = \frac{\Pi}{16(3\Pi^2)^{4/3}} = 2.143 \times 10^{-3}, \quad b = (9\Pi)^{1/6} \cdot f = 0.269, \quad f = 0.15$$

10. Versions des *GGA*s développées {*PW-GGA* [90, 97–99], *LM-GGA* [100, 101], *PBE-GGA* [102, 103], *Meta-GGA*, *Hybrid-GGA* et *EXX* [96]...}.

11. Dans la limite des basses densités, les non-localités de la *GGA* (des termes en $|\vec{\nabla}\rho|^2$) sont annulées donnant lieu à la *LDA*, *Perdew-Wang* (1991) ont utilisé la paramétrisation de *Rasolt-Geldart* [104] (allant au-delà de la *RPA*) dans leurs calculs de la limite des hautes densités.

Le terme de corrélation utilisé dans cette paramétrisation est celui de *Von Barth-Hedin* (calculé par la *RPA*) :

$$E_C^{RPA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = E_{C,VBH}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \varepsilon_{C,VBH}[\rho, x^{\uparrow(\downarrow)}] \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d\vec{r}$$

En termes de potentiels, ceux utilisés par cette méthode *LM-GGA* sont déduits du potentiel de *von Barth-Hedin*, $v_C^{RPA} \equiv v_{C,VBH}^{RPA}$:

$$\left\{ \begin{array}{l} v_{XC,LM}^{GGA}[\rho] = \underbrace{v_{X,exact}^{LDA}[\rho] + v_C^{RPA}[\rho]}_{v_{XC}^{LDA}[\rho]} + 2a\rho^{-1/3} \left\{ -18f^2 \left[\frac{\Delta\rho}{\rho} - \frac{|\vec{\nabla}\rho|^2}{\rho} \right] \right\} \\ -2e^{-\lambda} \left[\left(1 - \frac{\lambda}{2}\right) \frac{\Delta\rho}{\rho} - \left(\frac{2}{3} - \frac{11}{6}\lambda + \frac{7}{12}\lambda^2\right) \frac{|\vec{\nabla}\rho|^2}{\rho^2} + \lambda(\lambda - 3) \frac{\vec{\nabla}\rho \cdot \vec{\nabla}|\vec{\nabla}\rho|}{2\rho \cdot |\vec{\nabla}\rho|} \right] \end{array} \right.$$

Cette version de *Langreth-Mehl* de la *GGA* (*LM-GGA*) a révélé son efficacité pour l'étude des atomes, des molécules, des solides massifs et des surfaces à travers, d'un coté, une nette amélioration des résultats de la *LDA* et, de l'autre coté, une possibilité de calcul avec une précision comparable sinon meilleure à celle de la correction self-interaction (*Self Interaction Correction*, *SIC*) [90] dans le cas des atomes, des molécules, des massifs et des surfaces métalliques [105, 106].

En fait, cette méthode *LM-GGA* utilisant la *RPA* comme méthode d'approximation de base est appropriée aussi bien aux systèmes uniformes qu'aux systèmes non-uniformes tout en manifestant une amélioration substantielle sur la *RPA* [107].

La correction non-locale apportée par la *LM-GGA* couplée avec les termes locaux de la *RPA* de *VBH* [108] ont permis une bonne approximation de calcul des termes des énergies d'XC des systèmes métalliques.

3.2.6.3 Au-delà de la *GGA* : les Fonctionnelles hybrides

Les méthodes *GGA* permettent d'obtenir une amélioration des résultats par rapport à une approche locale. Cependant, comme décrit plus haut, l'approche *GGA* n'est pas toujours suffisante pour une description correcte de diverses propriétés chimiques des composés. C'est pourquoi, à partir du milieu des années 1990, de nouveaux types de fonctionnelles ont été développées de manière à aller au-delà des résultats fournis par des méthodes *GGA*.

Les fonctionnelles dites *méta-GGA* (ou *m-GGA*) font ainsi intervenir dans les équations le *laplacien* (c'est-à-dire la dérivée seconde) de la densité. Celles-ci permettent un gain de précision dans la détermination des propriétés moléculaires mais posent certains problèmes au niveau de la stabilité numérique. On peut citer comme exemple de

fonctionnelle *m-GGA*, la fonctionnelle de corrélation *B95* développée par *Becke* [109]. Un degré de précision supplémentaire est atteint en combinant l'échange et la corrélation obtenues par des méthodes *GGA* avec un certain pourcentage d'échange décrit par la théorie *Hartree-Fock* [61]. Les fonctionnelles construites sur ce principe sont qualifiées de *fonctionnelles hybrides*; on parle alors de fonctionnelles *H-GGA* (*hybrid-GGA functional*). La détermination du pourcentage d'échange *Hartree-Fock* à inclure dans la fonctionnelle est essentiellement déterminée de manière empirique. L'utilisation de ce type de fonctionnelle permet une amélioration significative des résultats et est devenue depuis plusieurs années le choix le plus populaire dans le domaine de la chimie quantique. La fonctionnelle d'échange-corrélation hybride *B3LYP* représentait ainsi 80% d'utilisation sur la période 1990-2006 [110].

Les fonctionnelles *HM-GGA* (*Hybrid-Meta GGA functional*) représentent une nouvelle classe de fonctionnelles et font actuellement l'objet de nombreux développements. Le concept est similaire à l'approche des fonctionnelles hybrides, la différence est que l'on part de fonctionnelle *m-GGA* à la place de *GGA*. Ces fonctionnelles font donc intervenir l'échange *Hartree-Fock*, la densité électronique et son gradient ainsi que la densité électronique de l'énergie cinétique (c'est-à-dire le *laplacien* de la densité). C'est le cas, par exemple, de la fonctionnelle *B1B95* [109].

La hiérarchie actuelle des principales catégories de fonctionnelles utilisées couramment est décrite de façon schématique dans le Tableau 3.2 (ordre de précision décroissant du haut vers le bas du tableau).

TABLE 3.2 – Hiérarchie des principales catégories des fonctionnelles d'échange-corrélation.

Famille de fonctionnelle	Dépendance
Hybride	Échange exacte, $ \nabla\rho(\vec{r}) , \rho(\vec{r})$
méta-GGA	$ \nabla\rho(\vec{r}) , \nabla^2\rho_{i\sigma}(\vec{r}), \tau(\vec{r})$
GGA	$ \nabla\rho(\vec{r}) , \rho(\vec{r})$
LDA	$\rho(\vec{r})$

3.2.6.4 La méthode DFT+U [111, 112]

Parmi les problèmes de l'approximation *LSDA* nous retrouvons donc la continuité de l'énergie totale et du potentiel qui en dérive par rapport au nombre N d'électrons, ainsi

que la présence de résidus de l'auto-interaction contenus dans le potentiel de *Hartree*. Ces problèmes résultent du fait que cette approximation est construite suivant une approche de type "champ moyen". De plus, la fonctionnelle d'échange et de corrélation étant construite sur un modèle de gaz d'électrons homogène, cette approximation n'introduit donc par définition que de faibles couplages. Les modèles de type Hamiltonien (modèle de *Mott-Hubbard* ou d'impureté d'*Anderson* par exemple) semblent être une voie plus naturelle pour traiter des systèmes présentant de fortes corrélations, comme par exemple dans le cas des isolants de *Mott* tels que les oxydes de métaux de transition dont les couches *d* ou *f* sont incomplètes ou les composés à base de terres rares.

Le modèle de *Mott-Hubbard* exprime de façon explicite l'opposition entre l'énergie cinétique (qui dépend de la largeur de bande définie par l'intégrale de saut t) et la répulsion de *Coulomb* U entre électrons appartenant à un même atome. C'est le rapport entre ces deux énergies qui va déterminer la nature "localisée" ou non d'un électron. La méthode *LDA+U* présentée dans cette partie s'avère être une combinaison de l'approximation *LDA* et de ce type de modèle : une correction est apportée localement, uniquement sur les orbitales *d* dans le cas qui nous intéresse, par le biais de l'introduction d'un terme de type *Hubbard* $\frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j$.

Cette méthode *DFT+U* permet d'obtenir des résultats corrects à la fois pour l'énergie de cohésion, la largeur de bande interdite (gap) et le moment magnétique. L'énergie calculée en *DFT+U* est donnée par la relation générale suivante :

$$E^{LDA+U} \left[\rho^\sigma(\vec{r}), \{n_{lm}^\sigma\} \right] = E^{LSDA} \left[\rho^\sigma(\vec{r}) \right] + E_U^{on-site} \left[\{n_{lm}^\sigma\} \right] - E_{dc} \left[\{n_{lm}^\sigma\} \right] \quad (3.61)$$

avec E^{LDA+U} l'énergie totale du système, E^{LSDA} l'énergie *LSDA* du système, $E_U^{on-site}$ l'énergie de *Hartree-Fock* provenant des interactions sur site entre électrons localisés et E_{dc} terme de double comptage qui corrige les contributions à l'énergie totale incluses à la fois dans E^{LDA} et $E_U^{on-site}$.

L'énergie d'interaction sur site $E_U^{on-site}$ dépend du nombre d'électrons qui occupent les orbitales localisées ϕ_{Ilm}^σ centrées sur un atome I et caractérisées par un moment angulaire l , un nombre quantique magnétique m et un spin α . Les nombres d'occupation n_{Ilm}^σ sont obtenus par projection des orbitales *DFT* de *Kohn-Sham* pour le système total en un ensemble de ces orbitales localisées. La valeur N_{Il}^σ correspond au nombre total d'électrons pour un spin et un moment angulaire donnés qui sont localisés sur I , en d'autres termes $N_{Il}^\sigma = \sum_m n_{Ilm}^\sigma$.

L'équation 3.61 montre que l'énergie du système obtenue en $LDA+U$ est calculée à partir de l'énergie provenant de l'approximation $LSDA$ à laquelle un terme correctif, E_U , est ajouté. Ce terme qui prend mieux en compte les corrélations électroniques va remplacer une partie de l'énergie mal calculée dans l'approximation $LSDA$.

Une des difficultés de la méthode $LDA+U$ réside dans l'identification de E_{dc} . Plusieurs versions de la méthode $LDA+U$ existent en raison des différentes expressions qui ont été proposées pour E_{dc} [113–116]. Les deux versions les plus couramment utilisées sont $LDA + U^{AMF}$ "Around Mean Field" et $LDA + U^{FLL}$ "Fully Localized Limit".

- **Approximation $LDA + U^{AMF}$:**

Les premiers développements sur la méthode $LDA+U$ ont été réalisés par *Anisimov* et al. [113]. Ces développements avaient abouti à une première expression pour l'énergie totale. *Czyzyk* and *Sawatzky* [115] ont par la suite repris cette expression de l'énergie pour y apporter quelques modifications. Ils ont d'une part proposé de remplacer les paramètres U et J introduits par *Anisimov* et al. par des matrices $U_{mm'}$ et $J_{mm'}$ ¹², afin de tenir compte de l'anisotropie introduite par la structure du système. D'autre part, ils ont introduit le fait que l'occupation moyenne n^0 des orbitales atomiques sur lesquelles la correction est appliquée (orbitales d) est dépendante du spin de l'électron. L'équation ainsi obtenue est la suivante :

$$E^{LSDA+AMF} = E^{LSDA} + \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} U_{mm'} (n_{m\sigma} - n_{\sigma}^0) \times (n_{m'-\sigma} - n_{-\sigma}^0) \quad (3.62)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{m,m' \neq m,\sigma} (U_{mm'} - J_{mm'}) (n_{m\sigma} - n_{\sigma}^0) \times (n_{m'\sigma} - n_{\sigma}^0)$$

où E^{LSDA} est l'énergie calculée dans l'approximation $LSDA$ et les $n_{m\sigma}$ correspondent aux occupations des différentes orbitales pour les états localisés (avec $n^0 = [2(2l+1)]^{-1} \sum_m n_{m\sigma}$, l'occupation moyenne sur ces orbitales pour un spin donné).

Cette formulation de l'énergie fait donc intervenir des termes qui vont permettre une polarisation des orbitales en développant une partie de l'énergie pour les états localisés

12. Des informations sur la structure des matrices $U_{mm'}$ et $J_{mm'}$ peuvent être trouvées dans les travaux de *Condon et Shortley* [117] et [118]. Ces matrices peuvent être dans un cas général définies à partir d'une combinaison faisant intervenir les coefficients de Clebsch-Gordan et les intégrales de Slater : $U_{mm'} = \langle m, m' | V_{ee} | m, m' \rangle$ et $J_{mm'} = \langle m, m' | V_{ee} | m', m \rangle$ (avec V_{ee} qui décrit l'interaction de Coulomb).

autour de la solution en champ moyen.

Czyzyk and *Sawatzky* [115] ont ensuite reformulé cette équation (Eq. 3.62) pour arriver à une expression ayant la même forme que l'équation Eq. 3.61¹³. E_U et E_{dc} sont définis dans les équations Eq. 3.63 et Eq. 3.64 suivantes :

$$E_U = \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} U_{mm'} n_{m\sigma} n_{m'-\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{m,m' \neq m,\sigma} (U_{mm'} - J_{mm'}) n_{m\sigma} n_{m'\sigma} \quad (3.63)$$

$$E_{dc}^{AMF} = UN_{\uparrow}N_{\downarrow} + \frac{1}{2}(N_{\uparrow}^2 + N_{\downarrow}^2) \frac{2l}{2l+1}(U - J) \quad (3.64)$$

où U et J correspondent à la moyenne des matrices $U_{mm'}$ et $J_{mm'}$ sur toutes les paires mm' possibles ; N_{σ} est égal à $(2l+1)n_{\sigma}^0$.

- **Approximation $LDA + U^{FLL}$:**

La seconde version, que nous appellerons $LDA + U^{FLL}$ ¹⁴ est certainement la plus couramment utilisée. Elle a été proposée par *Anisimov* et al. [114]¹⁵. Dans cette version, il est préconisé de soustraire un terme E_{dc} qui correspond à la "limite atomique", c'est à dire la valeur qu'aurait ce terme pour un atome isolé (Eq. 3.65). Ce choix peut se justifier par le fait que la méthode $LDA + U$ est employée afin de mieux traiter les électrons des couches d ou f , alors que ces mêmes électrons sont plongés dans un réservoir d'électrons délocalisés s et p . Le terme E_{dc} proposé dans cette version paraît donc plus judicieux que celui proposé pour la version AMF dans la mesure où l'on souhaite bien distinguer la contribution d'électrons très localisés de celle d'électrons délocalisés. Le terme E_{dc} est donné par :

$$E_{dc}^{FLL}[\{n^{\sigma}\}] = \frac{1}{2}UN(N-1) - \frac{1}{4}JN(N-2) \quad (3.65)$$

avec $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ et $N_{\uparrow} = N_{\downarrow}$ car l'échange dans l'approximation $LSDA$ est partiellement pris en compte de façon à ce que les nombres d'électrons avec différentes projections de

13. Les termes E_U et E_{dc} sont respectivement appelés H_{int} et $\langle H_{int} \rangle$ dans [115]. E_{dc} (ou $\langle H_{int} \rangle$) est un terme issu d'un calcul en champ moyen.

14. La dénomination $LDA + U^{FLL}$ est utilisée dans ce paragraphe afin de bien distinguer cette version de la version "AMF". Par la suite, lorsque la méthode $LDA + U$ sera évoquée sans précision, il s'agira toujours de la version "FLL".

15. Cette version a également été reprise dans d'autres travaux sous des formes qui peuvent apparaître plus ou moins similaires. On notera par exemple que *Czyzyk* et *Sawatzky*, ont par exemple proposé une expression de E_{dc} appelée $E^{at\ lim}$ un peu différente de celle présentée ici du fait que l'hypothèse $N_{\uparrow} = N_{\downarrow}$ n'est pas prise en compte.

spin soient égaux.

Les deux variantes de la méthode $LDA + U$ ayant été exposées, nous pouvons maintenant nous attacher à voir quel sera l'effet de la correction introduite par cette méthode sur la structure électronique. Comme nous l'avons vu, cette correction fait intervenir deux paramètres U et J .

D'après les équations précédentes, il est donc possible d'en déduire la correction apportée sur le potentiel pour les deux versions (Eq. 3.66 pour la première version et Eq. 3.67 pour la seconde).

$$\Delta V_{m,\sigma}^{AMF} = (U - J) \left(\langle n^\sigma \rangle - n_m^\sigma \right) \quad (3.66)$$

$$\Delta V_{m,\sigma}^{FLL} = (U - J) \left(\frac{1}{2} - n_m^\sigma \right) \quad (3.67)$$

Les deux équations Eq. 3.66 et Eq. 3.67 permettent de voir plus simplement le principal effet de la méthode $LSDA + U$. Pour les deux expressions, les valeurs du potentiel V calculées seront, à un facteur multiplicatif prêt, augmentées de $+\frac{1}{2}(U - J)$ ou diminuées de $-\frac{1}{2}(U - J)$. En d'autres termes, les bandes correspondantes aux orbitales pour lesquelles la correction est utilisée seront décalées vers les hautes énergies lorsqu'elles sont inoccupées ou vers les basses énergies si elles sont occupées : la largeur de bande interdite au niveau de *Fermi* pour des matériaux isolants sera augmentée.

La version FLL (Eq. 3.67) décrit alors un comportement correct dans le cas d'une orbitale totalement occupée ($n_i = 1$) ou inoccupée ($n_i = 0$) et semble ainsi mieux convenir pour des systèmes fortement corrélés pour lesquels la méthode AMF donnera des résultats non réalistes. Un nouveau problème intervient alors, qui est celui du choix de la version de la méthode $LSDA + U$ à utiliser, sachant que la majorité des cas étudiés sont des intermédiaires entre systèmes faiblement et fortement corrélés.

Le choix de U dépend bien évidemment de la version utilisée. Certains cas ont montré que la méthode FLL pouvait donner des résultats similaires avec une valeur de U inférieure à ceux obtenus avec la méthode AMF [119].

Les deux paramètres U et J doivent être fixés par l'utilisateur. Ils sont généralement déduits de comparaisons entre calcul et expérience, grâce à des grandeurs pertinentes comme les largeurs de bande interdite au niveau de *Fermi* ou les valeurs de moments magnétiques par atome. Certains travaux ont également été réalisés pour tenter de

calculer la valeur de l'interaction de *Coulomb* effective $U_{eff} = U - J$.

D'après *Herring* [120] U_{eff} pourrait être défini, en prenant l'exemple de deux atomes possédant n électrons $3d$, comme le coût en énergie pour transférer un électron $3d$ d'un de ces atomes à l'autre (Eq. 3.68).

$$2(d^n) \longrightarrow d^{n+1} + d^{n-1} \quad (3.68)$$

Cette expression peut être compliquée si l'on tient compte de l'écrantage des autres électrons ($4s, 4p$) et du fait que le nombre d'électrons $4s$ peut varier si l'on passe de n à $(n+1)$ ou $(n-1)$ électrons $3d$. *Herring* a discuté de la renormalisation du paramètre U_{eff} pour tenir compte à la fois de l'écrantage des électrons $4s$ et $4p$, mais aussi pour tenir compte de l'extension radiale des orbitales $3d$ lorsque l'on change le nombre d'électrons. *Herring* est arrivé à la conclusion qu'à l'intérieur de la sphère de *Wigner-Seitz*, le changement du nombre d'électrons $3d$ est parfaitement écranté par un changement du nombre d'électrons $4s$ ou $4p$ de signe opposé. La réaction ainsi produite est définie par l'équation Eq. 3.69.

$$2(d^n s^1) \longrightarrow d^{n+1} s^0 + d^{n-1} s^2 \quad (3.69)$$

En reprenant la formule simplifiée Eq. 3.68, il est possible de mettre en valeur l'importance du paramètre U_{eff} pour résoudre l'un des problèmes déjà mentionnés dans l'approximation *LSDA* : la continuité de l'énergie par rapport au nombre N d'électrons. Pour des électrons localisés, il est en effet impératif de retrouver la discontinuité par rapport à N . Cette discontinuité peut-être résumée par l'équation Eq. 3.70.

$$E(N+1) + E(N-1) - 2E(N) = U - J = I - A \quad (3.70)$$

avec I , l'énergie d'ionisation et A l'affinité électronique. La Fig. 3.3 permet de visualiser schématiquement la contribution amenée par l'approximation *LDA* et celle correspondant à la correction dépendant de U dans un résultat obtenu grâce à la méthode *LDA+U*.

Les équations Eq. 3.68 et Eq. 3.70 qui définissent U_{eff} permettent d'aboutir à l'équation Eq. 3.71 proposée par *Anisimov* et *Gunnarsson* [121]. Cette équation permet de calculer la valeur de l'interaction effective de *Coulomb* U_{eff} décrite juste avant. L'équation Eq. 3.71 tient de plus compte de la variation du niveau de *Fermi* qui intervient dans le cas d'une cellule finie. Ce calcul est réalisé dans l'approximation *LDA* contrainte et en suivant la méthode proposée par *Gunnarsson* et al. [122] : l'occupation des orbitales

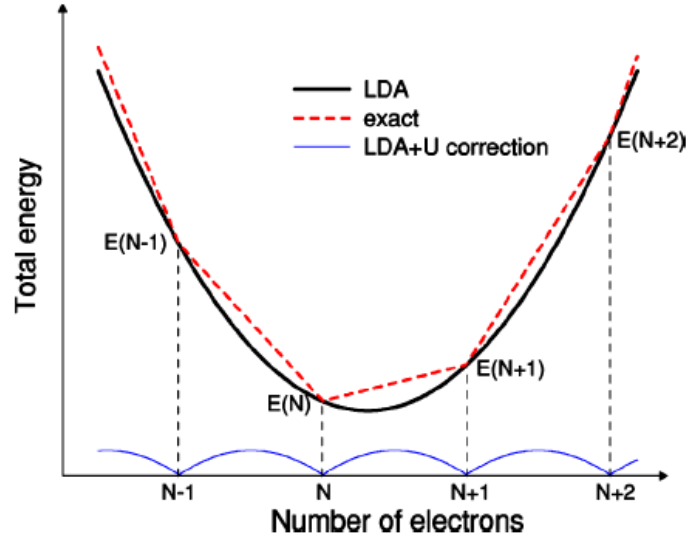


FIGURE 3.3 – **Méthode LDA+U** - Représentation schématique des variations de l'énergie totale en fonction du nombre d'électrons dans un système atomique générique, en contact avec un réservoir. La courbe du bas est tout simplement la différence entre les deux autres courbes : l'une correspondant à l'énergie *LDA* et l'autre au résultat "exact" (d'après [123]).

de chaque atome est bien contrôlée; on construit une supercellule dont l'atome central est considérée comme une impureté avec pour occupation des orbitales $3d(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{n}{2})$; les autres atomes ont pour occupation des orbitales $3d(\frac{n}{2}, \frac{n}{2})$. L'expression du paramètre U_{eff} est alors donnée par :

$$\begin{aligned}
 U_{eff} = & \varepsilon_{3d\uparrow}\left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{n}{2}\right) - \varepsilon_{3d\uparrow}\left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{n}{2} - 1\right) \\
 & - \varepsilon_F\left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{n}{2}\right) - \varepsilon_F\left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{n}{2} - 1\right)
 \end{aligned} \tag{3.71}$$

Comme il a été déjà mentionné, les matrices $U_{mm'}$ et $J_{mm'}$ peuvent être exprimées comme des combinaisons d'intégrales de *Slater*. D'après *Madsen et Novak* [124], l'expression de U_{eff} en terme d'intégrales de *Slater* équivaut à :

$$U - J = F_{eff}^0 = F^0 - \frac{(F^2 + F^4)}{14}$$

(où les expressions des intégrales de *Slater* sont rappelées dans les équations Eq. 3.72 et Eq. 3.73). L'écrantage dû à F^2 et F^4 étant faible, les valeurs de $J = \frac{(F^2 + F^4)}{14}$ peuvent

être déduites des valeurs atomiques. Si cela est nécessaire, connaissant F_{eff}^0 et J , il est alors possible de déterminer facilement U :

$$U = F^0 = \frac{1}{(2l+1)^2} \sum_{m,m'} \langle m, m' | V_{ee} | m, m' \rangle \quad (3.72)$$

$$J = \frac{F^2 + F^4}{14} = \frac{1}{2l(2l+1)} \sum_{m \neq m', m'} \langle m, m' | V_{ee} | m', m \rangle \quad (3.73)$$

avec comme valeur atomique pour les électrons d , $\frac{F^4}{F^2} = 0.625$.

Au cours de cette description de la méthode $LSDA+U$, il a été montré en quoi les corrections apportées pouvaient permettre de tenir compte de la localisation des électrons fortement corrélés et ainsi en quoi cette méthode pouvait permettre l'apparition de bandes interdites plus larges qu'en LDA . Cette méthode a également pour effet d'augmenter les valeurs de moments magnétiques de spin.

La méthode $LDA+U$ a été initialement implémentée dans des logiciels de type $LMTO-ASA$, puis dans des codes utilisant la méthode $LAPW$ qui sera décrite plus loin [125]. Elle est disponible dans le code *Wien2k*. Des calculs ont été réalisés avec ce code à la fois pour l'étude de matériaux avec l'approximation $LDA+U$ [119, 124], mais également pour déterminer U_{eff} [124].

Chapitre 4

Méthodes

4.1 Méthodes de la structure électronique

Il existe plusieurs méthodes de calcul de la structure électronique selon la théorie *DFT*. Leur point commun est la résolution des trois équations de *Kohn et Sham* de façon auto-cohérente. Ces méthodes diffèrent par la forme du potentiel utilisée et par les fonctions d'ondes prises comme base. Il est donc important de faire un choix convenable d'une base de fonctions d'ondes pour la résolution de ces équations. Parmi ces méthodes, on cite les trois groupes principaux suivants :

- les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (*LCAO : Linear Combination of Atomic Orbitals*) [127, 128].
- les méthodes des ondes planes orthogonalisées (OPW : *Orthogonal Plane Wave*) et leurs dérivées [128, 129] applicables aux bandes de conduction de caractère « *s-p* » des métaux simples.
- les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (*APW : Augmented Plane Wave*) [12]; les méthodes linéarisées mises au point par *Andersen* [1]; celles des ondes planes augmentées linéarisées (*LAPW : Linear Augmented Plane Wave*) et celles des orbitales « *muffin-tin* » linéarisées (*LMTO : Linear Muffin-tin Orbitals*).

Dans chacune de ces méthodes, les orbitales de *Kohn et Sham* sont de la forme suivante :

$$\Psi_i(r) = \sum_{\alpha} C_{i,\alpha} \phi_{\alpha} \quad (4.1)$$

où ϕ_{α} sont les fonctions de base et les $C_{i,\alpha}$ sont les coefficients de développement correspondants [6]. Pour un choix de fonctions de base donné, la résolution des équations de

Kohn et *Sham* revient alors à déterminer les coefficients $C_{i,\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

Les critères qualifiant une base sont : son efficacité, sa simplicité et son exactitude. Ces trois grandes caractéristiques vont se retrouver dans :

- Le nombre de fonctions de base nécessaires pour atteindre la convergence.
- Le fait que la base favorise plus certaines régions de l'espace que d'autres (en étant par exemple plus flexible près des noyaux).
- La difficulté à calculer les éléments de matrice des différents opérateurs.
- La possibilité d'améliorer ou non la base par l'ajout arbitraire de fonctions du même type.

4.1.1 Les grands types de bases

4.1.1.1 Base localisée autour d'un site atomique

C'est par définition la base la plus proche des considérations de la chimie. En effet, la notion d'orbitale associée à un atome donné est aisément déductible d'une telle approche. Ces fonctions de base ont pour particularité d'être centrées sur les atomes. Elles sont de façon générale composées d'une partie radiale (gaussienne, orbitale de Slater,...) et d'une partie angulaire (harmoniques sphériques). De ce fait, leur mise en équation est ardue. Par contre, elles donnent assez aisément accès au caractère des orbitales (bandes) en interaction, s , p , d et f .

4.1.1.2 Base délocalisée

Les ondes planes sont idéales du point de vue du physicien, car elles ne préfigurent en rien la forme de la fonction d'onde finale. Il est de plus aisé de les mettre en équation et l'augmentation du nombre d'ondes planes entraîne une plus grande précision dans le calcul.

Partant des fonctions de *Kohn* et *Sham* définies à partir du théorème de *Bloch* :

$$\Psi_j^k(r) = U_j^k e^{ik \cdot r} \quad (4.2)$$

soit une fonction périodique multipliée par une onde plane. Si la fonction périodique est également une onde plane, alors la mise en équation sera beaucoup plus simple que dans le cas précédent (base localisée). C'est là le véritable avantage des méthodes ayant des ondes planes comme fonction de base, car elles sont les plus simples à mettre en œuvre.

4.1.1.3 Base mixte

Ce type de base est à la fois composé de fonctions localisées autour des sites atomiques et de fonctions délocalisées entre les atomes. Elles sont de ce point de vue à l'interface entre les bases de la chimie et de la physique. En effet, elles offrent à la fois la possibilité d'utiliser un langage en terme d'orbitales et sont également suffisamment flexibles pour pouvoir décrire correctement la fonction d'onde près des noyaux et entre les atomes.

Cette diversité dans les bases utilisées est liée à la manière de représenter le potentiel ionique. Dans le cas d'un potentiel traité de façon exacte, deux comportements nécessitent d'être pris en compte :

1. Sa forte variation en $\frac{1}{r}$ à proximité des noyaux.
2. Sa variation modérée entre les atomes (liaison chimique)

De ce cas précis, il devient clair qu'une base constituée de fonctions délocalisées telles que les ondes planes ne conviendra pas à la description de l'évolution de la fonction d'onde et de la densité électronique à proximité des noyaux.

L'une des méthodes couplant base mixte et potentiel complet est la méthode dite *FP-LAPW* (*Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave*). Avant d'entamer cette méthode *FP-LAPW* support de notre étude, on commence tout d'abord par décrire la méthode (APW) et les motivations derrière le développement de cette méthode.

4.1.2 La méthode des ondes planes augmentées *APW*

En 1937, *Slater* [12] a développé la méthode des ondes planes augmentées (*APW*). Après plusieurs modifications faites par *Anderson* [1], cette méthode devient la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*LAPW*). *Slater* stipule qu'au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « *Muffin-Tin* » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère S_α de rayon R_α . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'ondes 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.4.1.

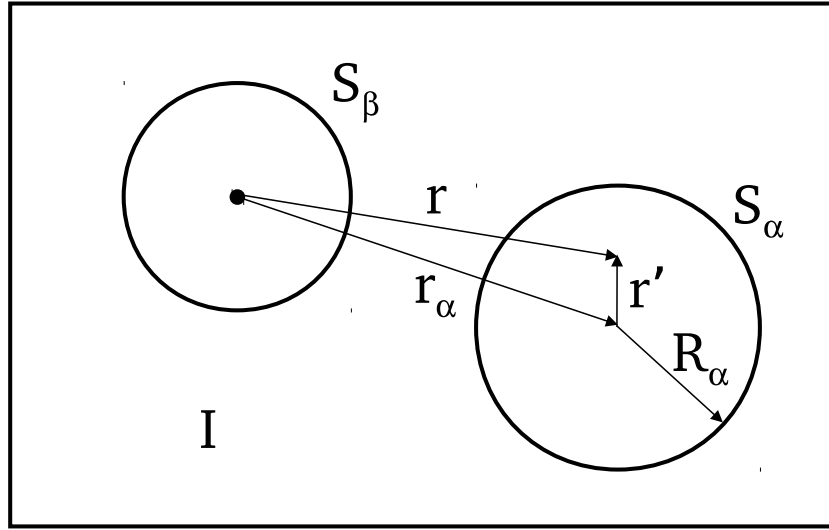


FIGURE 4.1 – **Méthode APW** - Division d'une cellule unitaire en région *interstitielle* (I) et régions *muffin-tin* (sphères S_α, S_β), dans le cas de deux atomes non équivalents. Le point noir est l'origine du système d'axes (qui peut mais n'a pas besoin de se coïncider avec le noyau de l'atome) [130]

$$\psi_G^K(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{K}+\vec{G}} U_l^\alpha(r', E) Y_{lm}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (4.3)$$

où Ω le volume de la cellule unité, \vec{K} est le vecteur de l'espace réciproque décrivant un point dans la zone de *Brillouin* du système et \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque. Notons ici que la base APW est toujours dépendante de \vec{K} . La position à l'intérieur de la sphère MT est donnée par rapport au centre de celle-ci telle que $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_\alpha$. Les Y_{lm} correspondent aux harmoniques sphériques, $A_{lm}^{\alpha, \vec{K}+\vec{G}}$ sont des paramètres et E a la dimension d'une énergie. Les fonctions U_l^α sont des solutions régulières de la partie radiale de l'équation de *Schrödinger* pour un atome libre et pour une énergie E, qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l^\alpha(r) = 0 \quad (4.4)$$

où $V(r)$ représente le potentiel *Muffin-Tin* et E_l l'énergie de linéarisation.

Pour assurer la continuité de la fonction $\psi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients $A_{lm}^{\alpha, \vec{K}+\vec{G}}$ doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes

planes existantes dans les régions interstitielles, ceux-ci sont exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm}^{\alpha, \vec{K}+\vec{G}} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l^\alpha(R_\alpha, E)} \sum_G C_G J_l(|K+G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (4.5)$$

avec J_l est la fonction de *Bessel* donnée par :

$$J_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} j_{l+\frac{1}{2}}(x)$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode *APW*. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et 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_1 . En conséquence, l'énergie E_1 doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. La méthode *APW*, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l^\alpha(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation Eq. 4.5. En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l^\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode *APW* ont été apportées, notamment celles proposées par *Koelling* [131] et par *Andersen* [1]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\psi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales U_l^α et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l^\alpha(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode *FP-LAPW*.

4.1.3 Principe de la méthode *LAPW*

La méthode *LAPW* (*Linearized Augmented Plane Wave*), développée par *Andersen* [1], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (*APW*) élaborée par *Slater* [12, 132].

Dans la méthode *LAPW*, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales $U_l^\alpha(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l^\alpha(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l^α sont définies comme dans la méthode *APW* mais la fonction $\dot{U}_l^\alpha(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} \dot{U}_l^\alpha(r) = rU_l^\alpha(r) \quad (4.6)$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales $U_l^\alpha(r)$ et $\dot{U}_l^\alpha(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur.

Si la fonction radiale $U_l^\alpha(r, E)$ est calculée pour une énergie E_0 , on peut effectuer un développement de *Taylor* pour la calculer à des énergies au voisinage de celle-ci (E_0) :

$$U_l^\alpha(r', \epsilon_{\vec{K}}^n) = U_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \epsilon_{\vec{K}}^n) \underbrace{\frac{\delta U_l^\alpha(r', E)}{\delta E} \Big|_{E=E_0}}_{\dot{U}_l^\alpha(r', E_0)} + O((E_0 - \epsilon_{\vec{K}}^n)^2) \quad (4.7)$$

où $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

En remplaçant les deux premiers termes du développement de *Taylor* de $U_l^\alpha(r', E)$ dans *APW* Eq. 4.3 pour une énergie fixe E_0 , on définit ainsi les fonctions d'onde de base de la méthode *LAPW* :

$$\psi_G^K(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left(A_{lm}^{\alpha, \vec{K}+\vec{G}} U_l^\alpha(r', E_0) + B_{lm}^{\alpha, \vec{K}+\vec{G}} \dot{U}_l^\alpha(r', E_0) \right) Y_{lm}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (4.8)$$

où les coefficients $B_{lm}^{\alpha, \vec{K}+\vec{G}}$ correspondants à la fonction $\dot{U}_l(r)$ sont de même nature que les coefficients $A_{lm}^{\alpha, \vec{K}+\vec{G}}$ et sont déterminés de telle sorte à satisfaire aux conditions de continuité entre la région interstitielle et la sphère MT. Les fonctions *LAPW* sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode *APW*. A l'intérieur des sphères, les fonctions *LAPW* sont mieux adaptées que les fonctions *APW*. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions *APW* constituées d'une seule fonction radiale.

La méthode *LAPW* assure ainsi 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* qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la

méthode *LAPW* entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions *LAPW* forment une bonne base qui permet, avec une seule E_l , 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*. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode *LAPW*.

Takeda et *Kubler* [133] ont proposé une généralisation de la méthode *LAPW* dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N - 1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode *LAPW* standard pour $N = 2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que celui de la méthode *LAPW* standard.

La méthode *LAPW* dans sa version potentiel complet dite *FP-LAPW* (*Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave*) est fondamentalement la méthode *LAPW* utilisée avec un potentiel complet. Elle va au delà de l'approximation *Muffin-tin* : le potentiel n'est pas contraint à être sphérique dans les sphères et constant entre elles. Ces méthodes dites à potentiel complet sont d'une très grande précision pour le calcul de l'énergie totale. La méthode *FP-LAPW* est donc une méthode qui a le double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des fonctions d'ondes des électrons. Elle sera donc une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême. Le potentiel complet aura lui aussi deux formes selon la région considérée.

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V_G e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} V_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (4.9)$$

Jusqu'ici il n'a pas été spécifié quel état électronique était calculé. Il faut en effet séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la liaison atomique des états de valence. Les états de cœur doivent rester à l'intérieur de la sphère MT, mais à cause des hybridations électroniques, certains états sont appelés "*semi-cœur*" puisqu'ils participent

à la liaison mais d'une faible part. Afin de résoudre ce problème de gestion des divers états, *Singh* [134] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de *cutoff* des ondes planes. Cette notion d'orbitales locales sera traitée dans des paragraphes ultérieurs.

4.1.4 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même 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 par la méthode *APW*, alors que la non-orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode *FP-LAPW* exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les unes des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande a le même l .

4.1.5 Le développement en orbitales locales

Le but de la méthode *LAPW* est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [1]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies 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 E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : par exemple, les matériaux avec des orbitales $4f$ [135, 136] et les éléments des métaux de transition [137, 138]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation : l'usage des fenêtres d'énergie multiple, ou l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

4.1.5.1 La méthode *LAPW* avec les orbitales locales (*LAPW+LO*)

Dans notre cas le développement de la méthode *LAPW* en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de leur base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie. *Singh* [134] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode *LAPW+LO* :

$$\psi_{lm}^{\alpha,LO}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in I \\ \left(A_{lm}^{\alpha,LO} U_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{U}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) \right. \\ \quad \left. + C_{lm}^{\alpha,LO} U_l^\alpha(r', E_{2,l}^\alpha) \right) Y_{lm}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (4.10)$$

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

4.1.5.2 La méthode *APW+lo*

Le problème de 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+LO*, au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base. Récemment, une approche alternative a été proposée par *Sjösted et al* [139] nommée la méthode *APW+lo*. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base est indépendant en énergie et garde toujours la même taille que celle de la méthode *APW*. Dans ce sens, *APW+lo* combine les avantages de la méthode *APW* et ceux de la méthode *LAPW+LO*. L'ensemble des fonctions de base de *APW+lo* contient les deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées *APW*, avec un ensemble d'énergies $E_{1,l}^\alpha$ fixées :

$$\psi_{\vec{G}}^{\vec{K}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha,\vec{K}+\vec{G}} U_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) Y_{lm}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (4.11)$$

Le deuxième type de fonctions constitue les orbitales locales (*lo*) différentes de celles de la méthode *LAPW+LO*, définies par :

$$\psi_{lm}^{\alpha,lo}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in I \\ \left(A_{lm}^{\alpha,lo} U_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,lo} \dot{U}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) \right) Y_{lm}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (4.12)$$

4.1.5.3 La méthode mixte *LAPW/APW+lo*

Dans un calcul, une base mixte *LAPW* et *APW+lo* peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . Dans ce cas le U_l est indépendant des ondes planes. Récemment, il a été démontré que cette méthode atteint la même exactitude de *LAPW* mais converge plus rapide en terme d'ondes planes [140].

4.1.5.4 *APW+lo* avec les orbitales locales (*APW+lo+LO*)

Le problème des états semi-cœur apparaîtra encore avec la méthode *APW+lo*. Il sera contourné de la même façon en ajoutant des orbitales locales types "LO" à la base des orbitales locales type "lo" de manière à avoir *APW+lo+LO* :

$$\psi_{lm}^{\alpha,LO}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in I \\ \left(A_{lm}^{\alpha,LO} U_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + C_{lm}^{\alpha,LO} U_l^\alpha(r', E_{2,l}^\alpha) \right) Y_{lm}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (4.13)$$

En comparaison avec la méthode *LAPW+LO*, la dérivée de la fonction U_l^α est absente. Les coefficients $A_{lm}^{\alpha,LO}$ et $C_{lm}^{\alpha,LO}$ sont déterminés par l'exigence que les "LO" sont normalisées, et sont nulles à la surface de la sphère MT.

4.2 Code Wien2k

Le code utilisé pour obtenir les résultats présentés dans le cadre de cette thèse est le code **Wien2k** [43]. **Wien2k** est un code utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total *FP-LAPW* (*Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave*) [139] qui permet d'étudier un cristal infini et périodique. Ce code est un ensemble de programmes élaborés par *Blaha*, *Schwarz* et leurs collaborateurs [43, 44] qui a permis de traiter avec succès l'étude de la structure électronique d'une grande variété de matériaux. La procédure du calcul auto-cohérent passe par les trois étapes suivantes :

4.2.1 Initialisation

Cette étape consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de *Brillouin*...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires nécessaires à ce calcul auto-cohérent et qui génèrent :

NN : C'est un sous programme permettant de vérifier les distances entre les atomes les plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que la détermination du rayon atomique de la sphère.

LSTART : il génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial et détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEN : Il génère le nombre de points k dans la zone de *Brillouin*.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent SCF par la superposition des densités atomiques générées dans *LSTART*.

4.2.2 Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent)

En partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densités atomiques, Wien2k va donc exécuter une série de programmes pour converger de façon auto-cohérente. Tout d'abord les différents potentiels vont être générés à partir de la densité électronique (programme *lapw0*), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (*lapw1*). Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de *Fermi* (*lapw2*), ainsi que la densité de charge des états de cœur (*lcore*). La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme *mixer* qui va réunir les densités de charge pour les électrons de cœur, de semi-cœur et de valence pour chaque type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé en spin, *lapw1*, *lapw2* et *lcore* sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin). La figure Fig.4.2 résume le fonctionnement et la structure de Wien2k.

Dans cette étape les énergies et la densité électronique de l'état fondamentale sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié.

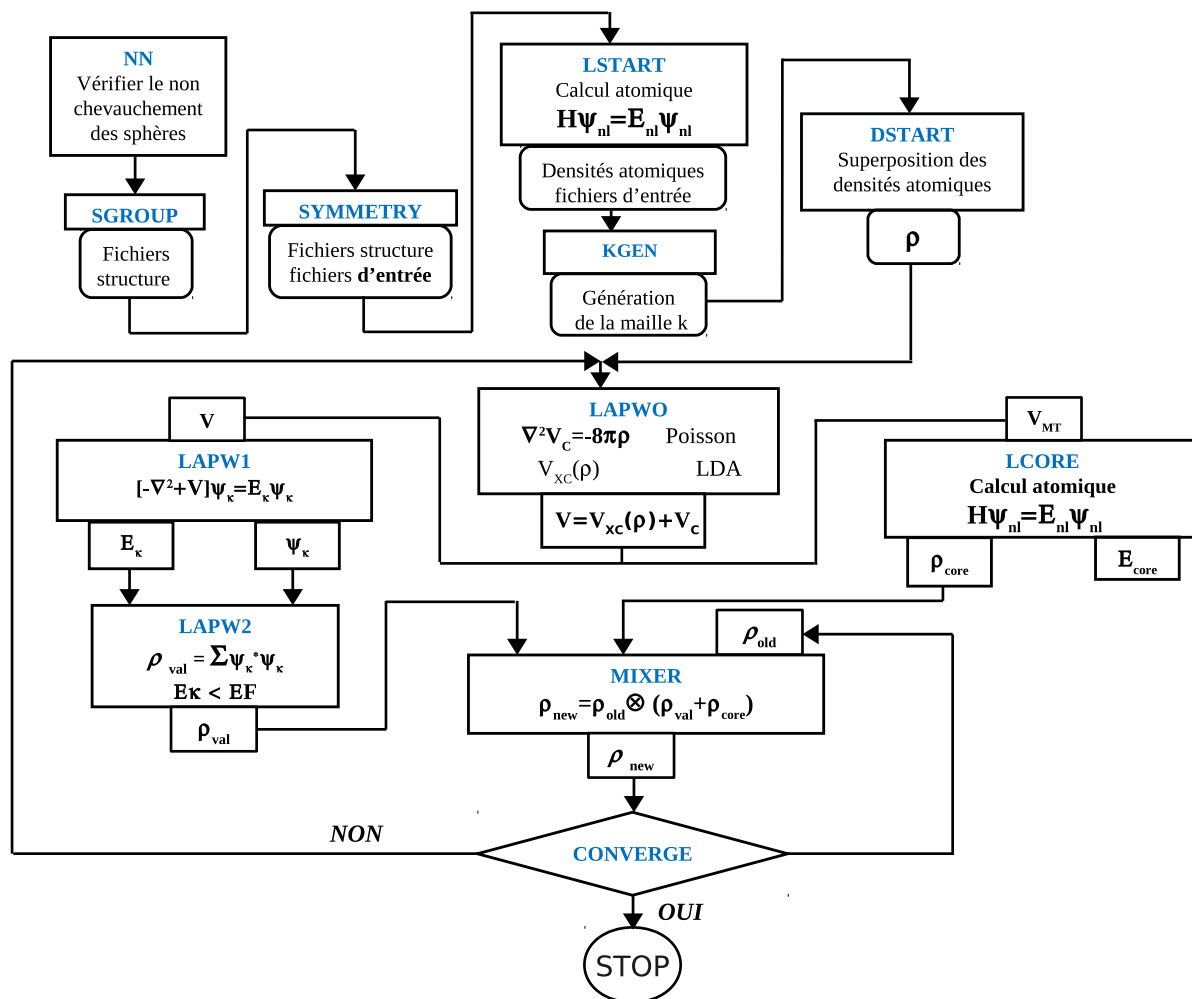


FIGURE 4.2 – Organigramme de la méthode FP-LAPW - Organisation des programmes de la méthode FP-LAPW dans le code Wien2k [126]

Plusieurs paramètres vont donc être déterminants pour la précision du calcul. Tout d'abord il convient de déterminer une énergie ΔE pour délimiter les états électroniques qui vont être traités comme états de cœur ou comme états de valence (typiquement, un intervalle de 6 à 8 Ry séparera ces deux types d'états). Un paramètre essentiel est $R_{min}^\alpha K_{max}$ qui correspond au produit entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de \vec{K} . Les vecteurs \vec{K} qui déterminent la base d'ondes planes dans la région interstitielle (I) sont choisis dans une sphère de rayon K_{max} . Le paramètre $R_{min}^\alpha K_{max}$ permet donc de définir la taille de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de *Brillouin* avec un nombre de vecteurs de *Bloch* assez important.

4.2.2.1 Influence du rayon des sphères atomiques

Les rayons des sphères atomiques (R_{MT} - *Muffin-Tin Radii*) sont des paramètres qui doivent être choisis par l'utilisateur. Leur choix peut influencer à la fois sur la précision du calcul, mais aussi sur la taille de la base à utiliser (si on ne modifie pas le paramètre $R_{min}K_{max}$) et donc sur la durée de ce calcul. Certaines approximations et certains matériaux donnent des résultats moins sensibles que d'autres au choix des R_{MT} .

Des R_{MT} dépendent également d'autres valeurs calculées comme le nombre d'électrons présents à l'intérieur des sphères atomiques, et de ce fait la valeur des moments magnétiques (qui sont proportionnels à la différence entre le nombre d'électrons de spin majoritaire et minoritaire contenus dans la sphère atomique). Dans tous les cas, si le moment magnétique d'un atome dépend de R_{MT} , le moment magnétique total de toute la cellule (somme des moments de chaque sphère atomique et du moment magnétique de la zone interstitielle) ne doit pas être affecté par le choix des rayons des sphères atomiques.

4.2.3 Calcul des propriétés

Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce à Wien2k d'avoir accès à diverses propriétés de l'état fondamental telles que les propriétés physiques (forces de *Pulay*, moments magnétiques, énergie totale. . .), propriétés optiques, ainsi que de tracer différents spectres, les densités d'états (Density of States, DOS), la structure de bandes, . . .etc.

4.2.3.1 Densité d'états

Une fois le calcul auto-cohérent fini, il est possible d'extraire différentes données concernant les propriétés physiques du matériaux étudié. Ces données peuvent se présenter sous plusieurs formes. Les densités d'états (*DOS - Density Of States*) sont des courbes présentant le nombre d'états électroniques en fonction de l'énergie. Pour la représentation des *DOS*, l'origine des énergies sera en général fixée au niveau de *Fermi*. Ces courbes sont très riches en informations et permettent de visualiser facilement les bandes interdites et les contributions de chaque atome à la *DOS* totale. Elles permettent ainsi d'effectuer des comparaisons entre les matériaux massifs et les matériaux présentant des défauts.

Les *DOS* sont calculées à partir des valeurs propres et s'obtiennent après intégration sur tous les vecteurs \vec{k} de la première zone de *Brillouin*.

$$n^\sigma(\vec{r}, E) = \sum_{\vec{k} \in 1^{ere} Z.B} \left| \Psi_{\vec{k}}^\sigma(\vec{r}) \right|^2 \delta(E - E_{\vec{k}, \sigma}(\vec{r})) \quad (4.14)$$

Les valeurs et vecteurs propres n'étant calculés que pour un nombre fini de vecteurs \vec{k} , l'obtention des *DOS* nécessite l'utilisation d'une méthode d'interpolation (méthode des tétraèdres). La densité d'états est définie par une somme de fonctions δ de *Dirac*. Les courbes seront obtenues après convolution de ces pics de *Dirac* par une *gaussienne*.

L'allure de la courbe de *DOS* ne dépend donc pas simplement du calcul auto-cohérent. Le nombre de pics de *DOS*, leur hauteur et leur largeur apparentes dépendent également de ces paramètres.

Chapitre 5

Pnictures de Manganèse

5.1 Principaux Composés des pnictures de métaux de transition *3d*

Parmi les divers composés intermétalliques formés de métal de transition M (*3d*) et pnictogène X (avec X=P, As, Sb, ou Bi), les composés exprimés en MX et M_2X sont d'un intérêt particulier en raison de la riche variété de leurs propriétés magnétiques¹. Les composés MX cristallisent essentiellement dans la structure *hexagonale* du type NiAs ($B8_1$), cependant, certains d'entre eux montrent une distorsion dans la structure *orthorhombique* du type MnP ($B31$). Les composés M_2X prennent la structure *tétragonale* du type Cu_2Sb . Les composés MX et M_2X sont énumérés dans le tableau 5.1 [142].

Dans ce tableau, les composés désignés par les lettres MX en gras prennent les structures du type NiAs ou MnP et les composés M_2X notés en caractères gras prennent la structure du type Cu_2Sb . Il convient de souligner que les composés ternaires $MnAlGe$ et $MnGaGe$ cristallisent également dans la structure du type Cu_2Sb . Certains composés prennent une composition non stœchiométrique comme $M_{1+x}X$ ($x \geq 0$), ils sont considérés comme MX dans le tableau 5.1 [143]. Par exemple, MnSb forme en réalité un composé $M_{1+x}Sb$ pour ($0 < x < 0.2$). D'autres composés du type NiAs ont aussi une tendance similaire [143]. Puisque les atomes Mn excessifs, occupants des positions interstitielles, ont un effet important sur les propriétés magnétiques, une attention particulière doit être donnée à la préparation du composé MnSb stœchiométrique [144]. Pour la structure de type

1. Les notions théoriques et les résultats expérimentaux donnés dans ce chapitre sont inspirés du livre "**Electronic Structure and Magnetism of 3d-Transition Metal Pnictides**" de Motizuki et al., Springer Series in materials science ISSN 0933-033X, DOI 10.1007/978-3-642-03420-6, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2009).

TABLE 5.1 – Composés des métaux de transition $3d$ et pnictogènes (*Les composés écrits en gras cristallisent dans la structure du type NiAs, MnP ou Cu₂Sb*) [142].

	P	As	Sb	Bi
Ti	TiP	TiAs	TiSb	-
V	VP	VAs	VSb	-
Cr	CrP	CrAs, Cr₂As	CrSb	-
Mn	MnP, Mn₂P	MnAs, Mn₂As	MnSb, Mn₂Sb	MnBi
Fe	FeP, Fe₂P	FeAs, Fe₂As	FeSb	-
Co	CoP, Co₂P	CoAs	CoSb	-
Ni	NiP	NiAs	NiSb	NiBi
Cu	-	-	Cu₂Sb	-

NiAs, nous pouvons considérer que les atomes M avec une taille plus petite que celle des atomes X, occupent des positions interstitielles de la structure hexagonale compacte formée préalablement par les atomes X. Par conséquent, cela peut permettre l'existence d'atomes M excessifs. Parmi les composés présentés dans le tableau 5.1, seulement les composés à base de Cr, Mn et Fe présentent un ordre magnétique.

5.2 Structure cristalline du Type NiAs et MnP

5.2.1 Structure type NiAs

Puisque la structure de type MnP est considérée comme étant la structure distordue de celle du type NiAs avec de petits décalages des positions atomiques, ces deux structures sont semblables l'une de l'autre. Nous expliquerons ci-dessous ces structures cristallines en les reliant l'une à l'autre. La figure 5.1 montre la structure hexagonal du type NiAs. Les atomes pnictogènes forment un réseau telle une structure hexagonale compacte, et les atomes métalliques $3d$ un réseau hexagonal simple. Le tableau 5.2 représente les constantes de réseau des composés MX à la température ambiante.

Il est clair du tableau 5.2 qu'en passant du pnictogène Bi à P, les constantes de réseau diminuent. En particulier, la diminution du paramètre a est remarquable. Il est à noter que le paramètre a de MnP est 73 % de celui du MnBi, ce qui correspond au fait que le rayon de l'atome P est 75% de celui de Bi. On voit donc que le paramètre a est presque proportionnelle au rayon de l'atome pnictogène. Cette tendance est présente également pour les composés CrP, CrAs et CrSb.

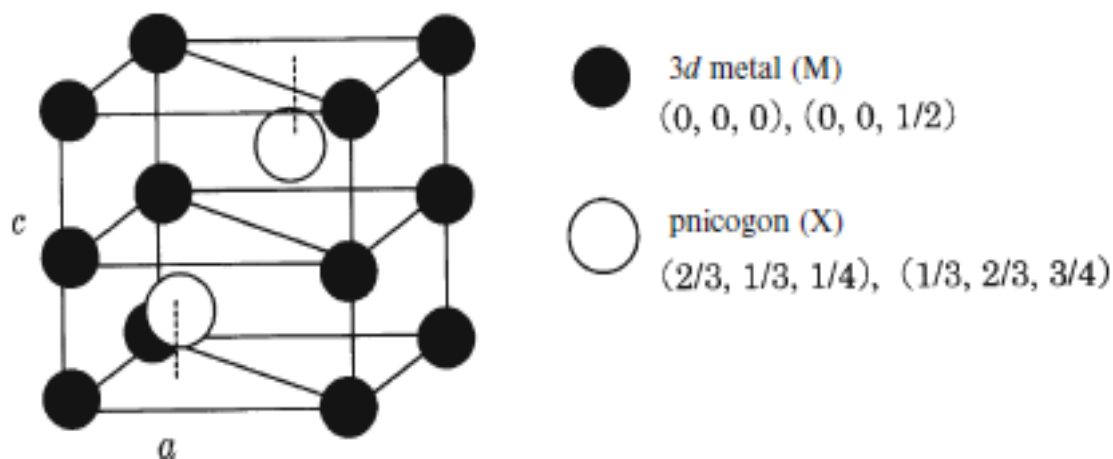


FIGURE 5.1 – Structure type NiAs ($B8_1$) [142] - Le cercle noir représente le métal de transition (M) et le cercle blanc l'atome pnictogène (X), a et c les paramètres de la maille élémentaire.

TABLE 5.2 – Constantes de réseau a et c (à température ambiante) du MX [145] et le rayon de l'atome X, noter que MnP possède une structure orthorhombique type MnP (a et c sont les constantes de réseau correspondantes à celles de la structure hexagonale type NiAs).

	(MnP)	MnAs	MnSb	MnBi
a (Å)	3.17	3.68	4.15	4.34
c (Å)	5.26	5.72	5.78	5.98
Rayon Atom. X (Å)	1.28	1.39	1.59	1.70

5.2.2 Structure type MnP

La structure type MnP est obtenue par l'introduction d'une distorsion orthorhombique ainsi que de légers décalages de positions des atomes de la structure hexagonal type NiAs. Comme la distorsion et les décalages sont petits, ces deux structures sont fondamentalement similaires. Cependant, même la légère différence affecte les propriétés magnétiques à travers le changement de la structure électronique.

Nous expliquons la différence entre la structure type MnP et la structure type NiAs à travers la Fig. 5.2. Cette figure illustre les positions atomiques projetées sur le plan c pour les structures type NiAs et type MnP, où les déplacements des atomes dans le plan c sont également représentés.

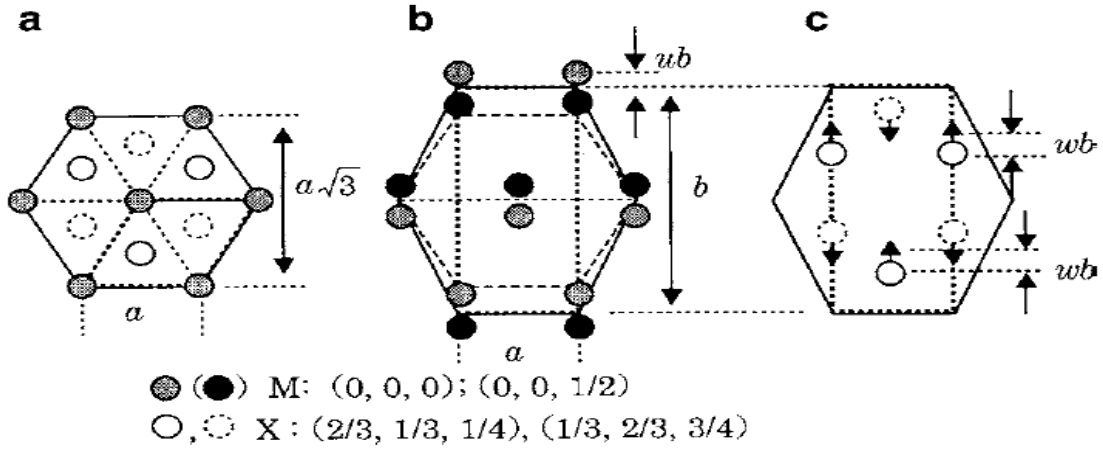


FIGURE 5.2 – Relation entre la structure type NiAs et type MnP projetée selon le plan c [142] - (a) La structure de type NiAs (Les lignes épaisses représentent la cellule unitaire. Voir aussi la figure 5.1.) (b) Distorsion dans le réseau orthorhombique et le déplacement des atomes M le long de l'axe b sont illustrés. Le déplacement est écrit comme ub utilisant un paramètre de déplacement u . (c) Le déplacement des atomes X dans la direction b . Le déplacement est noté wb (w : un paramètre de déplacement) dont l'origine est $\frac{1}{3}$ ou $\frac{1}{6}$ de l'axe b . A noter que les déplacements et la distorsion sont agrandies afin que l'illustration soit lisible.

Dans la Fig. 5.2, les paramètres cristallographiques u et w indiquent le déplacement atomique le long de l'axe b . Le paramètre w est d'un ordre inférieur à u . La distorsion de la structure type NiAs à la structure type MnP est exprimé avec un paramètre δ , qui désigne la déviation de l'axe b de l'axe $a\sqrt{3}$:

$$\delta = \frac{(b - a\sqrt{3})}{a\sqrt{3}} \quad (5.1)$$

Les atomes se déplacent également le long de l'axe c comme illustré sur la Fig. 5.3.

En résumé, la structure de type MnP est caractérisée par cinq paramètres : les paramètres

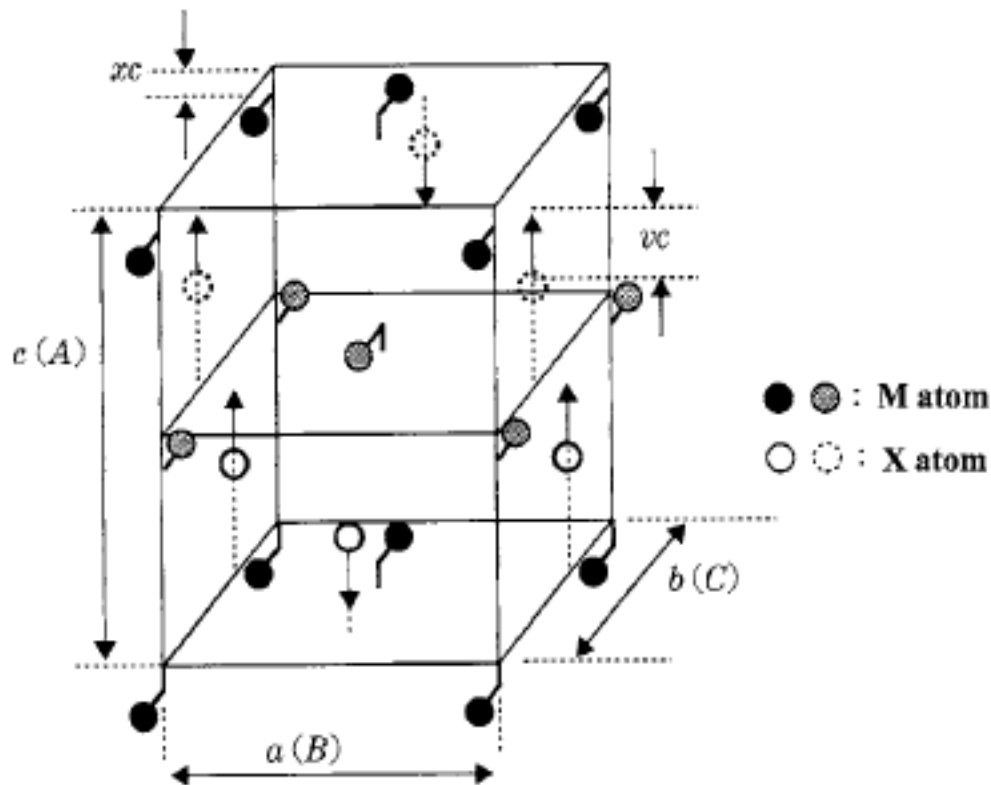


FIGURE 5.3 – Cellule unitaire de la structure de type MnP [142] - Les déplacements des atomes M et les atomes X dans la direction $c(A)$ sont donnés par xc et vc , respectivement. Le paramètre x est plus petit que v d'un ordre. Dans l'expression des paramètres de maille de la structure de type MnP, (A, B, C) est souvent utilisé en addition à (a, b, c) . Notez que les déplacements sont agrandis, et le déplacement des atomes X dans le direction b (w) n'est pas indiqué pour éviter toute confusion (voir Fig. 5.2).

cristallographiques de déplacement du métal (u et x), de l'anion (v et w) et le paramètre de distorsion (δ). La structure du type NiAs est donc exprimée par la mise de :

$$u = v = x = w = \delta = 0 \quad (5.2)$$

Les paramètres cristallographiques sont répertoriés dans le tableau 5.3 pour MnP et CrAs, qui cristallisent dans la structure du type MnP. D'autres composés de type MnP ont des valeurs de paramètres similaires. Puisque w et x sont généralement plus petits que u et v , seulement u , v et δ peuvent être déterminés avec une précision fiable par la

TABLE 5.3 – Paramètres cristallographiques du MnP et CrAs dans la structure du type MnP (température ambiante) [145].

	δ	u	v	x	w
<i>MnP</i>	0.077	0.05	0.06	0.005	0.01
<i>CrAs</i>	0.036	0.05	0.05	0.007	0.006

diffraction des rayons X des échantillons en poudre. Le tableau 5.4 donne les positions des atomes (voir Fig. 5.2 et Fig. 5.3). On note que les coordonnées ont comme repère la

TABLE 5.4 – Positions des atomes dans la structure du type MnP exprimées en coordonnées dans la base d'axes A, B et C.

M	$(-x, 0, u)$,	$(x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-u)$,	$(\frac{1}{2}-x, 0, -u)$,	$(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+u)$
X	$(\frac{1}{4}-v, \frac{1}{2}, \frac{5}{6}-w)$,	$(\frac{1}{4}+v, 0, \frac{1}{3}-w)$,	$(\frac{3}{4}-v, \frac{1}{2}, \frac{1}{6}+w)$,	$(\frac{3}{4}+v, 0, \frac{2}{3}+w)$

base d'axes A , B , et C (les axes c , a , et b) représentées sur la figure 5.3.

Dans certaines littératures, l'origine des coordonnées pour la position atomique est décalée à $(1/4, 1/4)$ dans le plan ab (BC) illustré sur la Fig. 5.2 (ou Fig. 5.3). Dans ce cas, les positions indiquées dans le tableau 5.4 doivent également être décalés. Il y a eu plusieurs manières d'expression (d'environ quatre) pour les paramètres de maille de la structure type MnP. Le système (a, b, c) utilisé dans les figures 5.2 et 5.3 est utile parce que les axes a et c du réseau du type NiAs correspondent aux axes a et c de la structure de type MnP. On utilise principalement le système (a, b, c) et parfois le système (A, B, C) .

5.3 Propriétés magnétiques des composés du type NiAs et MnP

5.3.1 Composés à phases d'ordre magnétique

Dans cette section, on s'intéresse aux propriétés structurales et magnétiques des composés MX et M_2X . Dans le tableau 5.5, on liste les composés du type $NiAs$ (ou MnP) et du type Cu_2Sb qui présentent un ordre magnétique. Les propriétés magnétiques de base des composés MnX et Mn_2X typiques sont présentés dans le tableau 5.6.

TABLE 5.5 – Composés du type $NiAs$, MnP et Cu_2Sb présentant un ordre magnétique. La forme des symboles indique une structure cristalline à la température ambiante : \diamond : Structure **NiAs**, \triangle : Structure **MnP**, \square : Structure **Cu₂Sb**. Les composés qui présentent un ordre magnétique sont indiqués par un symbole gras (plein)(Ref. [142]).

	M	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
P	MP		\triangle	\triangle	\blacktriangle	\blacktriangle	\triangle	
As	MAs		\triangle	\blacktriangle	\blacklozenge	\blacktriangle	\triangle	\diamond
	M_2As			\blacksquare	\blacksquare	\blacksquare		
Sb	MSb	\diamond	\diamond	\blacklozenge	\blacklozenge	\blacklozenge	\diamond	\diamond
	M_2As				\blacksquare			
Bi	MBi				\blacklozenge			

TABLE 5.6 – Propriétés magnétiques des MnX [145]. T_C est la température de Curie, **1st** signifie transition du premier ordre et M_A moment magnétique par atome.

MX	MnP	MnAs	MnSb	MnBi
Structure magn.	Double hélice ($T \leq 47K$) Ferro ($47K \leq T < 291K$)	Ferro	Ferro	Ferro
T_C	291	318(1st)	587	628(1st)
M_A (μ_B/Mn)	1.3	3.4	3.6	3.8

Comme le montrent les tableaux 5.5 et 5.6, l'ordre magnétique ne se produit que dans les composés contenant Cr, Mn ou Fe. Les composés de structure type MnP présentent un ordre magnétique à double hélice comme l'indique le Tab. 5.7.

TABLE 5.7 – Structure en double hélice. b est la longueur de l’axe b . Les données sont déterminées à 4 K (12 K pour FeAs) (voir [145]).

	MnP	CrAs	FeP	FeAs
θ_{12}	16°	-126°	169°	140°
$\frac{2\pi}{k} (= \lambda)$	8.2b	2.67b	5.0b	2.67b

On présente dans le tableau 5.7 les composés type MnP à doubles ordres magnétiques hélicoïdales. MnP a une grande longueur d’onde et donc il est à proximité d’un matériau ferromagnétique, et il est connu de montrer un processus d’aimantation métamagnétique¹. L’aimantation de MnP se sature pour un champ magnétique d’environ 4 kOe lorsque le champ appliqué est le long de l’axe a . Il n’existe pas de mesures d’aimantation pour les autres composés énumérés dans le tableau 5.7.

MnX (X = As, Sb, ou Bi) sont ferromagnétiques. Les composés *CrAs*, *CrSb*, *MnAs* et *MnBi* présentent une transition de phase du premier ordre à T_C (ou T_N).

5.3.2 Composés non magnétique

Les composés MnX, en dehors de Cr, Mn et Fe, sont paramagnétique ou diamagnétique.

5.4 MnAs et composés apparentés

5.4.1 Transition magnétique du MnAs

MnAs est particulièrement le plus intéressant parmi les composés MX. Dans cette section, on présente les propriétés magnétiques et cristallographiques du MnAs en leurs donnant des explications simples basées sur la théorie phénoménologique développée par *Bean* et *Rodbell* [27].

MnAs a attiré l’attention depuis l’étude réalisée par *Guillaud* et al. en 1947 [147]. L’influence de la température sur l’aimantation et l’inverse de la susceptibilité est représentée schématiquement par la Fig. 5.4 [148]. Lorsque la température augmente, l’aimantation spontanée disparaît de manière brusque à $T_C(up) = 318K$. Cette transition du premier ordre est accompagnée d’une transformation de la structure du type NiAs

1. Le métamagnétisme est défini comme la transition entre la configuration de spins antiferromagnétique (AF) et ferromagnétique (F) par application d’un champ magnétique ou par variation de la température [146].

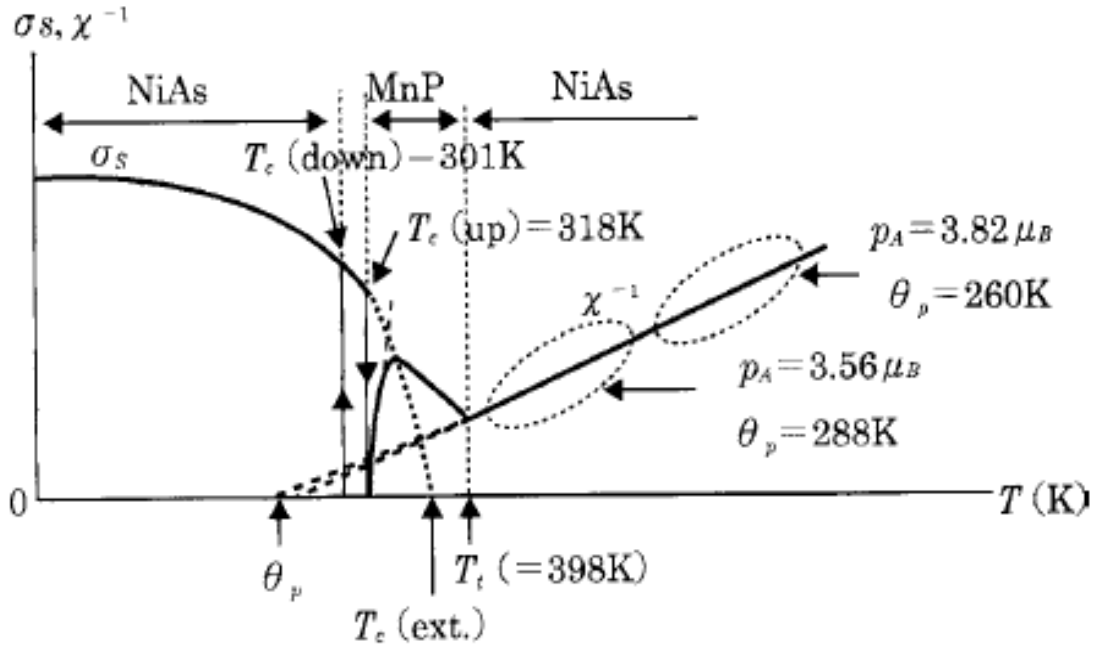


FIGURE 5.4 – Influence de la température sur la magnétisation spontanée σ_s et l'inverse de la susceptibilité χ^{-1} [142] - T_C est la température de Curie et T_t est la température de transition de la structure du type MnP à la structure du type NiAs.

à la structure du type MnP. La susceptibilité montre un pic à $T_t = 398K$ et obéit à la loi de Curie-Weiss² pour $T > T_t$. La dépendance anormale entre la susceptibilité paramagnétique et la température, dans la plage de température $T_C \leq T \leq T_t$ est expliquée du point de vue d'électrons itinérants.

La figure 5.5 représente la variation des paramètres cristallographiques en fonction de la température [149]. Le paramètre de maille a et le volume de la maille élémentaire présentent des changements discontinus remarquables de 1,2% et 2,1%, respectivement, à $T_C(up)$, tandis que le paramètre c ne présente pas de changement visible à $T_C(up)$. Ces faits suggèrent qu'il existe une corrélation entre le paramètre de maille a et le ferromagnétisme du MnAs. Le coefficient d'expansion thermique possède une grande valeur dans la phase de type MnP juste au-dessus T_C . Ceci est dû à la transformation structurale rapide du type MnP au type NiAs dans un petit intervalle de température. Les paramètres cristallographiques u , v , et δ (voir le tableau 5.3) prennent des valeurs maximales juste au-dessus de $T_C(up)$ et se rapprochent de zéro en augmentant encore

2. La loi de Curie-Weiss détermine la dépendance de la susceptibilité χ en fonction de la température au-dessus de la transition $\chi = \frac{C}{T-\Theta}$ où Θ est une constante ayant les dimensions de la température qui peut représenter la température d'ordre (Θ n'est pas toujours égal à la température de transition).

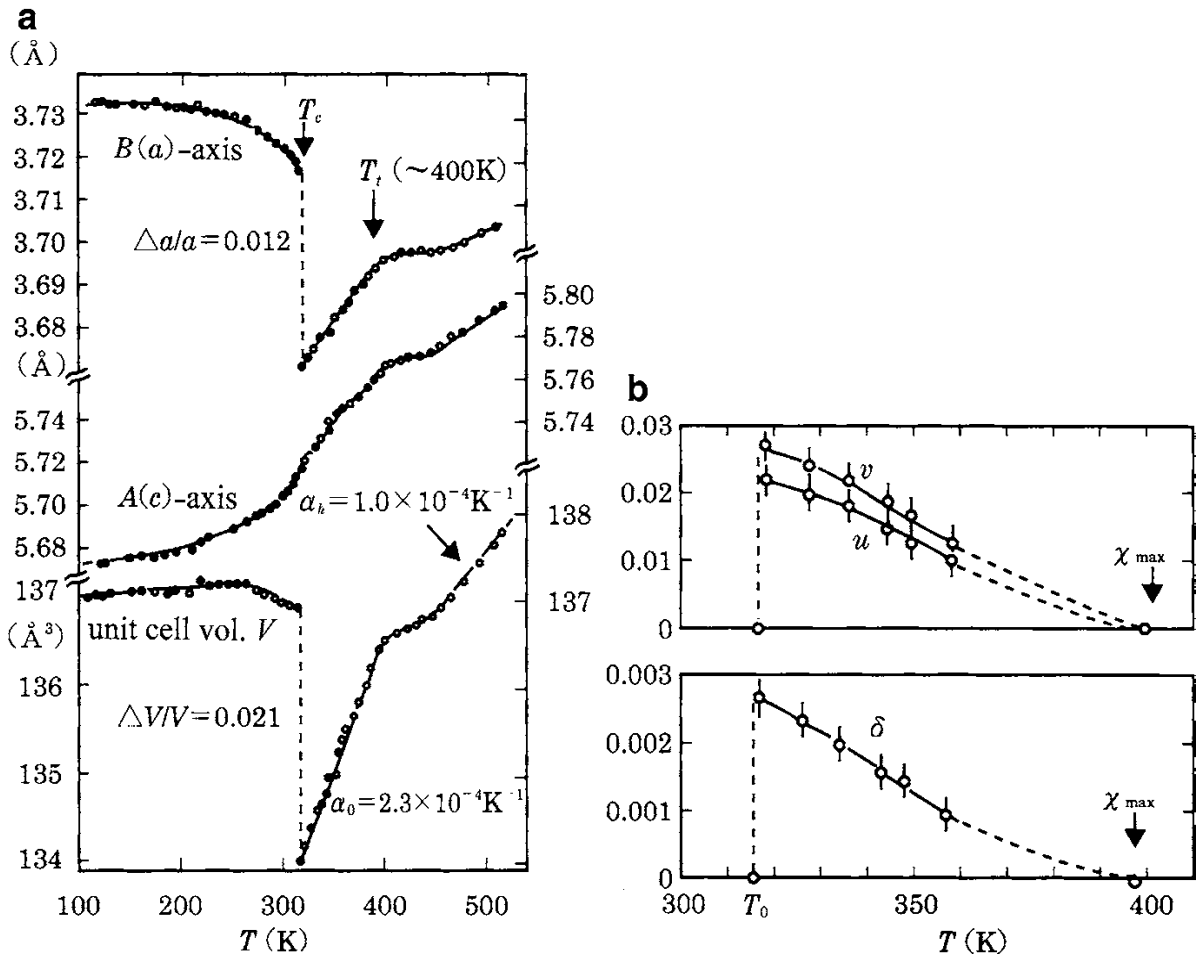


FIGURE 5.5 – Influence de la température sur les constantes du réseau hexagonal du MnAs - (a) Influence de la température sur les constantes de réseau du MnAs (a , b , c sont les paramètres de maille du réseau hexagonal et α est le coefficient de dilatation thermique). (b) Influence de la température sur les paramètres u , v et δ . χ_{\max} signifie la température à laquelle la courbe $\chi^{-1} - T$ est minimale comme le montre la Fig. 5.4 (Inspiré de [149]).

la température à T_t , comme l'indique la figure 5.5 (b). MnAs présente un processus de magnétisation métamagnétique dans la plage de température $T_C < T < T_t$, correspondant à une transition paramagnétique-ferromagnétique accompagné d'un changement cristallographique de la structure du type MnP à la structure du type NiAs. Diverses propriétés caractéristiques du MnAs mentionnées ci-dessus sont bien expliquées par la théorie phénoménologique basée sur l'hypothèse d'une forte dépendance entre la variation des volumes et l'interaction d'échange entre les atomes de Mn [27, 150]. A savoir, la transition du premier ordre du MnAs (tel que le changement discontinu du volume du cristal, de l'aimantation spontanée, et de leur hystérésis en fonction de la variation de la température), la transition métamagnétique de la phase dans la région de la température juste au-dessus de T_C (par exemple, le processus de magnétisation et la variation de l'hystérésis en fonction de la température) et la dépendance de la pression de la température T_C peuvent être généralement expliqués. Nous devons noter, que les électrons $3d$ du MnAs à partir desquels l'aimantation provienne, possèdent un caractère itinérant. Tout d'abord, on suppose que la température de Curie dépend du volume du cristal (ou des constantes de réseau) [27]. Cette hypothèse est raisonnable tant que T_C dépend de la pression appliquée dans la plupart des matériaux ferromagnétiques. Le volume du cristal est influencée par divers facteurs, par exemple, l'expansion thermique, la pression, le champ magnétique appliqué, et l'effet de magnétostriction³ (ou magnetovolume). La transition structurale de la phase change également le volume du cristal. Considérant ces facteurs, *Bean* et *Rodbell* [27] ont établi la relation suivante :

$$T_C(V) = T_0 \left[1 + \frac{\beta(V - V_0)}{V_0} \right] \quad (5.3)$$

Où T_C est supposée être une fonction linéaire du volume V du cristal. Ceci pourrait se justifier tant que le changement de volume serait faible. Dans l'Eq. 5.3, V_0 est le volume à $T = 0K$ en l'absence d'effets de magnétostriction. T_0 est la température de Curie prévu lorsque V est supposé être maintenu à la valeur constante V_0 . La dépendance du volume en la température T_C est donnée par le coefficients β , qui prend une valeur élevée dans le cas du MnAs.

On constate de la Fig. 5.6 que MnAs se transforme facilement, sous pression, à la structure du type MnP. De plus, cette transformation est du premier ordre et accompagnée d'une large hystérésis de pression. Par exemple, si l'on applique une pression supérieure

3. La magnétostriction est un phénomène relevé uniquement dans les matériaux ferromagnétiques, basé sur les propriétés magnéto-mécaniques de ces matériaux. Ces derniers plongés dans un champ magnétique, subissent des distorsions microscopiques de la structure moléculaire qui causent une variation de leur dimensions.

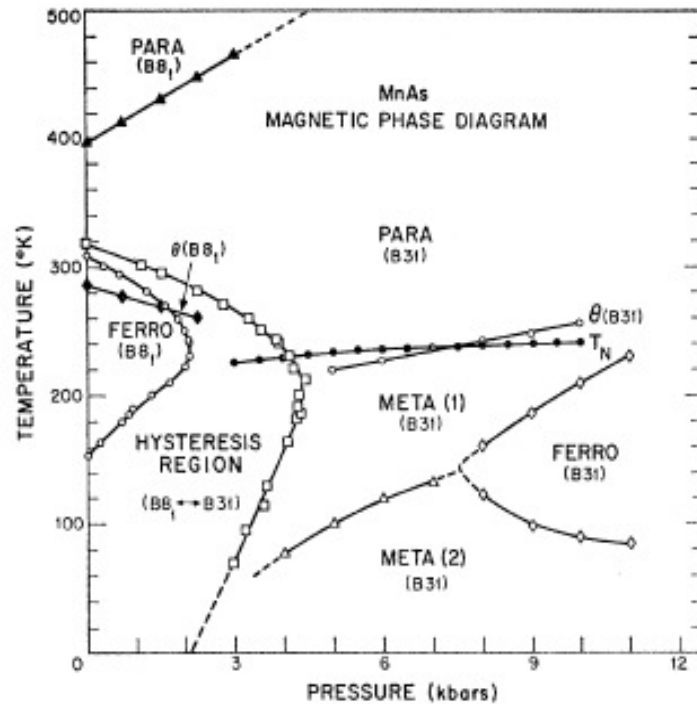


FIGURE 5.6 – Diagramme de phases - température-pression du MnAs (Inspiré de [151]).

à $P = 3.1$ kbar (0.31 GP) à $T = 100K$, le cristal maintient la structure du type MnP même après la suppression de la pression. Ces résultats suggèrent que la structure de type NiAs du MnAs ferromagnétique est assez instable ; il semble qu'elle soit maintenue par la phase d'ordre ferromagnétique.

Le modèle que nous avons présenté dans cette section est fondé sur l'hypothèse que l'atome Mn dans MnAs possède un spin local de $\frac{3}{2}$ et que l'interaction d'échange dépend fortement et linéairement du volume du cristal. Ce modèle phénoménologique a expliqué avec succès les propriétés caractéristiques du MnAs.

5.4.2 Comportement anormal du $MnAs_{1-x}Sb_x$

La structure du type NiAs est stabilisée par la substitution de As par Sb dans MnAs. La Fig. 5.7 représente un diagramme de phase magnétique et structurale du système MnAs-MnSb [152, 153]. La zone ombrée indique que la phase MnP disparaît pour $x \simeq 0.1$ du $MnAs_{1-x}Sb_x$. Pour $x > 0.1$, la transition de la phase magnétique à T_C est du second ordre. T_C prend la valeur minimum pour $x = 0.35$. Il est également intéressant de noter que T_C et θ_p sont significativement différentes dans la région de concentration

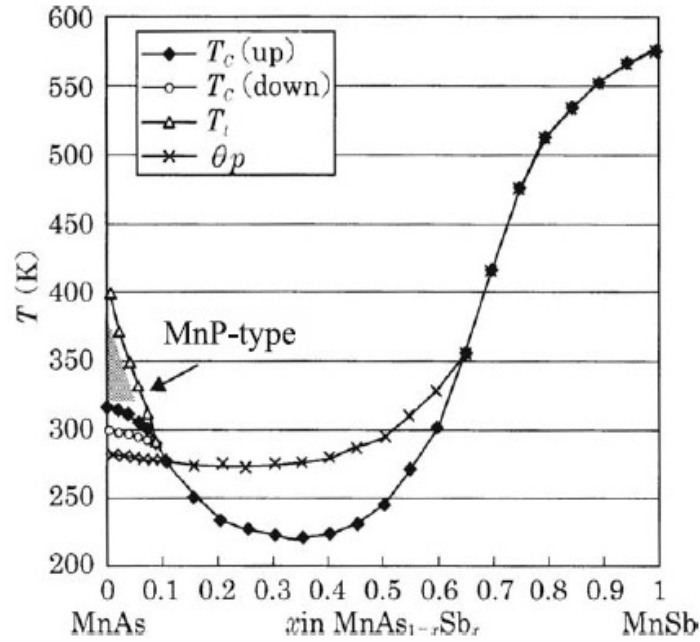


FIGURE 5.7 – Diagramme de phase de $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ - La zone ombrée représente la structure du type MnP. Le composé cristallise dans la structure type NiAs dans la zone restante. Pour $x < 0.1$, une transition du premier ordre se produit à T_C (Inspiré de [142]).

$0.1 \leq x \leq 0.7$. Le moment magnétique par Mn montre une faible dépendance de x [154], mais il est presque constant dans la gamme $0.15 \leq x \leq 0.7$, où le minimum de T_C ($x = 0.35$) se produit.

Comme le montre la Fig. 5.8, le paramètre de maille a augmente de façon considérable avec la concentration de Sb. La différence entre le paramètre a du MnAs et MnSb est de 13%, tandis que la variation du paramètre c est beaucoup moins faible (environ 1% entre MnAs et MnSb). Les petits sauts des paramètres de maille aux concentrations désignées par les lignes pointillées verticales sont expliqués par la dépendance de la variation de T_C à l'égard de la variation de la concentration x , représenté sur la Fig. 5.7. Si T_C est supérieure à la température ambiante, les paramètres de réseau ont un effet de magnétostriction spontanée comme le montre la Fig. 5.9. D'autre part, lorsque T_C est inférieure à la température ambiante ($0,06 < x < 0,08$), il n'y a pas d'effet de magnétostriction. Comme le montre la Fig. 5.9, la magnétostriction de $\text{MnAs}_{0,7}\text{Sb}_{0,3}$ à $T = 80\text{K}$ est de +1% pour le paramètre a et -0,7% pour le paramètre c . Cela correspond à une magnétostriction en volume de $\frac{\Delta V}{V} = +1,5 \times 10^{-2}$. Le résultat expérimental indiquant que T_C passe par un minimum en variant la concentration en Sb (Fig. 5.7) est

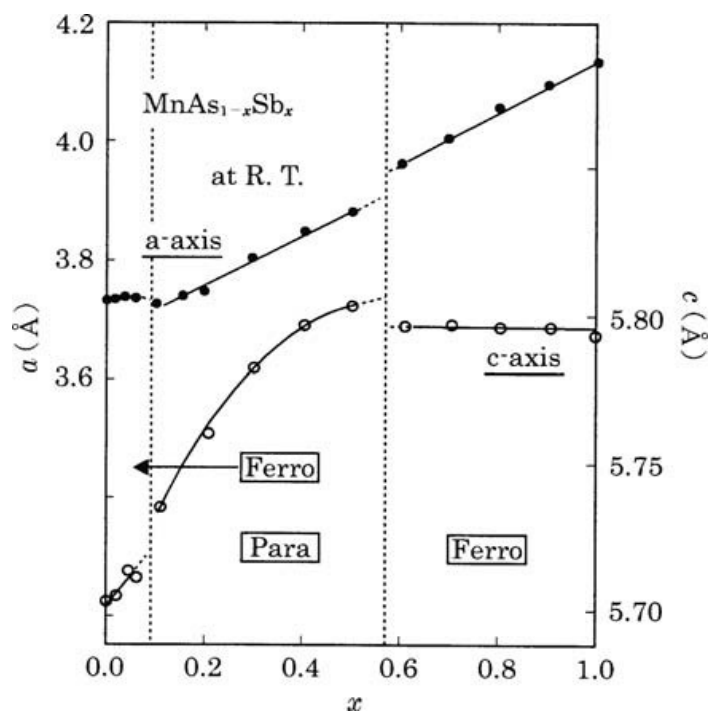


FIGURE 5.8 – Constantes de réseau du $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ - À la température ambiante [152] de $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$.

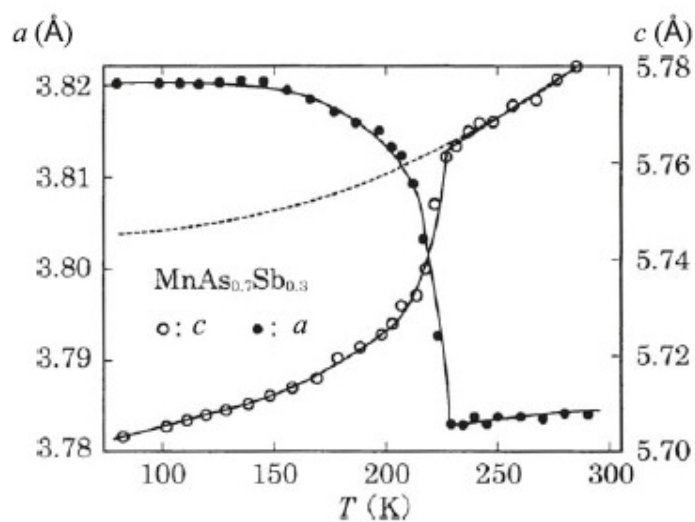


FIGURE 5.9 – Influence de la température sur les paramètres de réseau du $\text{MnAs}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}$ - Magnétostriction spontanée apparaît au-dessous de 227K ($= TC$) [155].

phénoménologiquement expliqué du point de vue du *modèle localisé* proche de celui de *Bean* et *Rodbell* de la section 5.4.

On présume que T_C est fonction des paramètres d'échange J_c et J_a , qui changent linéairement avec les paramètres de réseau a et c autour de a_0 et c_0 , respectivement, comme suit :

$$\begin{cases} J_a(a) = J(a_0) + A(a - a_0) \\ J_c(c) = J(c_0) + A(c - c_0) \end{cases} \quad (5.4)$$

où A et B sont des constantes. Par conséquent, le changement de T_C due au changement du réseau est écrit comme :

$$\begin{cases} dT_C(J_c, J_a) = \left(\frac{\delta T_C}{\delta J_a}\right)\left(\frac{\delta J_a}{\delta a}\right)da + \left(\frac{\delta T_C}{\delta J_c}\right)\left(\frac{\delta J_c}{\delta c}\right)dc \\ \text{et} \\ T_C(a, c) - T_C(a_0, c_0) = \left(\frac{\delta T_C}{\delta J_a}\right)A(a - a_0) + \left(\frac{\delta T_C}{\delta J_c}\right)B(c - c_0) \\ = \alpha(a - a_0) + \beta(c - c_0) \end{cases} \quad (5.5)$$

où $\left(\frac{\delta T_C}{\delta J_a}\right)A$ et $\left(\frac{\delta T_C}{\delta J_c}\right)B$ sont remplacés par α et β , respectivement. Nous insérons les constantes de réseau expérimentales et T_C de MnSb pour $T_C(a_0, c_0)$. En utilisant Eq. 5.4 et la variation des constantes de réseau en fonction de la concentration en Sb représentée sur la Fig. 5.8, nous pouvons ainsi calculer T_C de $MnAs_{1-x}Sb_x$ comme tracée dans la figure 5.10. On note que pour $x \geq 0.6$ (où T_C est supérieure à la température ambiante), la courbe des constantes de réseau (Fig. 5.9) a été extrapolé dans la région $x \leq 0,5$ de manière à exclure l'effet du ferromagnétisme.

Les résultats présentés sur la Fig. 5.10 ont été obtenus en supposant un changement linéaire des paramètres d'échange J_c et J_a avec les constantes de réseau correspondantes. Dans le calcul on a fixé les coefficients $\alpha = 1360K/\text{\AA}$ et $\beta = -3000K/\text{\AA}$. Avec ces paramètres, nous reproduisons qualitativement et avec succès le minimum de T_C en fonction de la concentration de $MnAs_{1-x}Sb_x$. Il est évident que la variation anormale du paramètre c en fonction de la concentration x est à l'origine de la variation de T_C en fonction de cette concentration, bien qu'il n'y ait pas de fondement théorique de cette variation anormale de c vis-à-vis de la concentration x . Nous constatons également de la figure 5.9 que l'expansion du paramètre a , ainsi que la réduction du paramètre c , entraîne l'augmentation de T_C . Ceci correspond au signe de α et β . Si les constantes élastiques le long des directions a et c sont disponibles, il est possible d'évaluer quantitativement

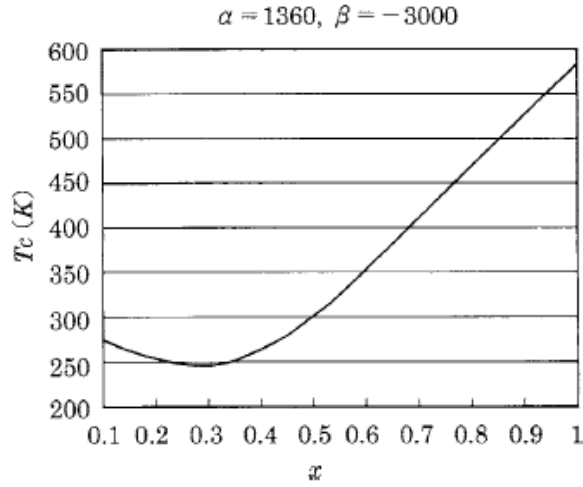


FIGURE 5.10 – T_C de $MnAs_{1-x}Sb_x$ calculée en utilisant J_a et J_c dont le changement de température a été évalué à partir des valeurs expérimentales des paramètres de réseau - Le minimum de T_C est dû à la variation anormale du paramètre c en fonction de la concentration x (Fig. 5.8 et aussi voir texte)[142].

la variation de T_C en fonction de la concentration x ainsi que la variation de la magnétostriction spontanée et le moment magnétique en fonction de la température sur la base de la théorie *Bean-Rodbell* [156].

Ensuite, nous décrivons le comportement métamagnétique de $MnAs_{1-x}Sb_x$. Le métamagnétisme du MnAs juste au-dessus T_C provient du fait que la transition ferromagnétique-paramagnétique à T_C est de premier ordre. Dans $MnAs_{1-x}Sb_x$, une transition de type métamagnétique induite par le champ magnétique appliqué, se produit uniquement dans la région de concentration $x \leq 0.08$ (voir Fig. 5.7). D'autre part, pour $x \geq 0.1$, la transition métamagnétique ne se produit pas; cependant, le comportement du type métamagnétique persiste près de $x = 0.1$.

5.4.3 Effet de la haute pression sur $MnAs_{1-x}Sb_x$

Les effets de pression sur la température T_C de MnSb et $MnAs_{0.88}Sb_{0.12}$ [157] et les changements d'états magnétiques de $MnAs_{0.7}Sb_{0.3}$ [158] ont été investigués sous haute pression. La température T_C de MnSb diminue de 200K (de 590 à 390 K) en appliquant une pression de 5 GPa [159]. Sous cette pression, les paramètres de réseau a et c diminuent d'environ 2% (de 4.13 à 4.03 Å) et 4% (de 5.78 à 5.55 Å), respectivement [160]. Ceci

correspond à la compressibilité :

$$\begin{aligned} K = -\left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{dV}{dP}\right) &= 8.6 \times 10^{-11} Pa^{-1} \\ &= 8.6 \times 10^{-12} cm^2 dyn^{-1} \end{aligned} \quad (5.6)$$

qui est une valeur ordinaire dans ce type de composés intermétalliques [161]. La constante élastique de MnSb est anisotrope et la compressibilité est beaucoup plus grande que celle d'un matériau de structure compacte fermée (par exemple, quatre fois plus grande que celle de Cu et huit fois supérieure à celle de Ni). Contrairement à $MnAs_{0.7}Sb_{0.3}$ représenté sur la Fig. 5.9, la courbe de variation du paramètre c de MnSb en fonction de la température ne montre aucune anomalie T_C alors que le paramètre a présente une légère magnétostriction positive [162]. Ceci indique que le ferromagnétisme est stabilisé par l'accroissement du paramètre a [142]. Si on se base sur le modèle localisé, la magnétostriction positive signifie que l'augmentation du paramètre a résulte de l'augmentation du paramètre d'interaction d'échange J_a reliant les spins Mn dans le plan c . Cela est en accord avec le comportement de $MnAs_{1-x}Sb_x$ pour $x \geq 0.6$ représenté sur les figures 5.7 et 5.8, où la température T_C augmente quand le paramètre a croît (le paramètre c est presque constant) avec l'augmentation de la concentration x . Par conséquent, la diminution de T_C de MnSb par l'application d'une pression est principalement due à la diminution du paramètre a . Il est évident qu'il existe une corrélation étroite entre les paramètres du réseau cristallin et le magnétisme.

Contrairement à MnAs, le composé $MnAs_{0.88}Sb_{0.12}$ présente une transition du second ordre à T_C . La température T_C diminue et l'intervalle de température ΔT de l'hystérésis d'aimantation augmente avec l'augmentation de la pression. La pression de 1.2 GPa provoque un changement de structure type NiAs à la structure type MnP.

le composé $MnAs_{0.88}Sb_{0.12}$ possède une concentration x en Sb juste au-dessus de la concentration critique $x = 0.1$, comme on le voit sur la Fig. 5.7; par conséquent il représente une transition du second ordre ayant une caractéristique proche de la transition du premier ordre à la température T_C . L'hystérésis générée par la pression appliquée signifie que la pression change la transition du second ordre à la transition du premier ordre à T_C .

Maintenant, On examine l'effet de la pression sur $MnAs_{0.7}Sb_{0.3}$ dans un champ magnétique allant jusqu'à $7T$ sous une pression quasi-hydrostatique allant jusqu'à 1.2 GPa [158]. Il a été déjà noté que ce matériau présente une transition du second ordre à T_C ; cependant, ce composé présente un comportement du type métamagnétique juste

au-dessus T_C . *Goto* et al. [158] ont constaté que T_C diminue de 70 K sous une pression de 1.2 GPa (T_C de $MnAs_{0.88}Sb_{0.12}$ diminue de 105 K). Il n'est pas clair, selon *Goto* et al., de savoir si l'ordre de la transition, à la température T_C , change du second ordre à celui du première ordre sous l'effet de la pression. Il est possible de préciser si la transition est du premier ou du second ordre par la mesure de l'hystérésis Δ ou de l'aimantation spontanée en fonction de la température sous pression.

Enfin, on représente la variation de la magnétisation en fonction de la pression à la température $T = 4,2 K$ dans la figure 5.11. On voit clairement que l'aimantation spontanée à 4,2 K diminue en grande partie sous pression ; le moment spontané $M(\mu B)$ par atome de Mn se trouve exprimer par :

$$M = 3.185 - 0.126P - 0.052P^2 \quad (5.7)$$

où P désigne la pression en unité de GPa

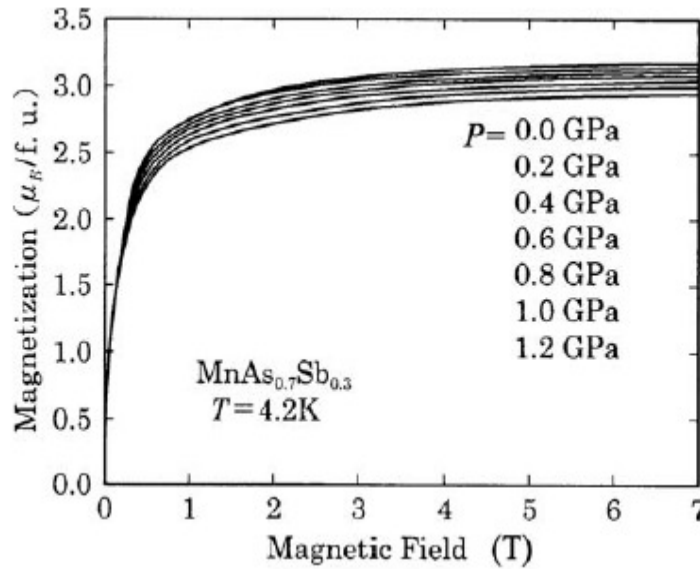


FIGURE 5.11 – Effet de la pression sur la courbe de magnétisation de $MnAs_{0.7}Sb_{0.3}$ - À la température $T = 4,2 K$ (Inspiré de [158]).

Une relation entre le moment magnétique spontané M_s et T_C sous pression, s'exprime par :

$$\frac{d \ln M_s}{dP} = \frac{2}{3} \frac{d \ln T_C}{dP} \quad (5.8)$$

a été obtenue pour un faible ferromagnétique itinérant par *Takahashi* [163] ; Cependant, cette relation semble être inapplicable à $MnAs_{0.7}Sb_{0.3}$ fortement ferromagnétique. La

variation de l'aimantation spontanée en fonction de la pression à $T = 4.2 K$ est expliqué qualitativement, par le calcul de la structure de bandes d'énergie, par la variation des paramètres de maille [158]. Il existe donc de nombreux problèmes laissés pour l'avenir

5.4.4 Froid magnétique : MnAs et composés apparentés

Si l'application d'un champ magnétique réduit largement l'entropie d'un matériau, ce matériau peut être qualifié comme candidat pour la réfrigération magnétique. L'amélioration de l'aimantation due à l'application d'un champ magnétique signifie une augmentation de l'ordre magnétique ou la réduction de l'entropie magnétique. Pour un matériau ferromagnétique, une grande augmentation de l'aimantation due au champ appliqué se produit dans la région de température autour de T_C ; juste au-dessus et au-dessous de T_C pour la transition du second ordre et seulement juste au-dessus de T_C pour la transition du premier ordre [142, 164, 165]. Un matériau ferromagnétique qui présente une transition du premier ordre (tel MnAs) présente une transition métamagnétique juste au-dessus de T_C . Le champ de transition métamagnétique H_C augmente avec l'accroissement de la température.

Si nous mesurons ou calculons les courbes d'aimantation à différentes températures, il est possible d'évaluer l'entropie magnétique S correspondant en utilisant la formule d'expansion de la magnétisation σ :

$$S_\sigma(\sigma, J) = S_\sigma(0, J) + a\sigma^2 + b\sigma^4 + c\sigma^6 + \dots \quad (5.9)$$

où les coefficients a,b,... sont donnés par :

$$a = -\frac{3}{2} \frac{J}{J+1}, \quad b = -\frac{9}{20} \frac{(2J+1)^4 - 1}{[2(J+1)]^4} \quad (5.10)$$

La diminution de l'entropie magnétique ΔS_M en fonction de la température par l'application d'un champ magnétique extérieur H est calculée à partir de la différence des chaleurs spécifiques à $H = 0$ et $H = H$. ΔS_M est également calculé en intégrant la relation de *Maxwell* de la thermodynamique :

$$\left(\frac{\delta S}{\delta H}\right)_T = \left(\frac{\delta M}{\delta T}\right)_H \quad (5.11)$$

donnant la variation d'entropie magnétique suivante :

$$\Delta S_M = \int_0^H \left(\frac{\delta M}{\delta T}\right)_H dH \quad (5.12)$$

où M est l'aimantation sous un champ magnétique. On doit mesurer l'aimantation sous différents champs magnétiques pour obtenir ΔS_M . En intégrant $\frac{\delta M}{\delta T}$ par rapport à H à des températures respectives, on peut calculer la variation de température de ΔS_M . On note que M dans ce cas signifie l'aimantation dans un état dans lequel tous les moments atomiques s'alignent dans la direction de H , qui est un état sans effet d'anisotropie et sans effet du domaine magnétique.

Sous une condition adiabatique où l'entropie totale est constante, la réduction de l'entropie magnétique due au champ appliqué accroît l'entropie de vibration du réseau, entraînant une augmentation de la température par ΔT . C'est ce qu'on appelle *l'effet magnétocalorique*. Un matériau qui possède un large intervalle ΔT est un candidat réfrigérant très prometteur pour le froid magnétique.

La figure 5.12 montre schématiquement la variation de l'entropie magnétique S_T en fonction de la température avec et sans champ magnétique. L'entropie totale S_T d'un matériau magnétique est $S_M + S_L$ (S_L : l'entropie du réseau cristallin).

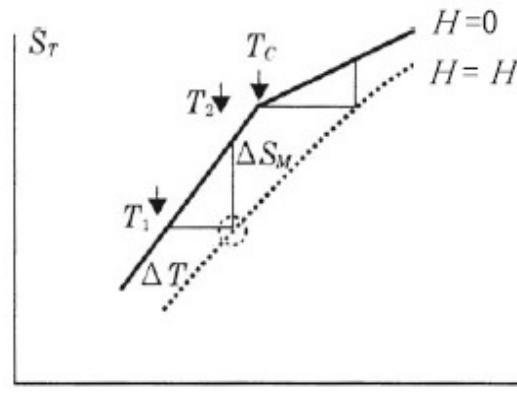


FIGURE 5.12 – Courbes schématiques de l'entropie totale S_T en fonction de la température T - Pour le cas $H = 0$ et $H = H$.

En supposant que la chaleur spécifique C_L du réseau est constante dans l'intervalle de température $T_1 \leq T$ (T_1 est une température juste au-dessous de T_C), S_L est calculée comme suite :

$$S_L(T) - S_L(T_1) = \int_{T_1}^T C_L \frac{dT}{T} = C_L \ln \frac{T}{T_1} \quad (5.13)$$

Cette équation signifie que l'entropie de réseau S_L est une fonction monotone croissante de la température. Si l'on applique le champ magnétique H de manière adiabatique (c'est à dire, S_T est inchangé) pour un matériau magnétique à la température $T = T_1$ ($H = 0$),

la température croit jusqu'à $T = T_2$ par ΔT (Fig. 5.12). L'état résultant à $T = T_2$ ($H = H$) est équivalent à un état dans lequel H est appliquée de manière isotherme (c'est à dire, T est inchangée) à un matériau à $T = T_2$ ($H = 0$). Dans le premier cas du procédé adiabatique, l'entropie de spins S_M diminue (car les spins sont alignés dans le sens du champ appliqué) et l'entropie du réseau augmente, puis la température du matériau s'élève. En revanche, la dissipation de chaleur maintient la température inchangée dans le dernier cas du procédé isotherme.

En appliquant le champ H , l'état $(T_2, H = 0)$, qui est considérée ici comme un état initial, change vers l'état $(T_2, H = H)$. Dans ce procédé, la chaleur produite est libérée à l'extérieur. La suppression adiabatique du champ magnétique amène l'état (T_2, H) à $(T_1, H = 0)$. Dans ce procédé, la température de la matière diminue de T_2 à T_1 , à savoir le matériau absorbe la chaleur de l'extérieur (l'air autour). La répétition du même processus est la réfrigération magnétique. Le matériau magnétique doit présenter grand effet magnétocalorique dans une plage de température finie parce que la température du réfrigérant diminue au cours du processus de réfrigération. Un matériau magnétique qui possède un ΔT élevé sur un large intervalle de température est très convenable. De la Fig. 5.12 on constate que :

$$\frac{dS_T}{dT} = \frac{dS_L}{dT} \simeq \frac{\Delta S_M}{\Delta T} \quad \text{pour } T \geq T_C \quad (5.14)$$

puisque $\frac{dS_L}{dT} = \frac{C_L}{T}$ comme l'indique l'Eq. 5.13, on a :

$$\Delta T \simeq \frac{T \Delta S_M}{C_L} \simeq \frac{T_C \Delta S_M}{C_L} \quad (5.15)$$

Par conséquent, ΔT est proportionnelle à la réduction de l'entropie magnétique due au champ appliqué. Pour $T \leq T_C - \Delta T$

$$\frac{dS_T}{dT} = \frac{dS_L}{dT} + \frac{dS_M}{dT} = \frac{C_L}{T} + \frac{C_M}{T} \quad (5.16)$$

est approximativement satisfaite et alors

$$\Delta T \simeq \frac{T_C \Delta S_M}{C_L + C_M(H = 0)} \quad (5.17)$$

où $C_M(H = 0)$ est la chaleur spécifique magnétique pour $H = 0$. A partir de l'Eq. 5.16 et l'Eq. 5.17, on voit que ΔT pour $T < T_C$ devrait être plus petit que ΔT pour $T > T_C$ en raison de la différence entre les dénominateurs des deux équations 5.16 et 5.17.

Wada et al. ont investigué MnAs et $MnAs_{1-x}Sb_x$ en tant que réfrigérants magnétiques [36, 166]. Dans la Fig. 5.13 (b), ΔS_M pour $H = 5T$, a été évaluée à partir de la variation

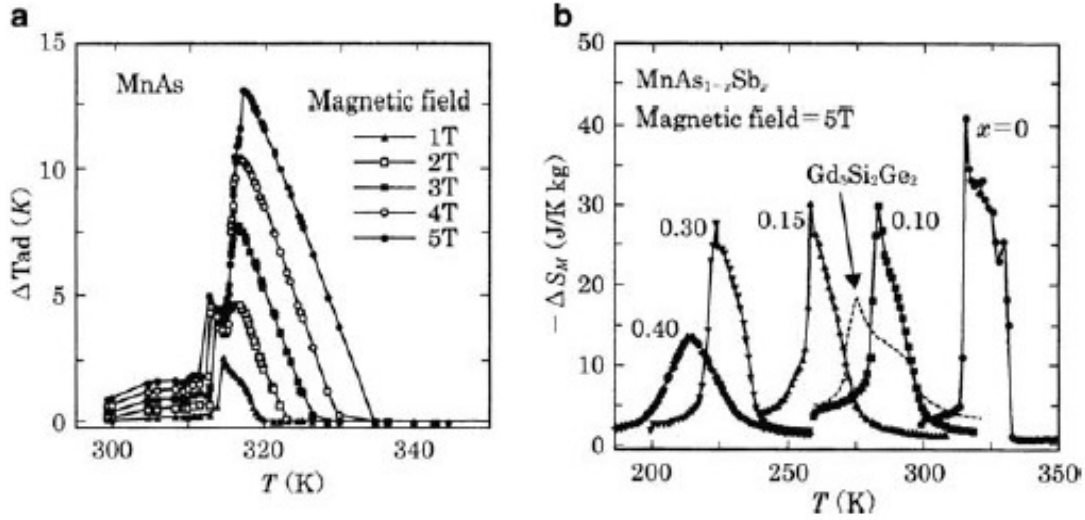


FIGURE 5.13 – **Effet magnétocalorique** - (a) Effet magnétocalorique ΔT de MnAs évalué indirectement à partir des variations de l'entropie totale S_T et l'aimantation en fonction de la température. (b) Diminution de l'entropie magnétique ΔS_M de $MnAs_{1-x}Sb_x$ mesurée par l'application d'un champ magnétique de 5 T (Inspiré de [36]).

de l'aimantation en fonction de la de la température dans différents champs magnétiques, alors qu'en (a), ΔS_M a été déterminée indirectement à partir des données présentées dans (b) et la variation de l'entropie en fonction de la température pour un champ nul [167]. La méthode de la mesure directe de l'effet magnétocalorique et les données expérimentales du métal Gd ont été signalés ainsi que l'analyse basée sur la théorie du champ moléculaire [168].

On a discuté dans la Sect. 5.4 que T_C de $MnAs_{1-x}Sb_x$ avec faible teneur en Sb diminue remarquablement par l'application d'une pression. Il peut être possible d'utiliser les composés pour la réfrigération en utilisant la pression au lieu du champ magnétique pour le processus de réfrigération. Comme le montre la Fig. 5.14 (b), la suppression de la pression de manière isotherme réduit l'entropie magnétique. Ceci est équivalent à l'application d'un champ magnétique de manière isotherme. Il est intéressant de clarifier lequel est le plus pratique.

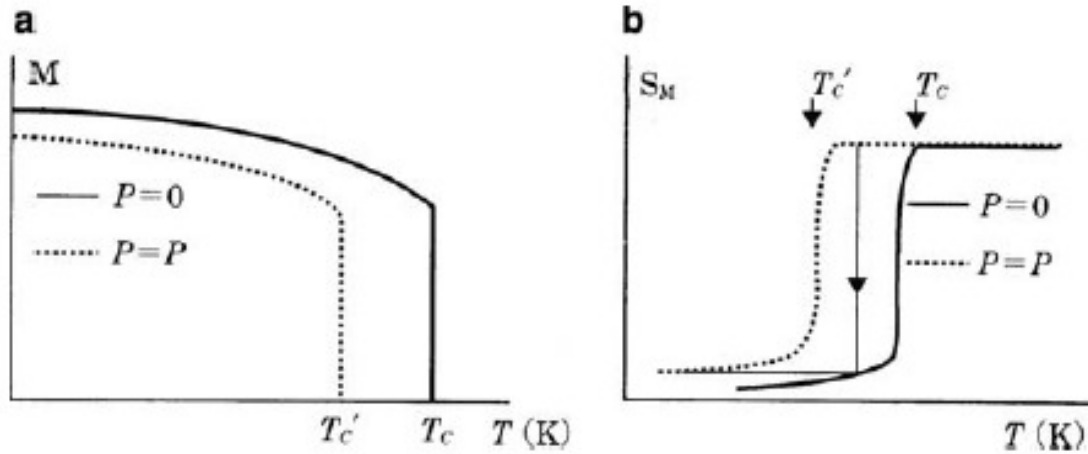


FIGURE 5.14 – Mécanisme de réfrigération par pression pour $MnAs_{1-x}Sb_x$ avec une faible concentration x en Sb - Figures schématiques pour élucider le mécanisme de réfrigération par pression pour $MnAs_{1-x}Sb_x$ avec une faible concentration x en Sb. Cette figure représente une transition du premier ordre à T_C (Inspiré de [142]).

5.5 Structure de bandes électroniques et magnétisme des composés du type NiAs

5.5.1 Calcul des structures de bandes

Des études approfondies sur les structures de bandes des composés de métaux de transition du type NiAs ont commencé au milieu des années 1980 par le groupe de *Motizuki* de l'université d'*Osaka* et le groupe de *Haas* de l'université de *Groningen*. Pour les calculs de bandes, le groupe de l'université d'*Osaka* a employé la méthode auto-cohérente des ondes planes augmentées (APW), tandis que le groupe de l'université *Groningen* a utilisé la méthode auto-cohérente des ondes sphériques augmentées (ASW : Augmented Spherical Wave). Malgré la différence des méthodes utilisées pour les calculs, les caractéristiques générales de bandes calculées sont similaires les unes aux autres. Dans les calculs APW menés par le groupe de l'université d'*Osaka*, l'approximation de *muffin-tin* a été utilisée pour le potentiel atomique. Pour l'interaction d'échange et de corrélation, l'approximation de la densité locale (LDA ou LSDA pour Densité Locale de Spin) a été adoptée au sein de la formule *Gunnarsson* et *Lundqvist* (GL). L'équation *von Barth* et *Hedin* (HB) pour la LDA a été également utilisée dans certains calculs.

Au cours de ces dernières années, des méthodes plus sophistiquées ont été appliquées. Par exemple, des calculs de bandes ont été effectués en utilisant la méthode auto-cohérente

des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FLAPW) pour obtenir des structures de bandes plus précises. *Kulatov* et ses collègues ont effectué des calculs de bande en utilisant la méthode auto-cohérente des orbitales muffin-tin linéarisées (LMTO : Linearised Muffin Tin Orbitals). *Nakada* et *Yamada* ont récemment calculé des bandes en utilisant la méthode LMTO avec l'approximation de la sphère atomique (LMTO-ASA) ; cette méthode qui utilise des fonctions de base localisées est commode pour les calculs relatifs à un système comprenant plusieurs atomes dans la cellule unitaire.

Les effets relativistes scalaires sont généralement inclus, cependant, l'Interaction Spin-Orbite (SOI) est négligée dans de nombreux calculs de structures bandes. L'interaction spin-orbite supprime la dégénérescence dans les courbes de structures de bandes et induit également un mélange entre les bandes basses (down) et les bandes hautes (up) entraînant ainsi une réduction du moment magnétique de l'état ferromagnétique. En outre, SOI est nécessaire dans les calculs des structures bandes pour l'étude des processus optiques. Récemment, SOI a été incluse dans les calculs de *Kulatov* et al [169].

L'approximation du gradient généralisé (GGA) a été utilisée pour améliorer la LDA. La GGA a permis de voir la différence des énergies totales entre les différentes structures. Par exemple, le calcul de l'énergie totale pour CoAs ayant la structure du type NiAs et MnP a été réalisé par *Nakada*, et ses résultats par la méthode LMTO à potentiel complet avec la GGA montrent un bon accord avec les résultats expérimentaux.

5.5.2 Structures de bandes

5.5.2.1 Pnictures de manganèse : MnAs et MnSb

Les figures 5.15 (a) et (b) représentent la structure cristalline de type NiAs et la première zone de *Brillouin*, respectivement. La figure 5.16 (a) montre les courbes de structures de bandes de MnAs *non magnétique* calculées par la méthode auto-cohérente APW avec l'approximation muffin-tin et la LDA [169, 170]. Les deux bandes de la région de basse énergie constituent les orbitales $4s$ -As. Au-dessus du gap, il y a un mélange de 16 bandes composé des orbitales $4p$ -As et $3d$ -Mn. La figure 5.16 (b) présente la densité d'états (DOS) d'un mélange de bandes p - d . Il est clair sur cette figure qu'il y a deux pics remarquables : la région de basse énergie est composée d'orbitales liantes $4p$ -As et $3d$ -Mn, et les sommets dans la région de haute énergie par les orbitales antiliantes constituées principalement des états $3d$ du Mn. Comme on le voit sur la Fig. 5.16 (b), la largeur de bandes mélangeant les orbitales antiliantes p - d est d'environ 5 eV (ou 0,4 Ry), ce qui suggère que les états d de MnAs ne sont pas localisés mais ont un caractère itinérant.

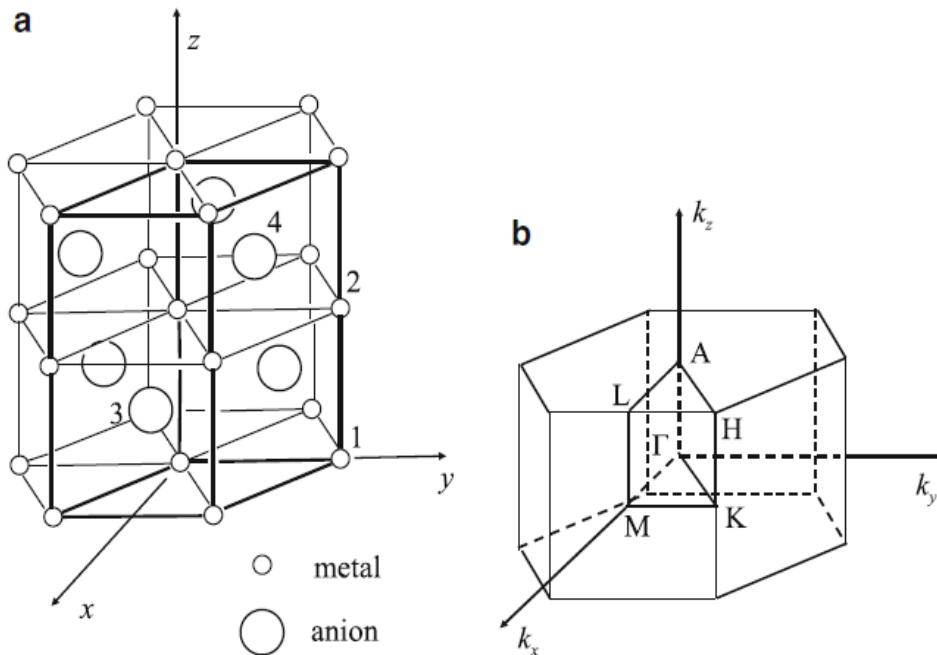


FIGURE 5.15 – (a) Structure cristalline de type NiAs et (b) la première zone de Brillouin [142] - Le petit cercle représente le métal de transition Mn et le grand cercle représente le pnictogène As ou Sb.

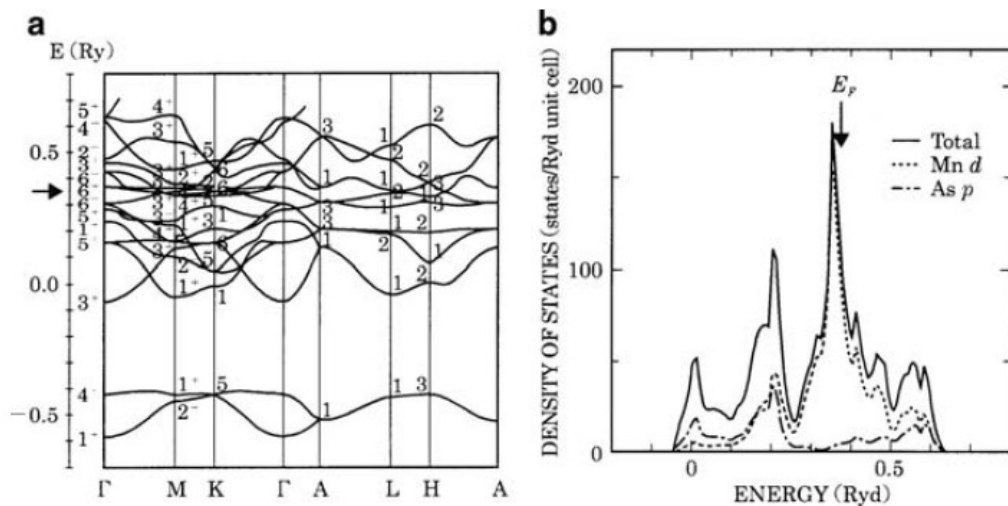


FIGURE 5.16 – (a) Structures de bandes et (b) densité d'états du MnAs [142] - MnAs non magnétique calculé par la méthode APW.

La densité d'états du MnSb a des caractéristiques similaires à celles du MnAs, mais la largeur de bande est légèrement plus petite de celle du MnAs.

Comme le montre la Fig. 5.16 (b), le niveau de *Fermi* est proche du grand pic de la densité d'états, qui est formée principalement par les orbitales *d* du Mn. La densité d'états à E_F , $\rho(E_F)$, de MnAs est plus grande que celles des composés de type NiAs avec des éléments *3d* autres que Mn, ce qui est cohérent avec le fait que les deux composés MnAs et MnSb sont ferromagnétiques en dessous de leurs températures de Curie $T_C = 318K$ et $537K$ respectivement. Ces densités d'états calculées par la méthode APW sont en bon accord avec les structures bandes de MnAs et MnSb déterminées par *Sandraskii* en utilisant la méthode de la fonction de *Green* [171]. Récemment, *Nakada* et *Yamada* ont calculé les structures de bandes non magnétiques de MnAs ayant la structure du type NiAs par la méthode FLAPW avec la formule GL et la méthode LMTO-ASA avec la formule BH. Leurs résultats sont riche en structures fines, cependant les caractéristiques générales des structures de bandes sont semblables à celles obtenues en utilisant la méthode APW de la Fig. 5.16 (b).

Parmi tous les composés de type NiAs, seulement MnAs, MnSb, et MnBi sont ferromagnétique comme indiqué au début de ce chapitre Sec. 5.3.1. Les structures de bandes ferromagnétiques sont calculées en utilisant la méthode auto-cohérente APW. L'approximation muffin-tin pour le potentiel atomique et la LSDA dans la formule GL pour l'interaction d'échange et de corrélation ont été utilisés. La densité d'états mélangeant les états *p-d* du MnAs *ferromagnétique* est représentée dans la Fig. 5.17. Due à la polarisation en spin, les bandes du mélange d'orbitales *4p-As* et *3d-Mn* se répartissent en sous bandes de haut-spin (spin up) et bas-spin (spin down), tandis qu'aucune polarisation ne se produise dans les bandes *4s* de la région de faible énergie. En comparant la Fig. 5.17 avec les structures de bandes non magnétiques représentées sur la figure. 5.16, on constate que les bandes du mélange d'états *p-d* ne sont pas décalées de façon rigide, mais déformées significativement due à la polarisation en spin. Le moment magnétique total a été évalué à $3.1 \mu_B$ à partir de la structure de bandes calculée. Cette valeur est un peu plus petite que le moment magnétique $3.4 \mu_B$ observée (voir Sec. 5.3.1). Le moment magnétique dans les sphères muffin-tin du site Mn et du site As sont de $3.12 \mu_B/\text{Mn}$ et $-0.15 \mu_B/\text{As}$, respectivement, donc, la plupart du moment magnétique est attribuée aux atomes de Mn. En plus de l'amplitude du moment magnétique total, les valeurs calculées des moments magnétiques aux sites Mn et As correspondent bien aux résultats des mesures obtenus par diffraction de neutrons, par conséquent, on constate

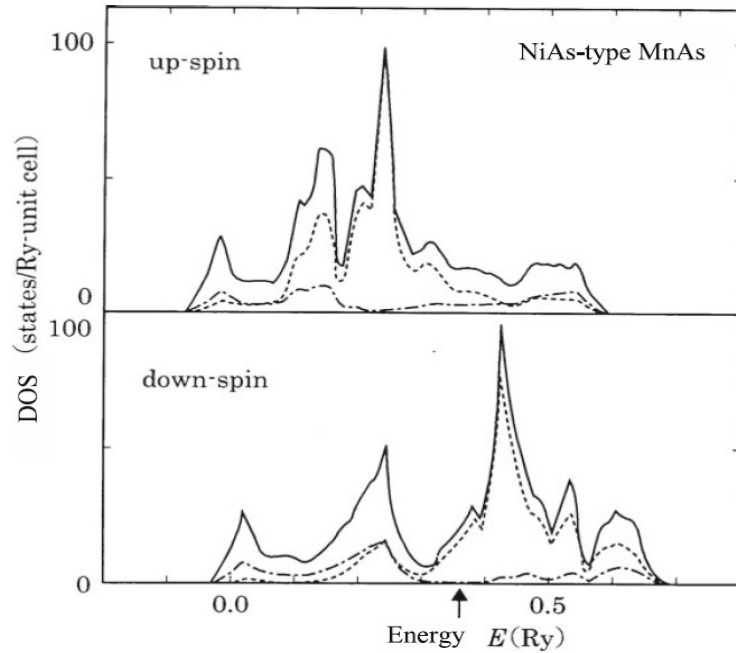


FIGURE 5.17 – **Densité d'états du MnAs ferromagnétique calculée par la méthode APW** [142] - Les lignes en pointillée et en points et tirets représentent les états $4p$ -As et $3d$ -Mn, respectivement.

que les moments magnétiques dans MnAs sont bien interprétés à partir de la théorie de bandes.

La structure de bande du MnSb ferromagnétique de type NiAs 5.18 (c) est similaire à celle du MnAs, sauf que la largeur de la bande de mélange des états p - d est légèrement plus petite. Selon le calcul de structure de bandes, le moment magnétique total est $3.2 \mu_B$; le moment magnétique à l'intérieur de la sphère muffin-tin au sites Mn et Sb sont de $3.41 \mu_B/\text{Mn}$ et $-0.12 \mu_B/\text{Sb}$, respectivement. Ces valeurs du moment magnétique s'accordent relativement bien avec celles mesurées par *Yamaguchi* et al. [172].

Les résultats du calcul de la structure de bandes obtenus par *Motizuki* et al. [142] pour MnSb concordent bien avec les bandes calculées par *Coehoorn* et al. en utilisant la méthode auto-cohérente ASW [202], à savoir les deux courbes de structure de bandes et densité d'états de ces deux ouvrages sont en bon accord les unes des autres, et les moments magnétiques obtenus par *Coehoorn* et al. sont $3.3 \mu_B$ au site Mn et $-0.06 \mu_B$ au site Sb. La densité d'états au niveau de Fermi $\rho(E_F)$ obtenue par *Motizuki* et al. est évaluée à 37.0 (états/Ry-maille), ce qui s'accorde bien avec 35.8 (états/Ry-maille) calculée par *Coehoorn* et al. Ces valeurs sont également en bon accord avec la densité de 32.6 (états/Ry-maille) déterminée à partir des mesures de la chaleur spécifique.

Les mesures par spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy) pour MnSb, CoSb et NiSb ont été réalisées par *Liang et Chen* [174]. *Coehoorn et al.* ont comparé le spectre XPS avec leurs structures de bandes ferromagnétiques calculées (la bande $5s$ et la bande du mélange des états $p-d$) de MnSb. Ils constatent l'existence d'une bonne correspondance des pics du spectre XPS avec leur densité d'états calculée. *Nakada et Yamada* ont calculé la structure de bandes ferromagnétiques du MnAs dans la structure du type NiAs en utilisant à la fois la méthode FLAPW et la méthode LMTO-ASA [175]. Les densités d'états calculées sont présentées dans la figure 5.18 (a) et (b). En comparaison avec la structure de bandes obtenue par la méthode APW, ces densités d'états sont riches en structures fines, Cependant, leurs caractéristiques générales sont similaires à celles calculées par la méthode APW. *Nakada et Yamada* ont également calculé la contributions des cinq composantes de l'orbitale d pour la charge et le moment magnétique, présentés dans le tableau 5.8 [175], où les valeurs sont normalisées de sorte que la somme des contributions des cinq orbitales d est de 100%. Ces calculs ont révélé que les orbitales d du Mn ne sont pas étendues dans le plan c , mais ils ont une distribution plutôt sphérique. Ils ont également reporté la distribution de charge dans le plan (0001) et (1100) qui comprennent les liaisons Mn-Mn. Leurs résultats ont également confirmé que la densité de charge des orbitales d du Mn présente un caractère sphérique. En outre, ils ont précisé en traçant la densité de charge dans le plan (1120) incluant les atomes Mn et As que la liaison Mn-As est la plus forte.

TABLE 5.8 – Taux de contribution des orbitales d pour la charge et le moment magnétique, qui sont intégrés jusqu'au niveau de *Fermi* du MnAs [175].

	$3z^2 - r^2$	zx	zy	$x^2 - y^2$	xy
charge %	22	19	19	20	20
moment %	20	18	18	22	22

Ils ont aussi étudié l'effet de la variation du volume du cristal sur l'amplitude du moment magnétique. Ils ont effectué des calculs de la structure bandes dans deux cas : l'un est le cas du rapport c/a fixe (c'est à dire, l'angle de la liaison Mn-As-Mn est maintenue constante) et l'autre est le cas du rapport non fixe (c'est à dire, l'angle de liaison est variable). Ils ont constaté que la valeur du moment magnétique est significativement affectée par la variation de l'angle de liaison. Ce résultat indique que le moment magnétique est sensible à la distorsion du réseau dans la direction de l'axe a . D'autre

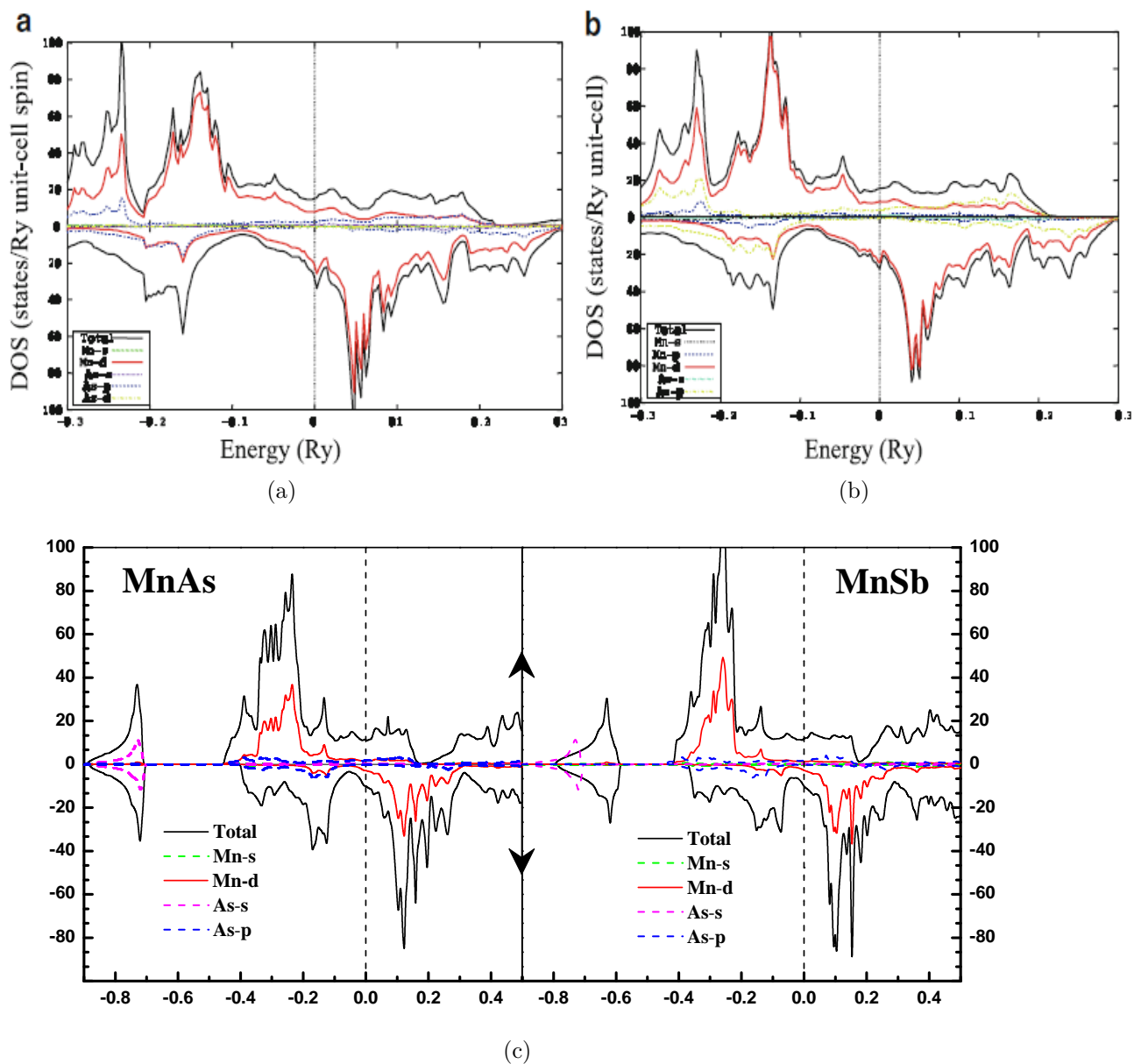


FIGURE 5.18 – Densité d'états du MnAs ferromagnétique- (a) la méthode FLAPW [142], (b) méthode LMTO-ASA [175], (c) la méthode APW+lo (notre calcul).

part, l'effet de la distorsion de réseau le long de l'axe c sur le moment magnétique est faible, bien que la distance Mn-Mn dans cette direction est inférieure à la distance le long de l'axe a . Ces résultats de calcul de la structure de bandes sont compatibles avec les données expérimentales observées, telle la Fig. 5.5.

MnAs présente une transformation structurale de type NiAs (hexagonale) vers la structure type MnP (orthorhombique) à la $T_t = 318$ K (voir également Fig. 5.4). Motizuki et al. [142] ont calculé la structure de bandes du MnAs dans la structure du type MnP en utilisant la méthode auto-cohérente APW. La structure de bandes se déforme à cause de la distorsion du réseau accompagnée d'une transformation structurale, ce qui conduit à la diminution de $\rho(E_F)$.

A la température $T_C = 318$ k, la transformation de la structure type NiAs vers la structure type MnP est associée également à une diminution du volume de 2%. Dans la région de température au-dessus de T_C , le changement inverse vers la structure type NiAs à lieu à $T_t = 398$ k (Fig. 5.5). Dans la région de la température, $T > T_t$, la susceptibilité paramagnétique obéit sensiblement à la loi de *Curie-Weiss*. Selon l'observation réalisée par Ido et al. [148], La courbe représentant l'inverse de la susceptibilité χ^{-1} en fonction de la température T montre une légère convexe vers le haut dans cette gamme de température. La valeur du moment magnétique déterminée à partir de la courbe de $\chi^{-1} = f(T)$ dans la région de haute température est de $3.8 \mu_B$. Cette valeur est supérieure à celle du moment de saturation de l'état ferromagnétique estimé à $3.4 \mu_B$.

Dans la gamme de température intermédiaire ($T_C < T < T_t$), où la structure cristalline est du type MnP, la courbe $\chi^{-1} = f(T)$ présente une allure anormale avec présence d'un pic large, et le volume cristallin augmente rapidement lorsque la température augmente (voir Fig. 5.4 5.5, etc.). Le volume du cristal à T_t est presque égal au volume juste en dessous de T_C . Ces anomalies dans la variation de la susceptibilité en fonction de la température observées pour MnAs et les composés $MnAs_{1-x}P_x$ sont raisonnablement comprises par la théorie de fluctuation des spins incluant l'effet de distorsion du réseau de la structure type MnP [177]. Un tel comportement anormal de la susceptibilité et la dilatation thermique dans la phase type MnP sont plus remarquables dans le cas des matériaux tels $MnAs_{1-x}P_x$ ($0 \leq x \leq 0.275$), $CrSb_{1-x}As_x$ et $Cr_{0.4}Mn_{0.6}$.

Selon les mesures de diffraction de neutrons réalisées par Schwartz et al. [176], le moment magnétique du MnAs dans la phase type MnP est inférieur au moment dans

la phase type NiAs. Ils ont également constaté que la valeur du moment magnétique présente un changement lisse avec la température.

Yamaguchi et al. ont effectué des mesures de diffraction de neutrons pour l'état ferromagnétique du MnAs [172]. Ils ont rapporté qu'il existe un moment magnétique de $0.23 \mu_B$ au site As et il est antiparallèle au moment magnétique du site Mn. Leurs mesures de diffraction de neutrons ont également relevé que l'atome Sb du MnSb possède un moment magnétique de $0.30 \mu_B$ dans le sens opposé du moment de l'atome Mn.

Chapitre 6

Résultats et discussions

6.1 Introduction

Indépendamment de tout aspect de mise en forme et de microstructure, les propriétés des matériaux dits « massifs » sont avant tout déterminées par les caractéristiques intrinsèques de la matière, et en particulier sa structure électronique. Par ailleurs, la description théorique des propriétés physiques des solides est un domaine de recherche qui continue d'évoluer selon une démarche qui vise à comprendre les propriétés des solides qui sont encore mal comprises, mais qui se veut également prédictive pour l'élaboration de matériaux à propriétés remarquables. Cependant, l'évolution spectaculaire de la diversité et des performances de ces matériaux requiert une compréhension et une maîtrise de plus en plus fines de leur structure, ainsi que des relations entre structure et propriétés d'emploi.

Dans ce contexte théorique, nous allons investiguer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés binaires MnAs, MnSb et leurs alliages ternaires $MnAs_{1-x}Sb_x$ dans la structure hexagonale et orthorhombique. Nos calculs, de premiers principes, sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total L/APW+lo [139] implémentée dans le code Wien2k [43].

6.2 Méthodologie

Les calculs sont effectués sur la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k [43, 141]. Les atomes sont traités par la méthode des ondes planes augmentée linéarisée à potentiel total (FP-LAPW) plus les orbitales

locales [139]. Dans cette méthode les fonctions d'ondes, la densité de charge et le potentiel sont développés en harmoniques sphériques l'intérieur des sphères muffin-tin (MT) non chevauchées, et en ondes planes dans la région interstitielle restante de la cellule unitaire. Dans ce code, les états de cœur et de valence sont traités différemment. Les états de cœur sont traités par une approche relativiste de *Dirac-Fock* tandis que les états de valence sont traités par une approche relativiste scalaire. Les fonctions électroniques d'échange et de corrélation ont été traitées en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) [99] associée à sa version ajoutée d'interaction sur site de *Coulomb* (LDA + U) [113]. Parallèlement, nous avons utilisé un ensemble approprié de points k pour calculer l'énergie totale. Nous avons calculé les paramètres d'équilibre du réseau et les modules de compressibilité en ajustant l'équation de la courbe de l'énergie totale en fonction du volume à l'équation de *Murnaghan* [215]. Les fonctions de base standards intégrées ont été appliquées avec les configurations de valence suivantes : Mn ($3p^6 3d^5 4s^2$), Sb ($4d^{10} 5s^2 5p^3$) et As ($3d^{10} 4s^2 4p^3$). L'énergie totale est minimisée en utilisant un ensemble de 180 et 120 points k dans la zone irréductible de *Brillouin* pour les composés binaires MnAs et MnSb, respectivement, dans la phase hexagonale et 60 points k pour chacun des deux composés dans la phase orthorhombique. Pour les alliages ternaires, on a utilisé 20 et 12 points k pour les phases NiAs et MnP, respectivement. La valeur de 9 pour l'énergie de coupure (énergie *Cutoff*) a été utilisée, ainsi que les valeurs de 2.20 Bohr pour Mn, 2.40 pour Sb et 2.35 pour As, comme rayons MT. Un tableau récapitulatif de ces détails de calcul est donnée par les tableaux Tab.6.1.

6.3 Les cristaux purs : MnAs et MnSb

6.3.1 Introduction

Les matériaux MnX (X = As ou Sb) présentent diverses propriétés qui ont été intensivement étudiées auparavant aussi bien théoriquement qu'expérimentalement. MnX (X = As et Sb) cristallisent dans la structure hexagonale du type NiAs ($B8_1$), et à basses températures, ils présentent tous un ordre ferromagnétique. Le composé MnAs a récemment attiré beaucoup d'attention [16, 21, 178–184, 188–194], car il est considéré comme un matériau prometteur pour le développement de nouvelles hétérostructures magnéto-électronique. MnAs est un métal ferromagnétique à basse température avec un moment magnétique de $3.40\mu B/Mn$, mais il devient paramagnétique à $T_C = 318K$. A cette température critique, le moment magnétique change brusquement d'une valeur finie

TABLE 6.1 – Les positions *Wyckoff* des atomes Mn, As et Sb et les détails de calcul des composés MnAs et MnSb dans les deux structures hexagonale (type NiAs) et orthorhombique (type MnP).

Structure Cristalline			Position atomique		
type de la structure	symbole <i>Wyckoff</i>		x	y	z
type NiAs	Mn	2a	0	0	0
	As, Sb	2c	0.333	0.666	0.25
type MnP	Mn	4c	x_{Mn}	0.25	z_{Mn}
	As, Sb	4c	x_{As}, x_{Sb}	0.25	z_{As}, z_{Sb}

Structure	Hexagonale		Orthorhombique	
Matériau	MnAs	MnSb	MnAs	MnSb
RMT	Mn : 2.10	Mn : 2.20	Mn : 2.00	Mn : 2.20
	As : 2.20	Sb : 2.40	As : 2.00	Sb : 2.20
$RMT * K_{max}$	9	9	9	9
Points-k	180	120	60	60
Mèche	16*16*11	14*14*9	6*9*5	6*9*5
Configuration Électronique		Cœur/Valence	$Mn[Ne] 3s^2/3p^6 3d^5 4s^2$	
			$As[Ar]/ 3d^{10} 4s^2 4p^3$	
			$Sb[Kr]/ 4d^{10} 5s^2 5p^3$	

$x_{Mn}, x_{As}, x_{Sb}, z_{Mn}, z_{As}, z_{Sb}$: Les paramètres internes du MnAs et MnSb.

à zéro, la résistivité augmente de manière discontinue [195], le volume se réduit de 2,1%, et la structure du réseau passe de la structure hexagonal $B8_1$ (type NiAs) à la structure orthorhombique $B31$ (type MnP) [27, 151, 196–198]. La structure $B31$ est obtenu par une légère distorsion de la structure $B8_1$. En plus, MnAs subit une transformation structurale de la phase type NiAs à la structure type ZB (Zinc Blende) sous une large expansion du volume, qui présente une semi métallicité [183, 199]. D'autre part, MnSb est un hexagonal ferromagnétique ordinaire [200] avec $T_C = 587K$ et une aimantation à saturation de $3,55\mu B/Mn$. Plusieurs travaux expérimentaux et théoriques ont été effectués sur ce composé dans la structure hexagonale [185, 201–204].

Dans cette partie de ce chapitre, nous allons exposer et discuter les résultats de nos efforts de calculs des composés binaires MnAs et MnSb afin d'essayer d'éclaircir la compréhension de l'évolution des propriétés électroniques et magnétiques dans ces composés parents des alliages $MnAs_{1-x}Sb_x$. Ces composés sont étudiés dans deux structures différentes ; la structure hexagonale à basse température $B8_1$ (type NiAs) Fig. 6.1 et la structure orthorhombique à haute température $B31$ (type MnP) Fig. 6.2.

A la température $T_C = 315 - 318K$, La phase hexagonale type NiAs (α -MnAs) ferromagnétique subit une transition du premier ordre (transition magnéto-structurale) vers la phase orthorhombique type MnP (β -MnAs) paramagnétique. Cette phase β -MnAs peut subir une deuxième transition du second ordre vers la phase α -MnAs paramagnétique à la température $T_t = 400k$ Fig. 6.3.

6.3.2 Les propriétés structurales

L'étude de la stabilité structurale des composés MnX (X=As, Sb) dans les deux phases NiAs et MnP par le formalisme LSDA et LSDA+U montre que les deux composés binaires se cristallisent dans la structure hexagonale Fig. 6.4. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux expérimentaux et théoriques ultérieurs.

Afin de déterminer si l'introduction du paramètre *Hubbard* améliore la description des composés MnX par la DFT dans les deux structures, des valeurs convenables pour le paramètre U_{eff} sont appliquées. Les valeurs U_{eff} choisies varient de 1 à 8 eV, par pas de 1 eV. Les paramètres de maille calculés pour chaque valeur de U_{eff} sont représentés dans la Fig. 6.5.

L'introduction de la valeur U_{eff} possède un effet significatif sur les paramètres structuraux de la phase NiAs (a, c, et c/a) et de la phase MnP (a, b, c, b/a et c/a), corrigeant ainsi la déficience de la LSDA ($U_{eff} = 0$ eV) et reproduisant avec succès les paramètres expérimentaux [183, 188, 193, 194, 208] à la valeur de $U_{eff} = 3$ eV. Ceci nous

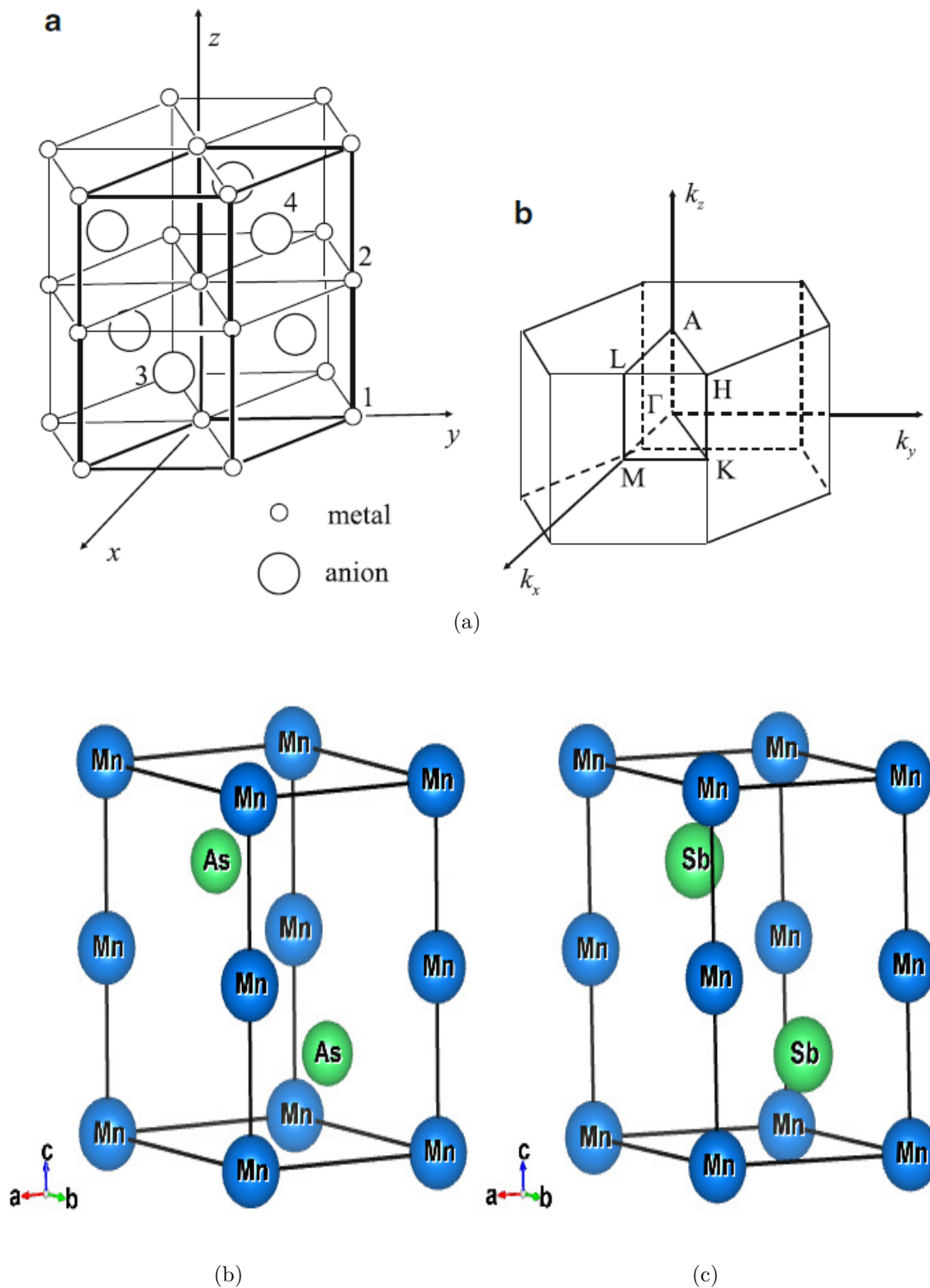
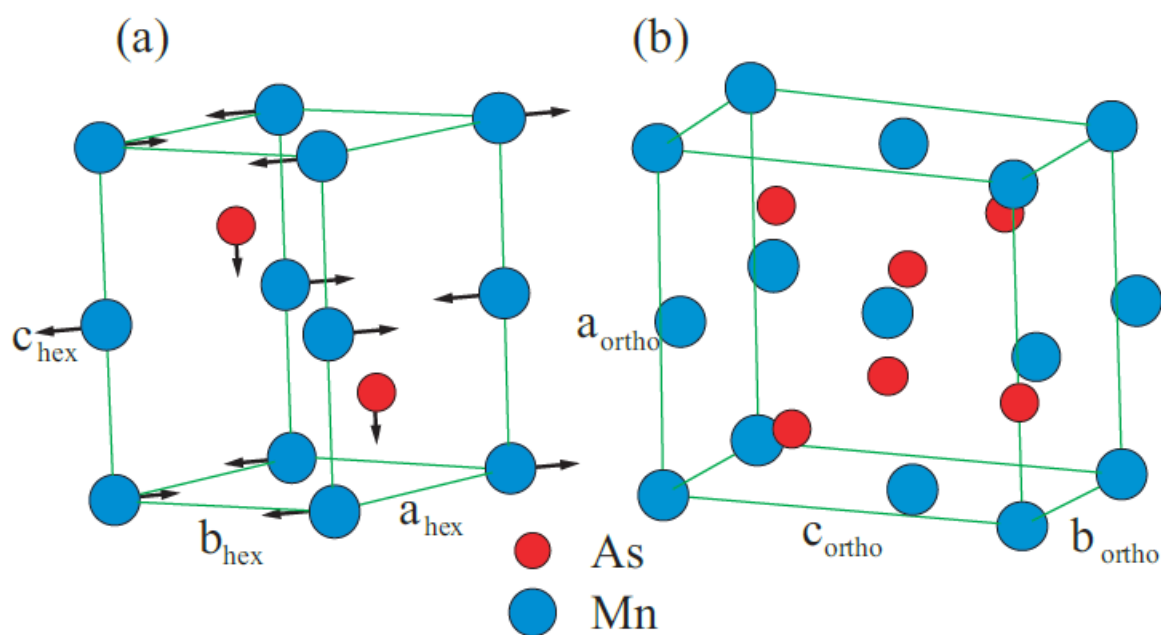


FIGURE 6.1 – **Structure cristalline des composés MnX (X=As, Sb)-** (a) structure hexagonale type NiAs et zone de Brillouin de l'espace réciproque, (b) le composé MnAs et (c) le composé MnSb dans la structure hexagonale.



(a)

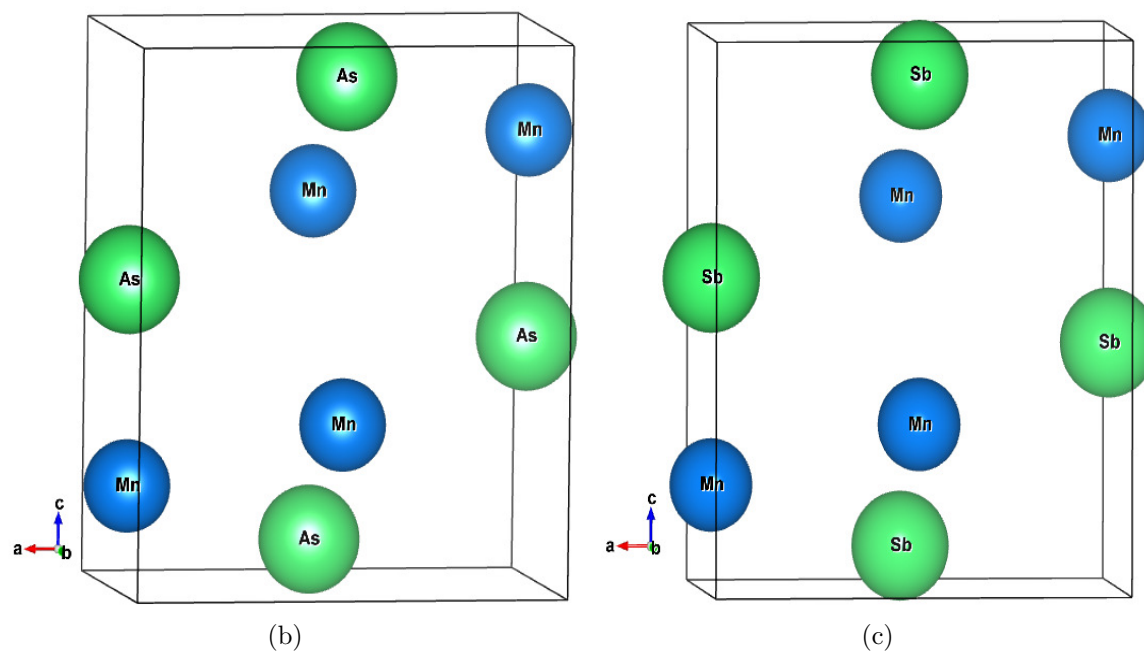


FIGURE 6.2 – **Structure cristalline des composés MnX (X=As, Sb)-** (a) structure orthorhombique type MnP et les sens des déplacements de la distorsion de la structure NiAs vers MnP. (b) le composé MnAs et (c) le composé MnSb dans la structure orthorhombique.

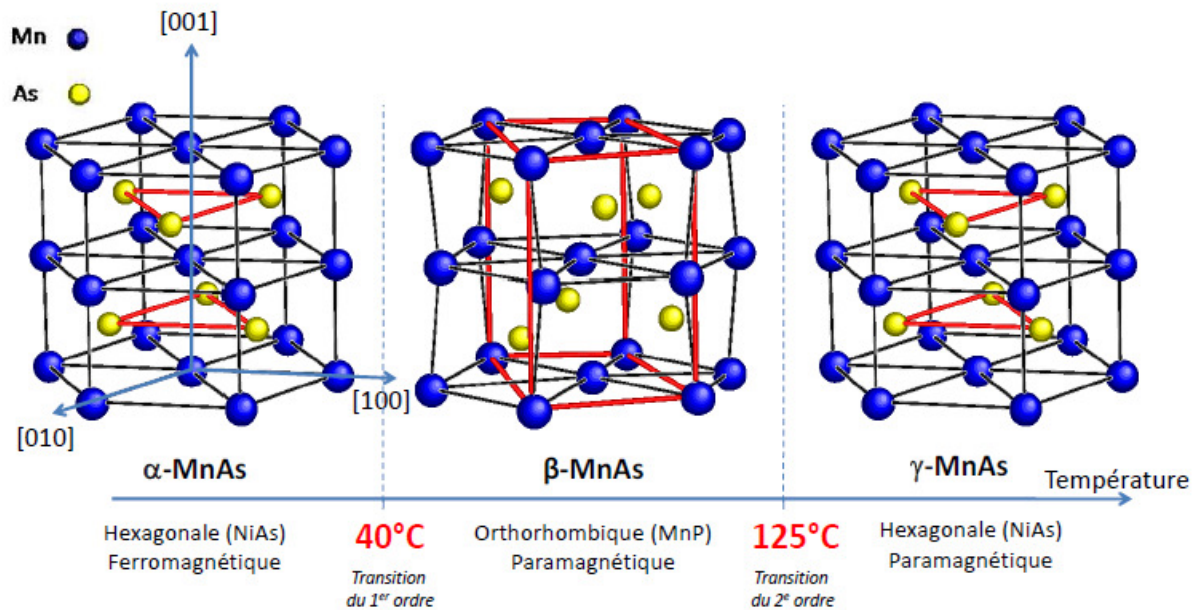


FIGURE 6.3 – **Structure cristalline et transitions de phases du MnAs** - La phase hexagonale ferromagnétique α -MnAs \rightarrow orthorhombique paramagnétique β -MnAs à la température $T = 313$ K par une transition du premier ordre suivie d'une deuxième transition du second ordre à la température $T = 398$ K [205–207].

a permis d'opter pour cette valeur de $U_{eff} = 3$ eV pour le calcul des autres propriétés dans le formalisme $LSDA + 3$ eV

6.3.3 Les propriétés magnétiques

Dans ce travail, nous considérons quatre différentes configurations d'ordre magnétique : ferromagnétique (FM) et trois antiferromagnétiques (AFM) dans les deux structures hexagonale (phase NiAs) et orthorhombique (phase MnP). L'étude de la stabilité magnétique des deux composés MnAs et MnSb dans la structure hexagonale type NiAs avec le formalisme $LSDA + 3$ eV montre que la phase ferromagnétique est la plus stable pour les deux composés Fig. 6.6. Les résultats de cette étude sont en bonne concordance avec les précédents travaux théoriques et expérimentaux [21, 182–184, 189, 208, 209].

Pour la structure orthorhombique type MnP, l'étude de la stabilité magnétique est effectuée en fonction du paramètre *Hubbard* U_{eff} pour toutes les configurations magnétiques (FM, AFM-I, AFM-II, AFM-III) dans le formalisme $LSDA+U$ Fig. 6.7. Nous prédisons que la structure magnétique de MnX ($X = \text{As}, \text{Sb}$) passe de la phase

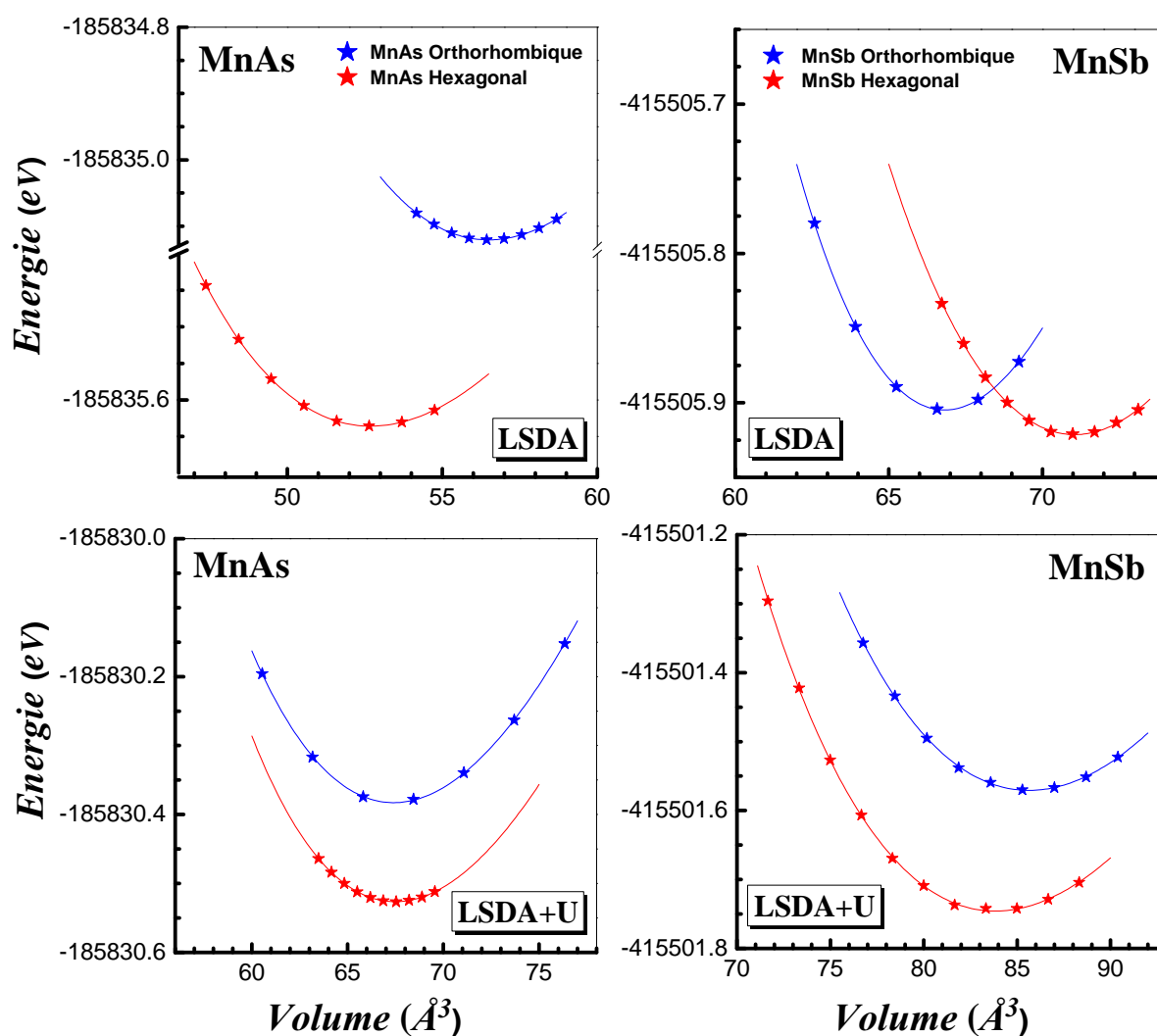


FIGURE 6.4 – **Stabilité structurale** - Variation de l'énergie d'équilibre en fonction du volume pour les deux composé MnAs et MnSb dans les deux structures hexagonale et orthorhombique en utilisant l'approche LSDA et LDA+U avec $U=3$ eV.

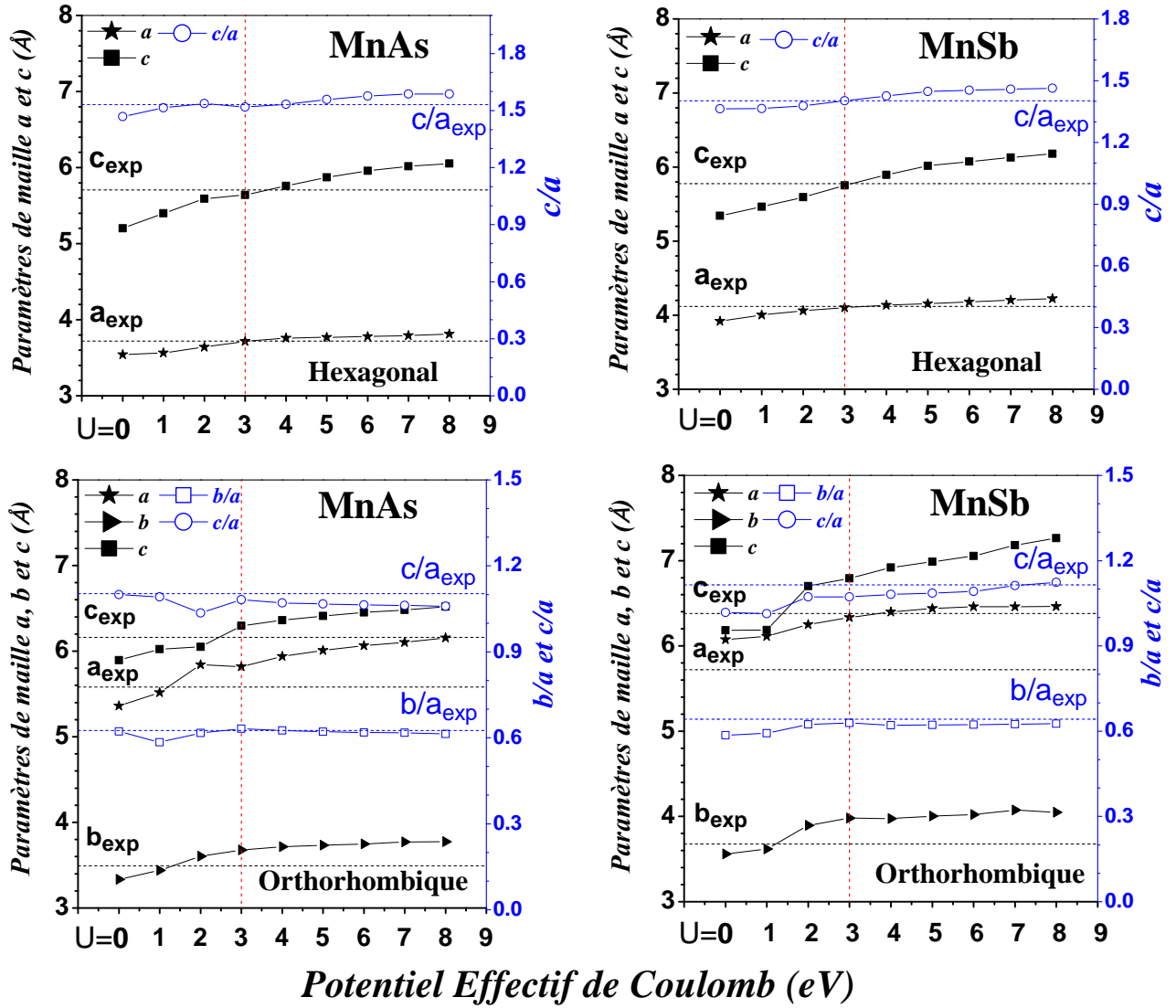


FIGURE 6.5 – Variation des paramètres d'équilibre (a , b et c), b/a et c/a de la maille élémentaire en fonction du potentiel effectif de Hubbard U_{eff} pour les deux composés MnAs et MnSb dans les deux structures hexagonale et orthorhombique - Les carrés noirs, étoiles noires et les triangles noirs indiquent les valeurs de a , b et c , respectivement ; les cercles bleus et les carrés bleus représentent c/a et b/a respectivement. Les lignes noires pointillées représentent les données expérimentales des paramètres de maille a_{exp} , b_{exp} et c_{exp} et les lignes bleues pointillées représentent les valeurs des données expérimentales $(\frac{b}{a})_{exp}$ et $(\frac{c}{a})_{exp}$.

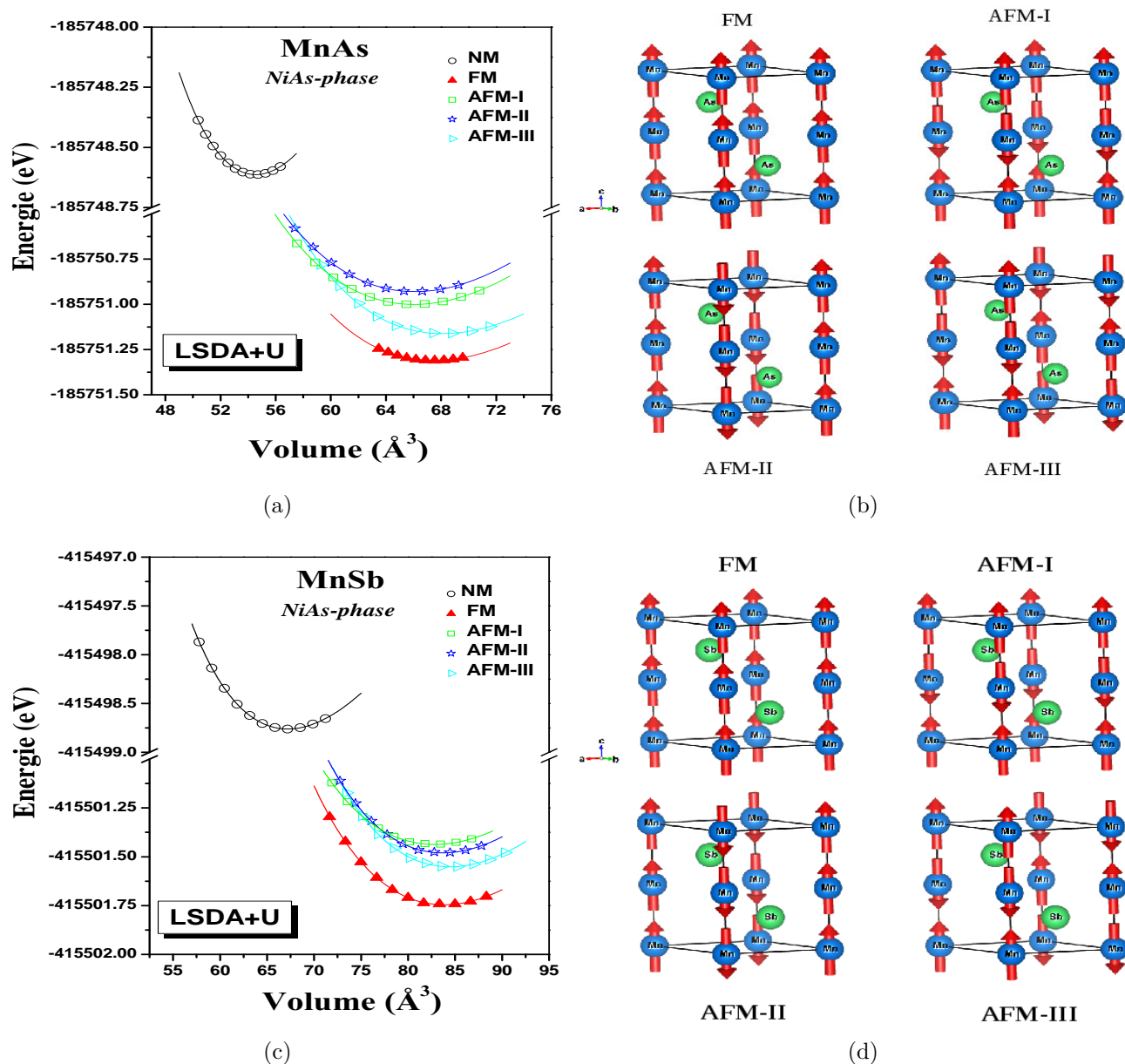


FIGURE 6.6 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire de la structure hexagonale pour les différentes configurations magnétiques dans l'approximation LDA+U avec $U=3$ eV - Les figures (a) et (c) représentent la stabilité magnétique des composés MnAs et MnSb successivement. Les figures (b) et (d) représentent les configurations magnétiques, notées **FM** pour ferromagnétique, **AFM** pour anti-ferromagnétique et **NM** pour non magnétique, des deux matériaux MnAs et MnSb successivement.

AFM en utilisant LSDA ($U = 0$ eV) à la phase FM par LSDA + U ($U = 3$ eV) ce qui est en accord avec les observations expérimentales [21, 22, 184, 206, 207]. On peut justifier ce comportement par l'incapacité de la LSDA à prédire l'état correct des matériaux à électrons fortement corrélés d'une part, et d'autre part, par la capacité de la valeur de l'interaction effective de *Coulomb* U_{eff} pour la prédiction de ce genre de composés. Dans l'ensemble, l'énergie totale de la phase FM est plus faible que celle des phases AFM métastables. Cependant, comme le montre la Fig. 6.7, il est clair que la différence d'énergie, entre la phase FM et les phases AFM métastables, peut être observée, en particulier lorsque le paramètre U_{eff} augmente.

Les résultats de cette étude préliminaire sont regroupés dans les tableaux récapitulatifs Tab. 6.2, Tab. 6.3 et Tab. 6.4. Dans le tableau Tab. 6.2, on représente les paramètres structuraux, le module de compressibilité, la distance inter-atomique, l'énergie d'équilibre, et les moments magnétiques calculés pour les phases NM, FM et AFM (AFM-I, AFM-II, AFM-III) de la structure hexagonale type NiAs des composés MnX en utilisant le formalisme LSDA + 3 eV. Ces résultats sont comparés avec d'autres travaux aussi bien théoriques qu'expérimentaux. Cette comparaison est très satisfaisante.

Les tableaux Tab. 6.3 et Tab. 6.4 représentent également les paramètres structuraux, les paramètres internes, le module de compressibilité, la distance inter-atomique, l'énergie d'équilibre ainsi que les moments magnétiques calculés pour les phases NM, FM et AFM (AFM-I, AFM-II, AFM-III) de la structure orthorhombique type MnP des composés MnX en utilisant le formalisme LSDA + 3 eV. Ces résultats sont comparés avec les travaux théoriques et expérimentaux disponibles. La majorité de ces résultats restent purement prédictifs surtout pour le composé MnSb (Tab. 6.4).

6.3.4 Les propriétés électroniques

6.3.4.1 Structure de bandes

Les structures de bandes de la phase hexagonale type NiAs et de la phase orthorhombique type MnP des composés MnX sont calculées dans les deux directions de spins en utilisant l'approche LSDA+3eV. Les deux composés présentent un caractère métallique Fig. 6.8 et 6.9.

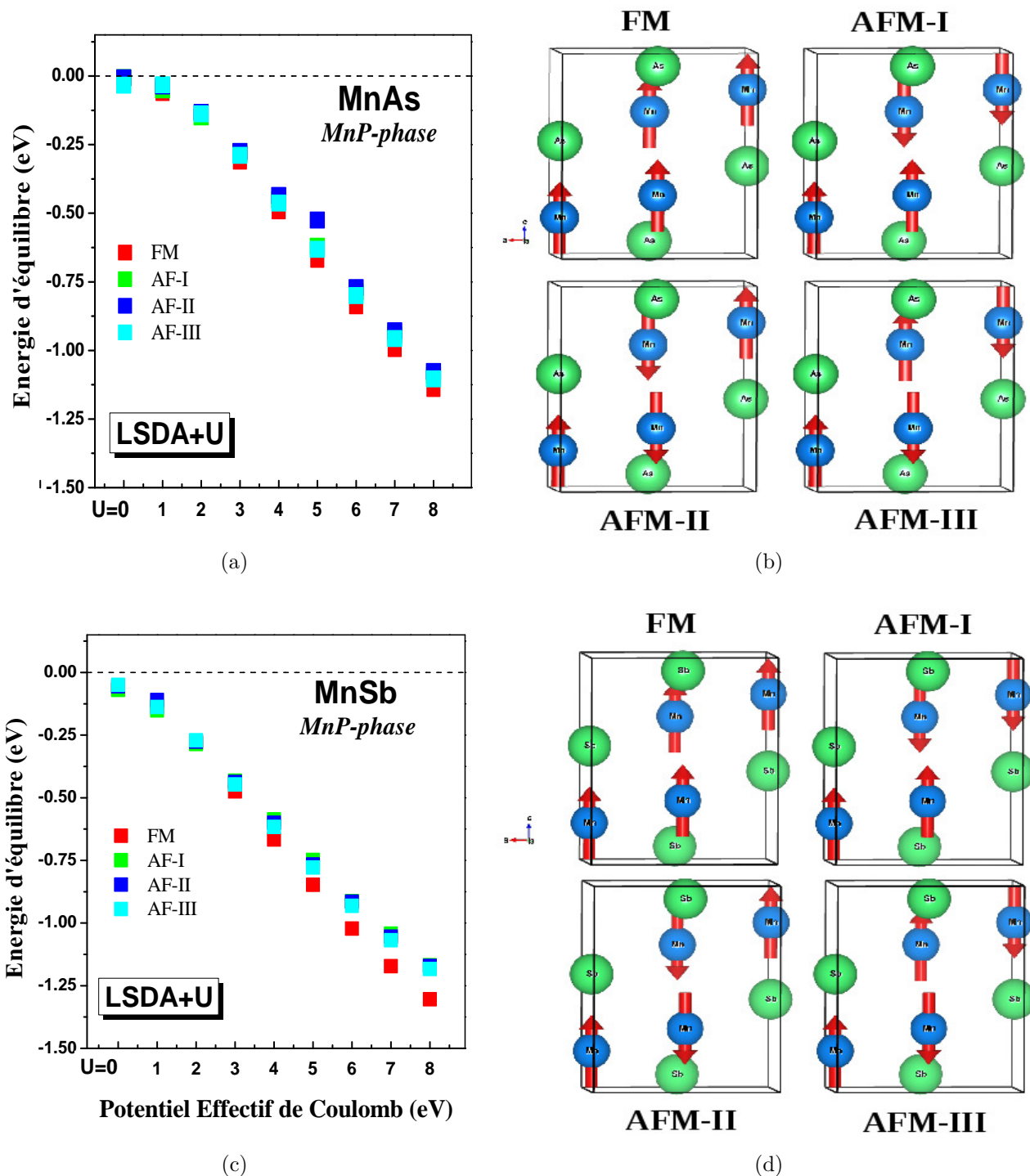


FIGURE 6.7 – Variation de l'énergie d'équilibre en fonction du potentiel effectif U_{eff} de Hubbard pour les deux composé MnAs (a) et MnSb (c) dans la structure du type MnP, avec l'approximation LDA+3 eV - Les carrés rouges, verts, bleus et cyans représentent l'état ferromagnétique (FM), antiferromagnétique AFM-I, AFM-II et AFM-III des composés MnAs (b) et MnSb (d) respectivement. Les boules vertes et bleues représentent le pnictogène (As ou Sb) et le métal de transition (Mn) respectivement.

TABLE 6.2 – Les valeurs des paramètres d'équilibre du réseau, les modules de compressibilités, les distances inter-atomiques, les énergies d'équilibres et les moments magnétiques des composés MnAs et MnSb dans la structure hexagonale calculées avec l'approche LSDA+3eV en comparaison avec les données expérimentales et d'autres travaux théoriques.

Les résultats du composé hexagonal MnAs					
État magnétique	NM	FM	AFM-I	AFM-II	AFM-III
$a(\text{Å})^a$	3.694	3.716	3.673	3.640	3.728
$a(\text{Å})^b$		3.700[183], 3.722[21], 3.724[182], 3.701[184], 3.733[188]			
$a(\text{Å})^c$		3.487[189], 3.516[190], 3.580[190], 3.666[188], 3.697[191]			
$c(\text{Å})^a$	4.615	5.641	5.650	5.748	5.657
$c(\text{Å})^b$		5.698[183], 5.702[21], 5.707[182], 5.702[184], 5.677[188]			
$c(\text{Å})^c$		5.195[189], 5.243[190], 5.387[190], 5.508[188], 5.694[191]			
$B(\text{GPa})^a$	194.57	76.77	79.81	78.7	82.52
$B(\text{GPa})^b$		71.6[192]			
$B(\text{GPa})^c$		73.36[191]			
Distance inter-atomique (Å) ^a		$d_{Mn-As} = 2.57$, $d_{Mn-Mn} = 2.82$, $d_{Mn-Mn} = 3.72$			
ΔE (eV)	2.698	0	0.308	0.380	0.146
M.M/ $Mn(\mu_B)^a$		3.725	3.598	3.523	3.768
M.M/ $Mn(\mu_B)^b$		3.45[21], 3.20[184]			
M.M/ $Mn(\mu_B)^c$		1.91[189], 3.05[188], 3.24[191]			
Les résultats du composé hexagonal MnSb					
$a(\text{Å})^a$	4.067	4.103	4.111	4.050	4.104
$a(\text{Å})^b$		4.120[208]			
$a(\text{Å})^c$		4.148[209], 4.069[210], 3.863[189], 4.127[189]			
$c(\text{Å})^a$	4.692	5.751	5.699	5.781	5.791
$c(\text{Å})^b$		5.784[208]			
$c(\text{Å})^c$		5.540[209], 5.656[210], 5.920[189], 5.572[189]			
$B(\text{GPa})^a$	160.11	61.58	64.39	55.47	64.93
Distance inter-atomique (Å) ^a		$d_{Mn-Sb} = 2.77$, $d_{Mn-Mn} = 2.87$, $d_{Mn-Mn} = 4.10$			
ΔE (eV)	2.98	0	0.36	0.49	0.19
M.M/ $Mn(\mu_B)^a$		3.87	3.78	3.61	3.86
M.M/ $Mn(\mu_B)^b$		3.50-3.55[22]			
M.M/ $Mn(\mu_B)^c$		2.46[189], 3.25[189]			

^aNos calculs, ^bExpérience, ^cAutres calculs théoriques, M.M : Moment Magnétique.

TABLE 6.3 – Les valeurs des paramètres d'équilibre du réseau, les paramètres internes, les modules de compressibilités, les distances inter-atomiques, les énergies d'équilibres et les moments magnétiques du composé MnAs dans la structure Orthorhombique calculées avec l'approche LSDA+3eV et comparées avec les données expérimentales et d'autres travaux théoriques.

Les résultats du composé orthorhombique MnAs					
État Magnétique	NM	FM	AFM-I	AFM-II	AFM-III
$a(\text{Å})^a$	5.535	5.189	5.741	5.652	5.701
$a(\text{Å})^b$		5.720[193], 5.581[194], 5.721[184]			
$a(\text{Å})^c$		5.586[181], 5.791[191]			
$b(\text{Å})^a$	3.059	3.677	3.695	3.662	3.679
$b(\text{Å})^b$		3.676[193], 3.494[194], 3.692[184]			
$b(\text{Å})^c$		3.741[181], 3.718[191]			
$c(\text{Å})^a$	6.021	6.296	6.171	6.309	6.384
$c(\text{Å})^b$		6.379[193], 6.160[194], 6.377[184]			
$c(\text{Å})^c$		6.480[181], 6.454[191]			
x_{Mn}^a	-0.00538	-0.00889	-0.00525	-0.00154	-0.00352
x_{Mn}^b			0.0047[193]		
z_{Mn}^a	0.198	0.24146	0.21064	0.2426	0.24021
z_{Mn}^b			0.0271[193]		
x_{As}^a	0.30399	0.26007	0.28873	0.25646	0.25991
x_{As}^b			0.0245[193]		
z_{As}^a	-0.06719	-0.07862	-0.08642	-0.0841	-0.07818
z_{As}^b			0.0020[193]		
$B(GPa)^a$	207.23	73.17	75.49	80.26	83.89
$B(GPa)^c$		154.05[191]			
Distance inter-atomique (Å) ^a		$d_{Mn-As} = 2.53$, $d_{Mn-As} = 2.58$, $d_{Mn-Mn} = 2.92$			
ΔE (eV)	4.255	0	0.3379	0.514	0.318
M.M/Mn(μ_B) ^a		3.673	3.478	3.498	3.591
M.M/Mn(μ_B) ^c		3.32[181], 3.28[191] 3.38[181] 3.40[181] 3.56[181]			

^aNos calculs, ^bExpérience, ^cAutres calculs théoriques, M.M : Moment Magnétique.
Les données expérimentales et théoriques sont celles de la phase ferromagnétique.

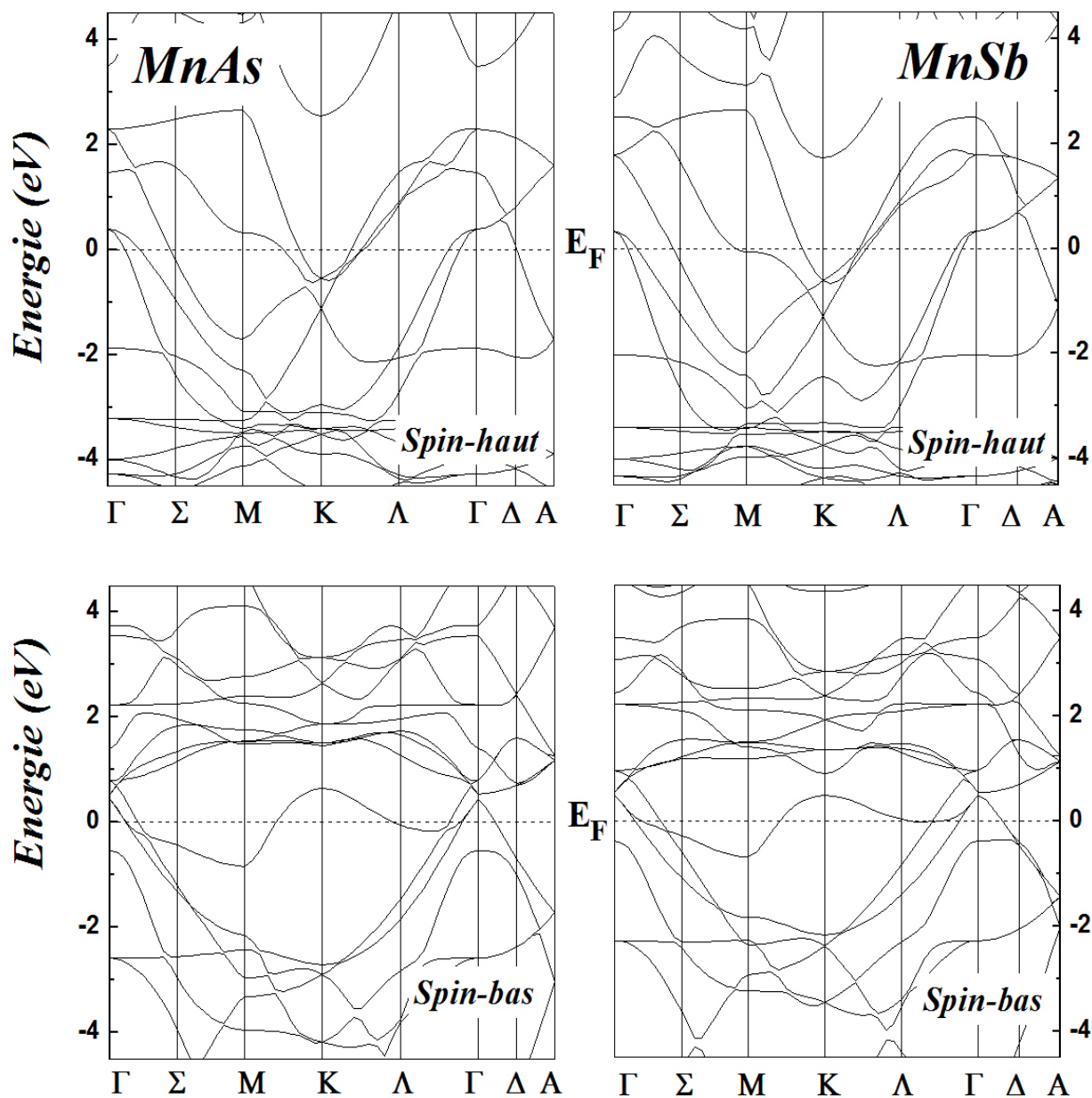


FIGURE 6.8 – **Structure de bandes de la phase hexagonale** - Structure de bandes dans les deux directions de spins (spin haut et spin bas) des composés MnAs et MnSb calculée en utilisant l'approche LSDA+3 eV.

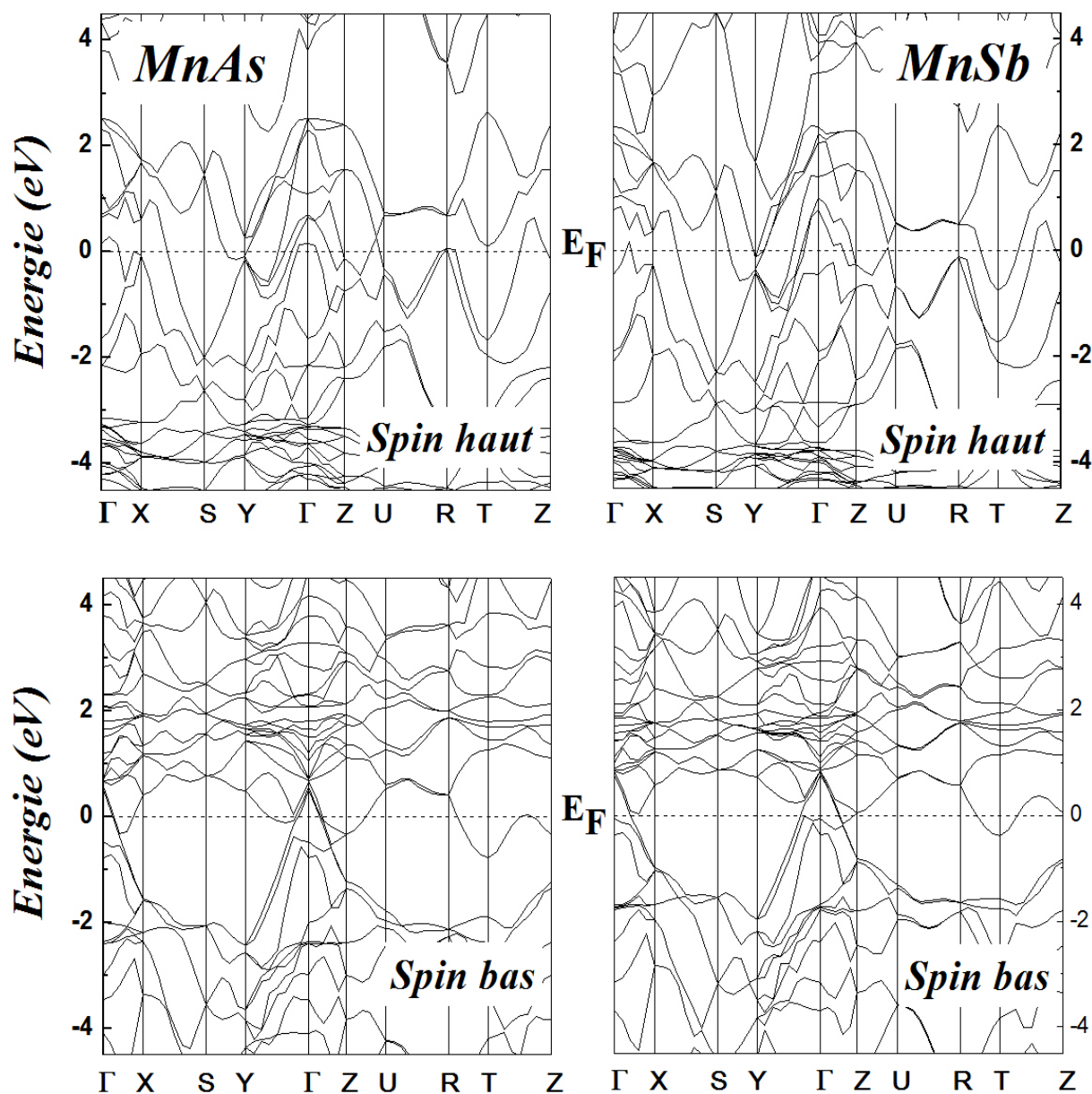


FIGURE 6.9 – **Structure de bandes de la phase orthorhombique** - Structure de bandes dans les deux directions de spins (spin haut et spin bas) des composés MnAs et MnSb calculée en utilisant l'approche LSDA+3 eV.

TABLE 6.4 – Les valeurs des paramètres d'équilibre du réseau, les paramètres internes, les modules de compressibilités, les distances inter-atomiques, les énergies d'équilibres et les moments magnétiques du composé MnSb dans la structure Orthorhombique calculées avec l'approche LSDA+3eV.

Les résultats du composé orthorhombique MnSb					
État Magnétique	NM	FM	AFM-I	AFM-II	AFM-III
$a(\text{Å})^a$	6.027	6.332	5.775	5.673	5.696
$b(\text{Å})^a$	3.319	3.982	4.072	4.143	4.029
$c(\text{Å})^a$	6.435	6.793	6.957	7.070	7.304
x_{Mn}^a	-0.00724	-0.00060	-0.00049	-0.00027	-0.00087
z_{Mn}^a	0.19838	0.24744	0.24758	0.24680	0.24712
x_{As}^a	0.29989	0.25310	0.25345	0.25333	0.25306
z_{As}^a	-0.06942	-0.07469	-0.08592	-0.08552	-0.08111
$B(\text{GPa})^a$	157.77	62.87	55.14	64.72	66.37
Distance inter-atomique (Å) ^a		$d_{Mn-Sb} = 2.71, d_{Mn-Sb} = 2.81, d_{Mn-Mn} = 3.17$			
ΔE (eV)	6.461	0	0.587	0.514	0.384
M.M/Mn(μ_B) ^a		3.97	3.60	3.70	3.71

^aNos calculs, M.M : Moment Magnétique.

6.3.4.2 Densité d'états

Maintenant, nous allons décrire les densités d'états calculées pour les composés MnX dans les deux structures hexagonale et orthorhombique. Les densités d'états (DOS) calculées et projetées sur les sites du Mn et des anion des composées binaires ferromagnétiques dans les phases NiAs et MnP, en utilisant l'approche *LSDA + 3 eV*, sont illustrées dans les figures 6.10 et 6.11.

A partir de ces figures, on note que les deux composés présentent des densités d'états similaires dans la structure hexagonale, en présentant de fortes hybridations *p-d*. Les bandes profondes remplies contiennent les états *s* du As (ou *s* du B). La bande de conduction est formée essentiellement par les états *3d* du M et les états *4p* du As (ou *5p* du Sb) qui conduisent à une forte hybridation *p-d*. De tels états hybrides sont également présents à proximité du niveau de *Fermi* et au niveau de la bande de valence.

Ces matériaux sont caractérisés par le dédoublement des orbitales *3d* du Mn par le champ cristallin octaédrique. Dans l'atome Mn isolé, les niveaux d'énergie des cinq orbitales *3d* ($d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) sont dégénérés (même énergie). Sous l'effet d'un champ électrique, les orbitales *3d* sont déstabilisées d'une quantité ΔE . Comme le cation (atome central Mn) est placé au centre d'un environnement octaédrique, les six anions X (X=

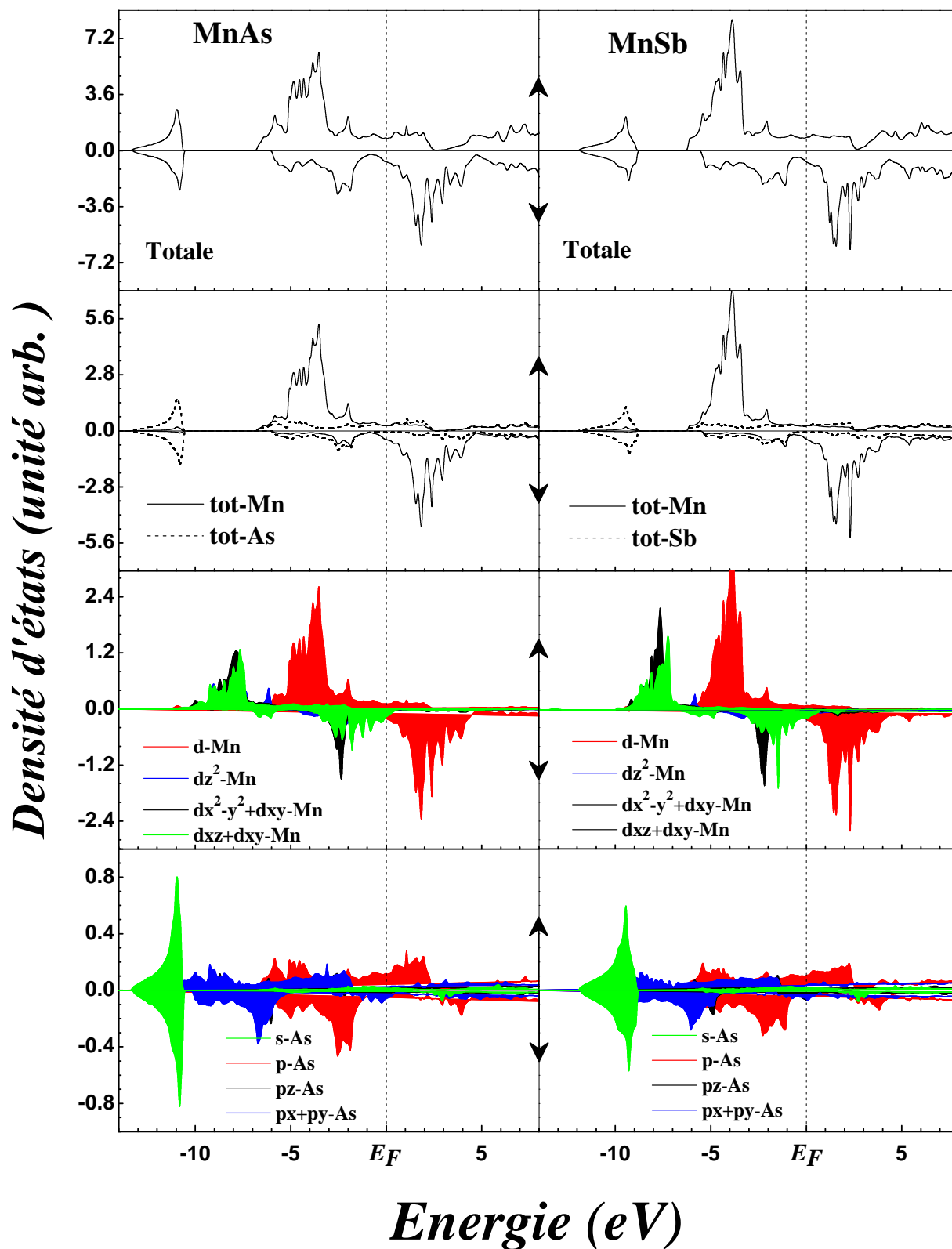


FIGURE 6.10 – Densité d'états totale et partielle pour les composés binaires MnAs et MnSb - Cette densité est calculée dans la phase hexagonale en utilisant l'approche LSDA+U avec $U=3$ eV. Les flèches orientées vers le haut et le bas indiquent successivement le sens haut et bas du spin (spin haut et spin bas).

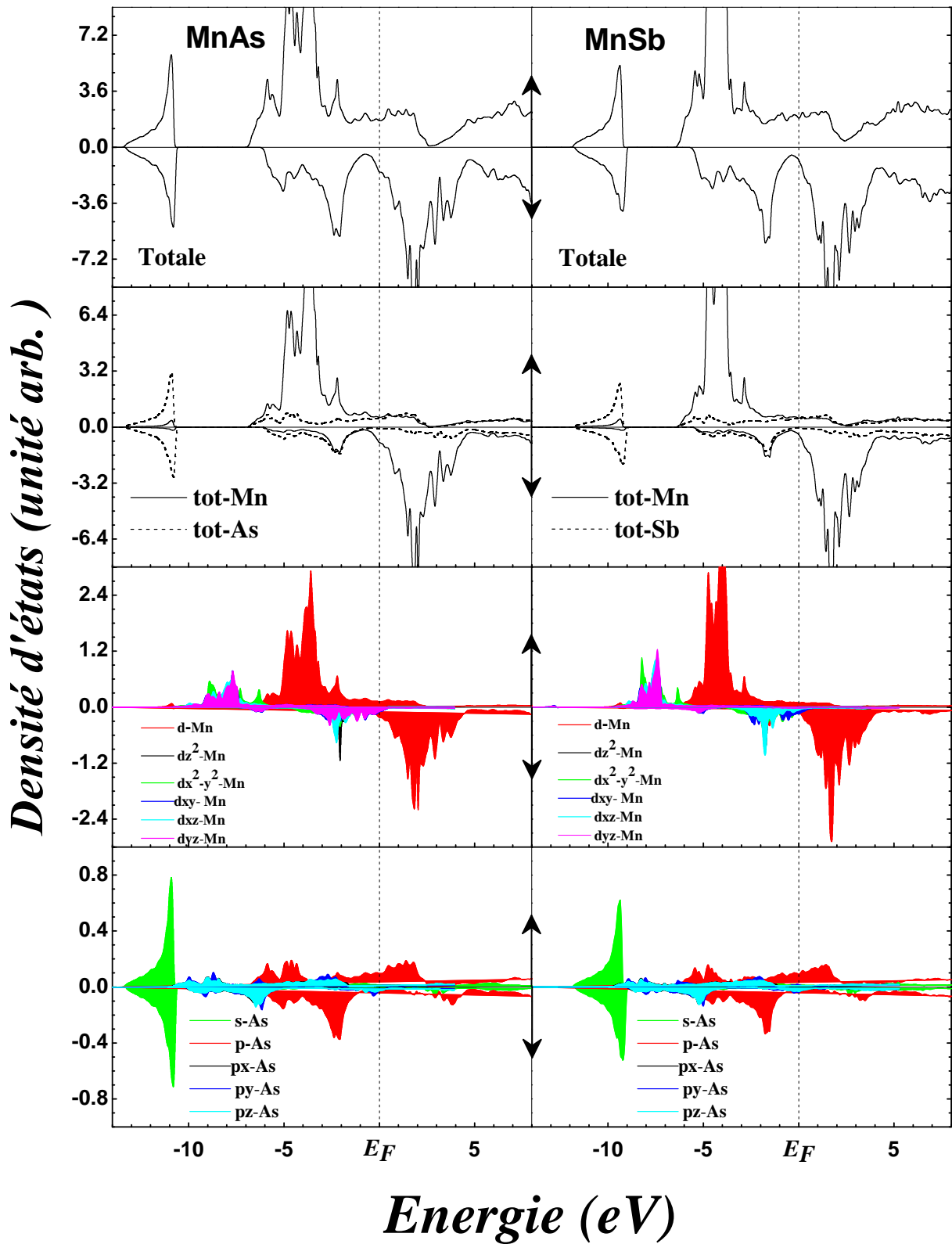


FIGURE 6.11 – Densité d'états totale et partielle pour les composés binaires MnAs et MnSb - Cette densité est calculée dans la phase orthorhombique en utilisant l'approche LSDA+U avec $U=3$ eV. Les flèches orientées vers le haut et le bas indiquent successivement le sens haut et bas du spin (spin haut et spin bas).

As ou Sb) vont créer un champ électrostatique dont l'influence sur les 5 orbitales $3d$ du cation dépendra de l'orientation de celles-ci. Les cinq orbitales $3d$ ne sont donc plus équivalentes vis-à-vis des six anions : il y a levée de dégénérescence.

Les orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} sont stabilisées, elles pointent entre les anions. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion moindre par les anions donc l'énergie de ces orbitales est abaissée. Elles sont appelées t_{2g} . Les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} sont déstabilisées, elles sont dirigées directement vers les anions. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion plus forte des anions donc l'énergie de ces orbitales est augmentée. Elles sont appelées e_g .

La structure électronique est, dans son ensemble, typique des pnictures de manganèse et semblable à celle obtenue dans d'autres travaux [201]. Dans le MnX hexagonal, l'hybridation $d-d$ est affaiblie par l'augmentation de la distance Mn-Mn en raison de la taille plus grande du volume. Cet effet renforce la division (splitting) d'échange entre les spins majoritaires et minoritaires, conduisant ainsi à un comportement presque semi métallique, et par conséquent des moments magnétiques plus grands.

Les densités d'états de la structure orthorhombique sont très similaires à celle hexagonale. Dans cette structure orthorhombique, avec des volumes d'équilibre élevés et un nombre de coordination réduit, la distance Mn-Mn est beaucoup plus grande. Les orbitales d du Mn deviennent plus fortement localisées, ce qui affaiblie hybridation $d-d$. Nous remarquons que, dans cette phase, les valeurs des moments magnétiques sont plus élevés que celles trouvées pour la structure hexagonale.

6.3.4.3 Densité de charges

L'étude des tracés des contours dans les plans ab fournit des informations très utiles sur la nature de la liaison chimique Fig. 6.12 et 6.13. La densité de charge de liaison présente un appauvrissement de la densité électronique au niveau des sites du réseau cristallin et une augmentation de cette dernière dans la région interstitielle. La liaison As-Mn (ou Sb-Mn) est une liaison partiellement covalente dans les deux phases. Cette notion est compatible avec les tracés des densités d'états partielles, figure 6.10 et 6.11, qui montrent l'hybridation des états $3d$ -Mn et $4p$ -As(ou $5p$ -Sb), associé à la liaison Mn-As(ou Mn-Sb). Dans l'échelle d'électronégativité de *Pauling*, la différence entre l'électronégativité de As (2.18) [ou l'électronégativité de Sb (2.05)] et celle du Mn (1.55) apparaît dans la différence du transfert de charge entre les cations et les anions. Celle-ci augmente lorsque la différence des valeurs d'électronégativité augmente. On peut constater que pour chaque

matériau, il y a une augmentation de la distribution de charge électronique sur les sites As (ou Sb) et une nette diminution de celle-ci dans les sites Mn. Cette différence dans la distribution des densités de charges est due au transfert de charges du Mn vers As (ou Sb) expliquant ainsi la participation du caractère ionique dans cette liaison. par conséquent, on peut conclure que la liaison Mn-As (ou Mn-Sb) est une liaison mixte entre la liaison covalente, ionique et métallique.

La figure 6.14 représente la densité électronique totale et la densité de spin (la différence entre la densité d'électrons de spin-haut et spin-bas dans le plan perpendiculaire aux axes de symétrie contenant les atomes Mn et As (ou Sb)). Il est clair que l'origine du magnétisme provient de l'élément de transition, puisque la densité de spins présente un moment magnétique de spin, qui est principalement due aux orbitales $3d$ -Mn.

Un tracé de l'aimantation par atome de Mn en fonction U_{eff} pour les structures hexagonale et orthorhombique est donné par la figure 6.15. Il est important de noter que nos résultats du moment magnétique des composés MnX dans la structure orthorhombique sont purement prédictifs car il n'y a pas de données expérimentales ou théoriques pour la comparaison. Pour cette raison, nous avons présenté la variation du moment magnétique en fonction du potentiel interaction de *coulomb* U_{eff} pour toutes les configurations magnétiques. Les moments magnétiques des composés MnX de la phase NiAs quand $U_{eff} = 0$ eV sont beaucoup plus faibles que les valeurs expérimentales [21, 22, 184].

Ce calcul donne un moment magnétique net de l'atome Mn de 60.40 et 43.02% de la valeur déterminée expérimentalement (voir tableaux Tab.6.2 et Tab.6.3) pour MnAs dans la phase hexagonale et orthorhombique, respectivement. L'introduction du paramètre U_{eff} conduit à une augmentation du moment magnétique total, provoquée par une augmentation sous-adjacente du moment magnétique sur le site Mn. Lorsque la valeur de U_{eff} est égale à 3 eV, le moment magnétique de spin de l'atome de Mn atteint les valeurs de $[3.725 \mu_B/Mn$ pour MnAs et $3.870 \mu_B/Mn$ pour MnSb] dans la phase NiAs et $[3.672 \mu_B/Mn$ pour MnAs et $3.970 \mu_B/Mn$ pour MnSb] dans la phase MnP, qui sont des valeurs très proches de celles données par l'expérience (voir tableaux Tab. 6.2 et Tab. 6.3).

L'examen de l'effet de la pression sur ce moment magnétique de l'atome Mn a été également étudié Fig. 6.16. La variation du moment magnétique de l'atome Mn des composés MnX, dans les deux structures NiAs et MnP, montre une diminution très nette avec l'augmentation de la pression appliquée. On peut constater donc que l'application de la pression provoque une démagnétisation des composés MnX initialement

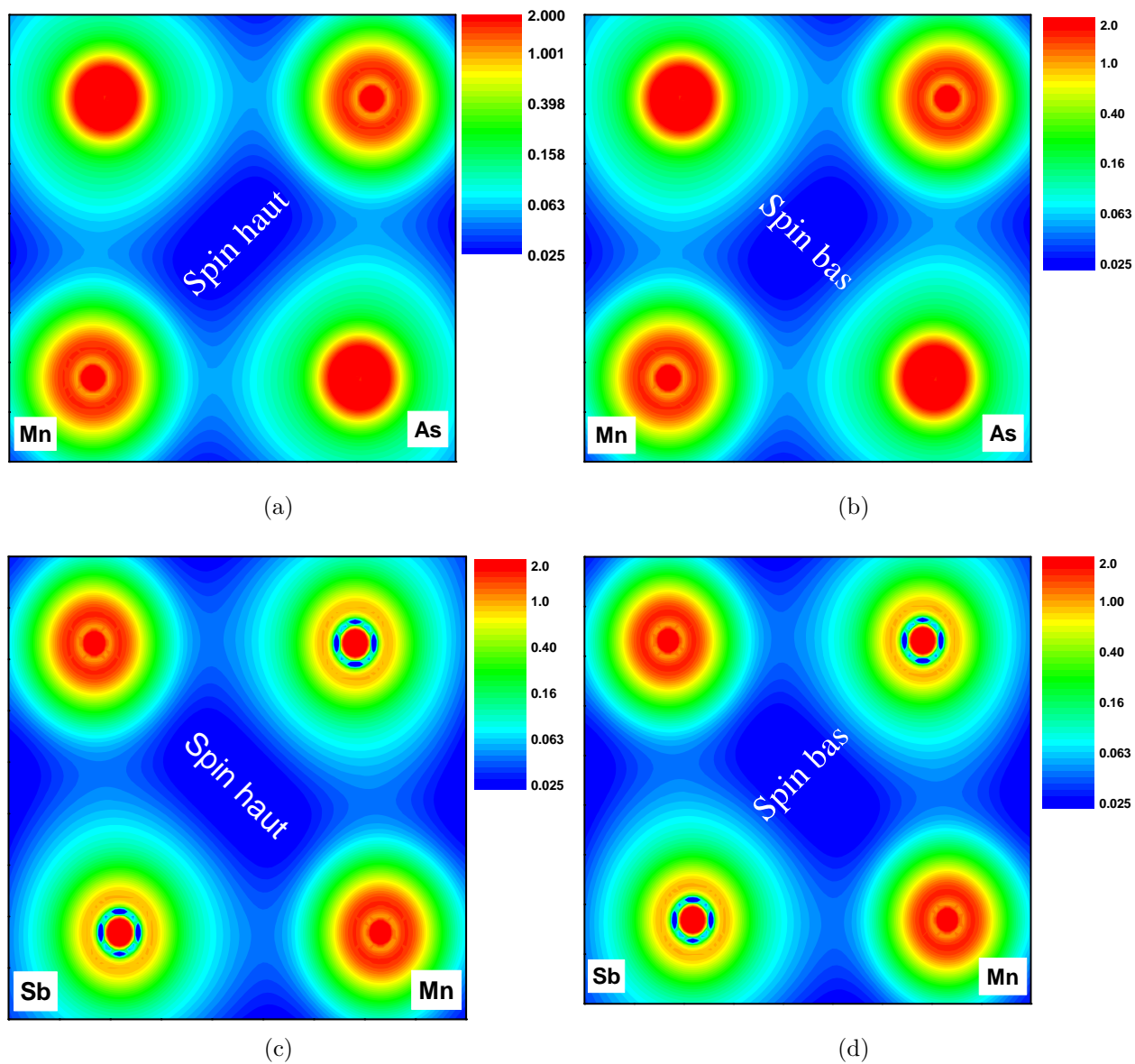


FIGURE 6.12 – **Densités de charges** - Tracés des contours des densités de charges de valence des composés MnAs et MnSb dans la structure Hexagonale en utilisant l'approche LDA+U avec $U=3$ eV.

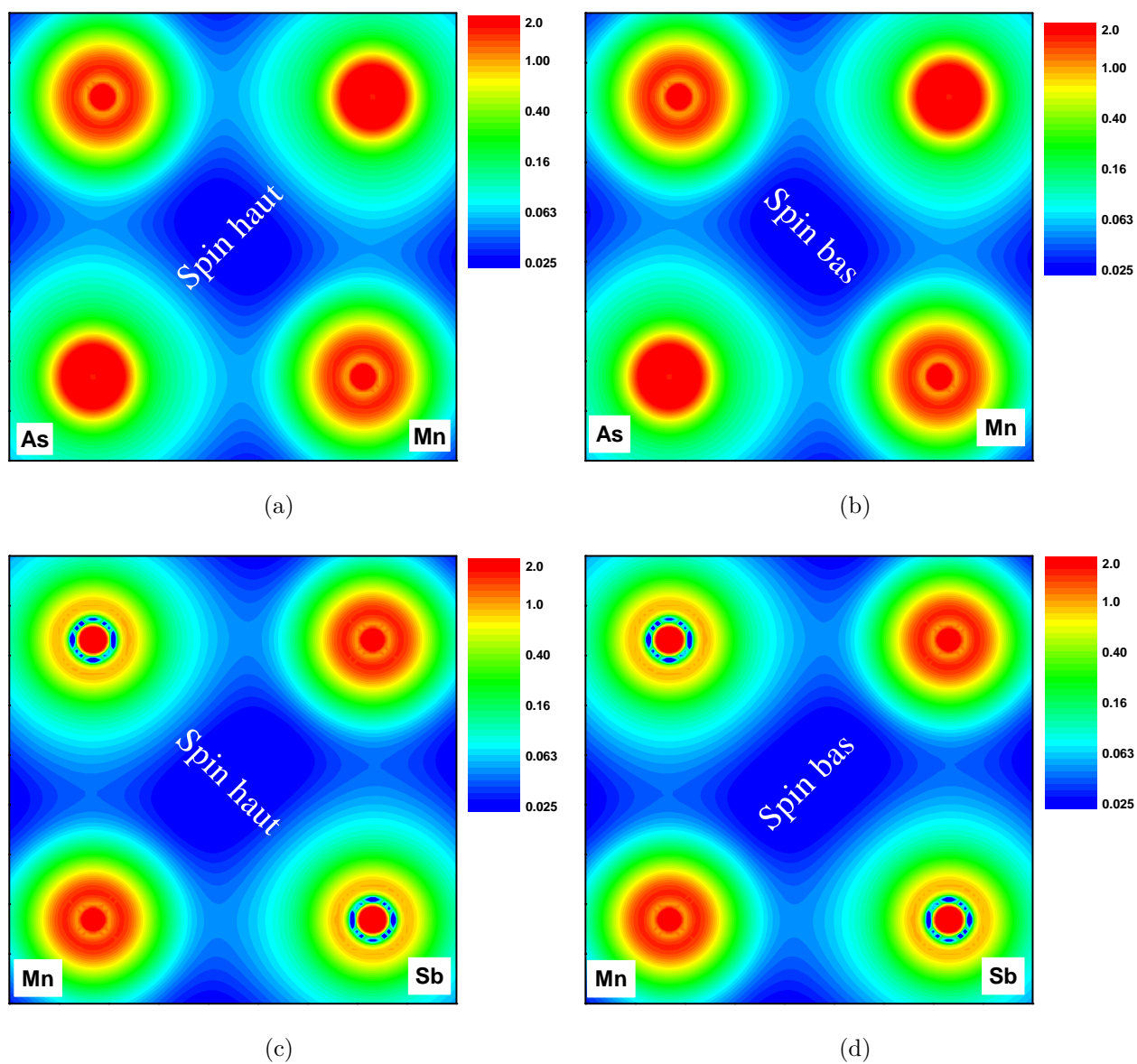


FIGURE 6.13 – **Densités de charges** - Tracés des contours des densités de charges de valence des composés MnAs et MnSb dans la structure orthorhombique en utilisant l'approche LDA+U avec $U=3$ eV.

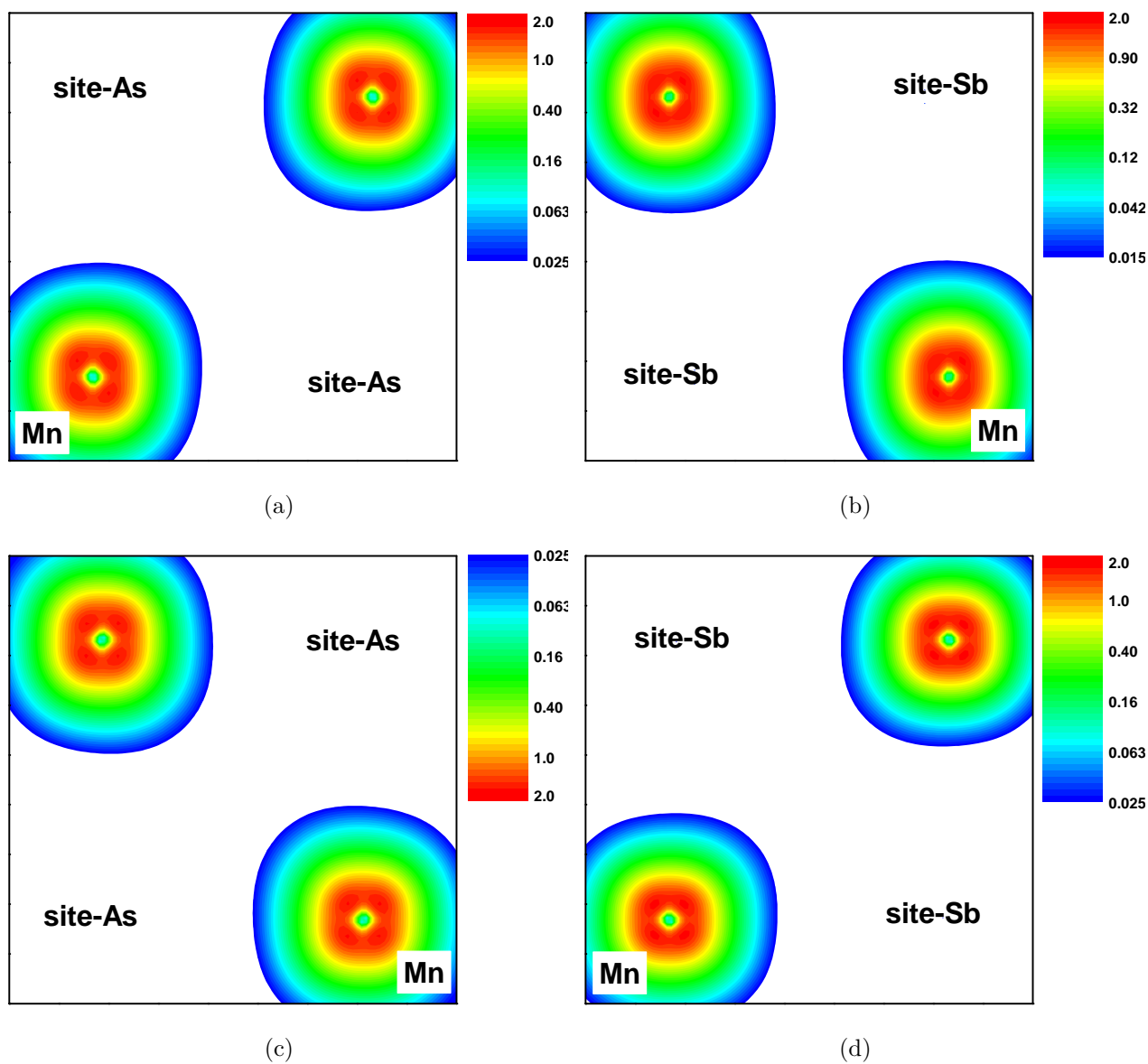


FIGURE 6.14 – **Densités de spins** - Tracés des contours des densités de spins des composés MnAs et MnSb dans les deux structures : hexagonale (a)+(b) et orthorhombique (c)+(d) en utilisant l'approche LDA+U avec $U=3$ eV.

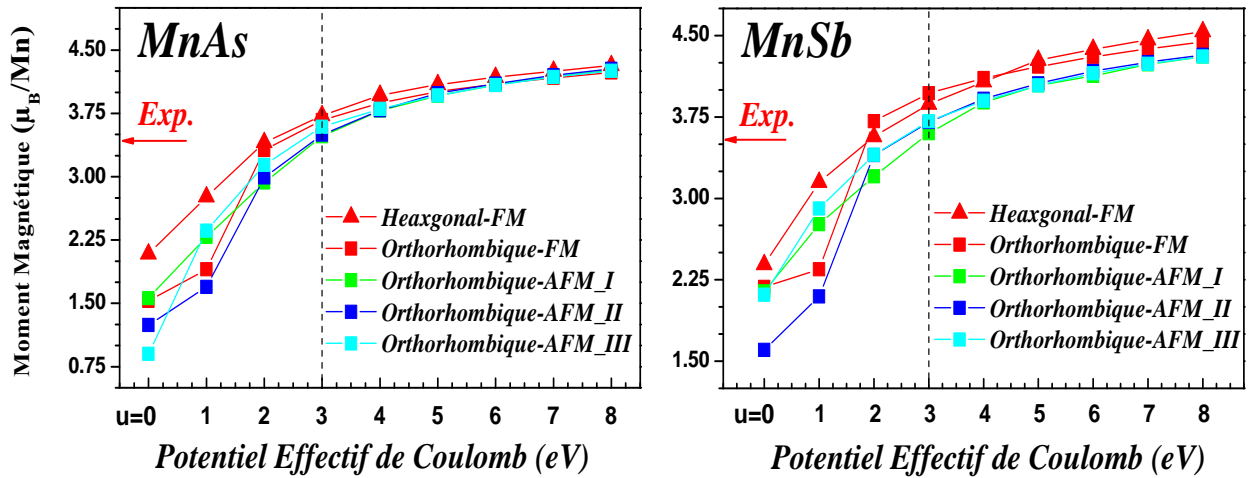


FIGURE 6.15 – Moment magnétique de spin de l'atome Mn en fonction du potentiel interaction de *coulomb* U_{eff} - Les moments magnétiques de spin sont déterminés en utilisant l'approche LSDA+U avec U_{eff} variant de 0 à 8 eV dans les phases NiAs et MnP pour les composés MnAs et MnSb.

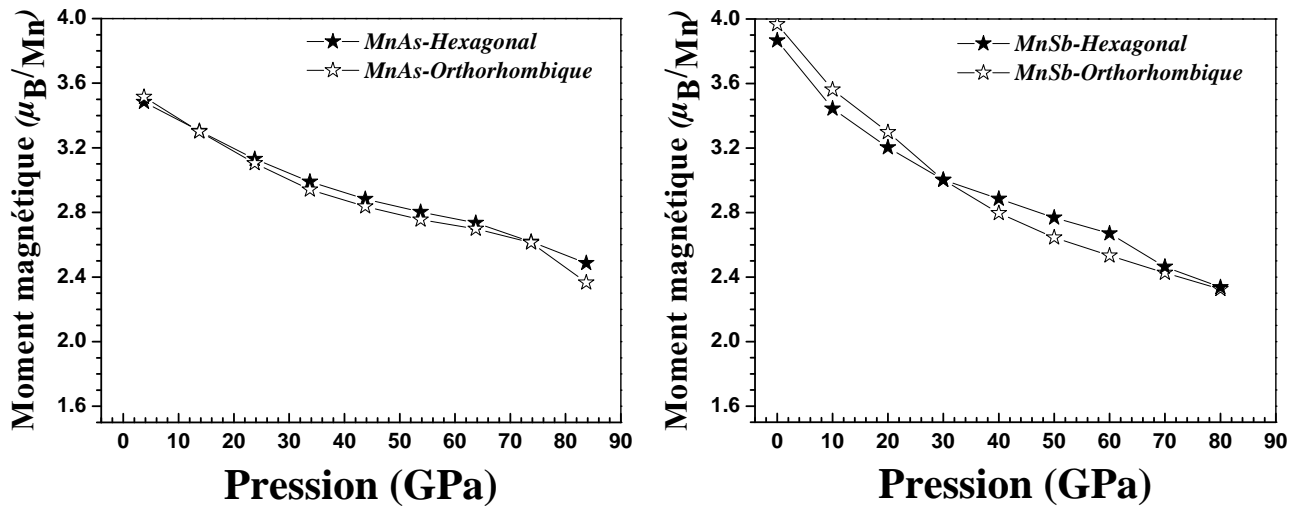


FIGURE 6.16 – Moment magnétique de spin de l'atome Mn en fonction de la pression - Le moment magnétique de spin de l'atome Mn est déterminé sous pression pour les composés MnX dans les deux structures NiAs et MnP en utilisant l'approche LSDA+3 eV.

ferromagnétiques. Ce résultat est due certainement à la réduction du volume de la maille élémentaire sous l'effet de la pression. La diminution du volume conduit à de fortes liaisons qui délocalisent les électrons d-Mn, par conséquent une réduction du dédoublement (splitting) de spin [185].

6.3.5 Effet de la pression sur la transition de phase des matériaux MnX

Les composés des pnictures des métaux de transition MnX (X=As, Sb) présentent une grande variété de propriétés physiques qui dépendent fortement de la stœchiométrie spécifique. Les transitions structurales ou magnétiques se produisent lors de la variation de la température, de la pression ou de la composition. Par exemple, la transition de phase usuelle du second ordre, qui se produit à la température de *Curie* des matériaux ferromagnétiques, peut devenir une transition de phase du premier ordre à hautes pressions [186].

Le magnétisme dans les pnictures des métaux de transition de la structure type NiAs a attiré beaucoup d'attention en raison de la riche variété de ses ordres magnétiques dépendant de la combinaison de l'atome métallique et l'atome pnictogène. Pour les pnictures de type NiAs tels que MnX (X=As, Sb), des calculs systématiques des structures de bandes ont été effectués par *Motizuki* et al. pour les états non magnétiques et ferromagnétiques en utilisant la méthode auto-cohérente des ondes planes augmentée (APW) [170, 177, 187]. En outre, sur la base de la structure de bande calculée, le comportement élastique et magnétique anormal observé dans la phase paramagnétique et la transformation structurale de la phase NiAs vers la phase MnP sont largement décrits [142, 170, 177].

A partir des courbes de la stabilité structurale Fig. 6.4 et stabilité magnétique Fig. 6.6, il est très évident que les matériaux MnX sont stables dans la structure type NiAs ferromagnétique, ce qui est en accord avec les observations expérimentales. Pour cette raison, on a focalisé notre attention sur les transitions structurales et magnétiques de la phase NiAs ferromagnétique, vers les différentes phases (NM, FM, AFM-I, AFM-II et AFM-III) type MnP des matériaux MnX (X=As, Sb).

Les transitions de phases structurales et magnétiques sont déterminées par le calcul de l'énergie libre de *Gibbs* des composés MnX ($X=As, Sb$). L'énergie libre de *Gibbs* est donnée par :

$$G(P) = E_{tot} + PV - TS \quad (6.1)$$

Où E_{tot} est l'énergie totale, P et V sont respectivement la pression et le volume, T et S représentent la température et l'entropie du système. Le module de compressibilité B et sa dérivée première B' peuvent également être calculés à partir de la relation P-V par :

$$B = -V \frac{dP}{dV} \quad \text{et} \quad B' = \frac{dB}{dP} \quad (6.2)$$

Comme les calculs théoriques sont déterminés pour $T = 0$ K l'énergie libre de *Gibbs* devient égale à l'enthalpie de formation H , avec :

$$H(P) = E_{tot} + PV = E_0 + \frac{B_0 V_0}{B' - 1} \left[\left(1 + \frac{B'}{B_0} P \right)^{\frac{B'-1}{B'}} - 1 \right] \quad (6.3)$$

Où E_0 , V_0 et B_0 sont l'énergie totale d'équilibre, le volume d'équilibre de la maille élémentaire et le module de compressibilité respectivement à $T = 0$ K.

Les résultats des énergies libres de *Gibbs* en fonction de la pression sont illustrés à la figure Fig.6.17. Sous pression, le matériau $MnAs$ subit une transition cristallographique de la structure type $NiAs$ ferromagnétique (FM) vers la structure du type MnP antiferromagnétique-I (AFM-I) à la pression de transition $P_T = 16.4$ GPa. Il s'agit d'une transition du premier ordre.

Le matériau $MnSb$ transite également de la phase $MnSb$ (FM) hexagonale ($NiAs$) vers la phase $MnSb$ (AFM-I) Orthorhombique (MnP) à la pression de transition $P_T = 34.6$ GPa. C'est une transition également du premier ordre.

Ces pressions de transition restent purement prédictives.

6.4 Les alliages $MnAs_{1-x}Sb_x$

6.4.1 Introduction

Les alliages des métaux de transition présentent une classe importante de matériaux où les propriétés mécaniques, électroniques, électriques et magnétiques peuvent être contrôlées et réglées à partir de la composition de l'alliage. L'alliage ternaire $MnAs_{1-x}Sb_x$

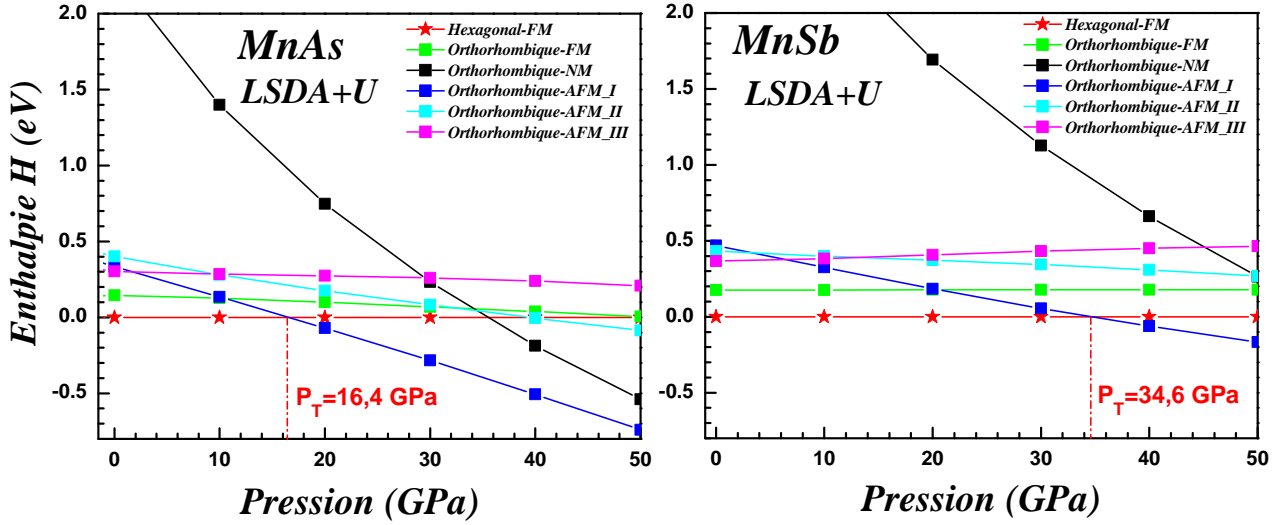


FIGURE 6.17 – **Enthalpies de formation des matériaux MnX (X=As, Sb)** - Les transitions des phases structurales et magnétiques sont déterminées par le calcul de l'énergie libre de *Gibbs* à $T = 0$ K entre la phase (FM) de type NiAs et les phases (NM, FM, AFM-I, AFM-II et AFM-III) de type MnP pour les matériaux MnX (X=As, Sb).

fait partie de ces alliages de métaux de transition en contenant l'élément de transition Mn. Les études effectuées sur ces alliages sont insignifiantes et restent limiter dans leur majorité à quelques travaux expérimentaux.

Wada et al. ont déterminé l'effet magnétocalorique (EMC) géant et la transition des phases magnétiques de $MnAs_{1-x}Sb_x$ dans la structure hexagonale [22–24], ce qui rend de ce matériau une plate forme idéale pour la réalisation commerciale en réfrigération magnétique. Dans ce contexte, plusieurs études expérimentales ont été réalisées [23, 24, 35–39]. Excepté l'étude de *A. V. Golovchan* et *I. F. Gribov* [40] qui ont étudié l'alliage $MnAs_{1-x}Sb_x$ dans la structure hexagonale, la plupart des objectifs des autres travaux se sont limités à la synthèse et l'analyse de l'effet magnétocalorique géant. L'absence dans la littérature d'études ab initio des structures électroniques et magnétiques de ces alliages nous a conduit à les étudier dans les deux phases : hexagonale et orthorhombique.

Dans cette partie de ce chapitre, nous allons exposer et discuter les résultats de nos efforts de calculs afin d'essayer d'éclaircir la compréhension de l'évolution des propriétés électroniques et magnétiques dans l'alliage $MnAs_{1-x}Sb_x$. Nous montrerons également l'effet du changement de l'environnement structural (de la phase NiAs à la phase MnP) sur la structure électronique et les propriétés magnétiques. Nous allons démontrer également, par les calculs ab initio, que le désordre locale de la composition joue un rôle important

dans l'augmentation du moment magnétique dans les compositions intermédiaires. Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentée linéarisée à potentiel total FP-LAPW (*Full Potential Linearized Augmented Plane Wave*) plus les orbitales locales [139] incorporé dans le code Wien2k [43]. Les alliages $MnAs_{1-x}Sb_x$ sont décrits en utilisant la technique de la supercellule, où l'alliage est modélisé en occupant les sites anions dans la supercellule par les atomes As et Sb. Nous avons généré différentes structures avec un sous réseau de $N = 32$ anions As et/ou Sb par cellule unitaire à des concentrations ayants comme valeurs $x = 0.0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$ et 1.0 .

Comme objectif principal de notre travail, nous allons effectué des calculs pour prédire les propriétés physiques des alliages ternaires désordonnés MnAs-MnSb en fonction de la concentration. Bien que nous avons montré l'influence de l'approche +U sur les cristaux MnAs et MnSb, On a choisi la valeur U_{eff} qui fournit un accord général avec l'expérience, 3 eV pour Mn dans les calculs LDA+U.

Le cristal ternaire $MnAs_{1-x}Sb_x$ est composé des molécules MnSb avec une fraction molaire x et des molécules MnAs avec une fraction $(1 - x)$. Ainsi, la propriété physique $F(x)$ peut être représenté comme une simple interpolation analytique des propriétés de ses composés binaires MnAs et MnSb [211]. La valeur moyenne de la propriété physique F étant :

$$\overline{F(x)} = xF_{MnSb} + (1 - x)F_{MnAs} \quad (6.4)$$

Par conséquent les constantes du réseau $a(x)$, $b(x)$ et $c(x)$ de l'alliage ternaire seront données par la loi de *Vegard* [212] :

$$\begin{cases} a(x) \approx \overline{a(x)} = x \times a_{MnSb} + (1 - x) \times a_{MnAs} \\ b(x) \approx \overline{b(x)} = x \times b_{MnSb} + (1 - x) \times b_{MnAs} \\ c(x) \approx \overline{c(x)} = x \times c_{MnSb} + (1 - x) \times c_{MnAs} \end{cases} \quad (6.5)$$

Où a_{MnAs} , b_{MnAs} et c_{MnAs} sont les constantes de réseau du composé MnAs, et a_{MnSb} , b_{MnSb} et c_{MnSb} sont celles du composé MnSb.

Dans cette section, nous allons utilisé les paramètres structuraux calculés par la loi de *Vegard* sur la base de ceux des composés binaires dans les deux phases pour différentes concentrations d'antimoine (Sb).

En utilisant $Mn_{32}As_{32-x}Sb_x$ comme notation générique dans les deux phases, cinq

concentrations différentes en forme d'alliages $Mn_{32}As_{32}$, $Mn_{32}As_{24}Sb_8$, $Mn_{32}As_{16}Sb_{16}$, $Mn_{32}As_8Sb_{24}$ et $Mn_{32}Sb_{32}$ ont été étudiées.

Les paramètres d'entrée de ce calcul sont regroupé dans le tableau Tab.6.5

TABLE 6.5 – Les positions *Wyckoff* des atomes Mn, As et Sb et les détails de calcul des composés $MnAs_{1-x}Sb_x$ dans les deux structures : hexagonale (type NiAs) et orthorhombique (type MnP).

Structure cristalline			Position atomique		
Type de structure	Symbole <i>Wyckoff</i>		x	y	z
Type NiAs	Mn	2a	0	0	0
	As, Sb	2c	0.333	0.666	0.25
Type MnP	Mn	4c	x_{Mn}	0.25	z_{Mn}
	As, Sb	4c	x_{As}, x_{Sb}	0.25	z_{As}, z_{Sb}

Structure	Hexagonale	Orthorhombique
Matériau	$MnAs_{1-x}Sb_x$	$MnAs_{1-x}Sb_x$
RMT	Mn : 2.25	Mn : 2.00
	As : 2.35	As : 2.20
	Sb : 2.35	Sb : 2.20
$RMT * K_{max}$	9	9
Points-k	20	12
Mèche	6*6*1	2*4*2
Configuration électronique	Cœur/Valence	$Mn[Ne] 3s^2/3p^6 3d^5 4s^2$ $As[Ar]/ 3d^{10} 4s^2 4p^3$ $Sb[Kr]/ 4d^{10} 5s^2 5p^3$

$x_{Mn}, x_{As}, x_{Sb}, z_{Mn}, z_{As}, z_{Sb}$: Les paramètres internes de l'alliage $MnAs_{1-x}Sb_x$.

6.4.2 Les propriétés électroniques

6.4.2.1 Densité d'états

Pour chaque concentration en Sb, on présente les densités d'états totales et partielles des structures de type NiAs et MnP. Les densités d'états totales du $MnAs_{1-x}Sb_x$ calculées pour chaque concentration ($x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, \text{ et } 1.00$) sont représentées dans la figure 6.18 pour les deux directions de spins. Nous notons que pour les deux composés ferromagnétiques, l'effet de l'anion est très réduit et les densités d'états sont très similaires. Ces observations se rapportent à nos alliages dans les deux structures.

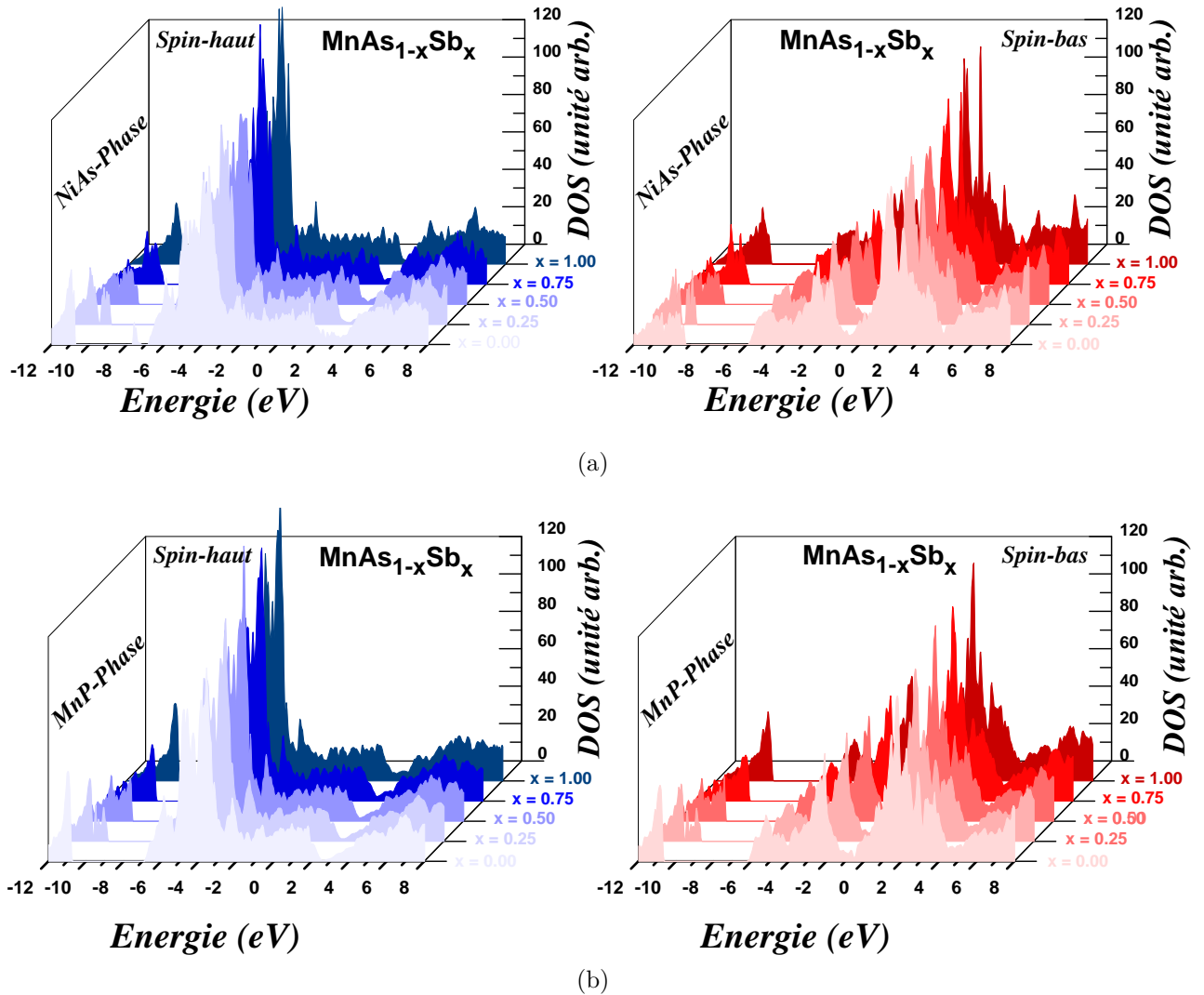


FIGURE 6.18 – Densités d'états totales du $MnAs_{1-x}Sb_x$ - Les densités d'états sont calculées avec la méthode LDA+U ($U=3$ eV) pour la structure hexagonale (a) et orthorhombique (b). Les densités d'états totales sont représentées pour différentes fractions de la concentration en Sb ($x=0.00, 0.25, 0.50, 0.75$, et 1.00) et dans les deux cas d'orientation de spin : spin-haut et spin-bas.

En raison des similitudes entre les densités d'états des composés MnAs et MnSb dans les deux phases, on peut s'attendre à ce que l'étude des effets de la concentration x en Sb sur la structure électronique ne donnera qu'une légère variation des propriétés des alliages $MnAs_{1-x}Sb_x$.

Dans les figures 6.19 et 6.20 sont représentées les densités totales et partielles des alliages $MnAs_{1-x}Sb_x$ dans les deux directions de spins en fonction de l'énergie (en eV par rapport à l'énergie de *Fermi* E_F) avec x variant de 0.00 à 1.00 par pas 0.25 dans la phase NiAs et MnP successivement.

Après l'introduction d'atomes Sb dans le MnAs hexagonale, il se crée de fortes hybridations entre les états $3d$ -Mn et $4p$ -As (et $5p$ -Sb), introduisant ainsi certains états dans la région de *Fermi* des spins majoritaires et minoritaires. Due au dédoublement des orbitales par le champ cristallin des états $3d$ du Mn d'une part, et l'effet du potentiel *Hubbard* d'autre part, les états $3d$ du Mn sont poussés au-dessus et au-dessous du niveau de *Fermi* pour les deux directions de spins. Par conséquent, lorsqu'on augmente progressivement la teneur en Sb dans $MnAs_{1-x}Sb_x$, on peut constater que jusqu'à $x = 0.50$, il y a un changement graduel dans la densité d'états. Cependant, pour la composition $x = 0.75$, on peut voir que les densités d'états présentent de nettes similitudes avec celles du MnSb hexagonale pur en préservant le caractère métallique. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que la substitution de As par Sb préserve l'hybridation avec le plus proche voisin des atomes métalliques, puisqu'il existe des états p du Sb qui peuvent participer dans cette liaison.

Pour le cas des alliages orthorhombiques, les mêmes résultats ont été reproduits. Un changement graduel dans la densité d'états s'effectue entre la densité d'état de MnAs ($x = 0.00$) et celle du MnSb ($x = 1.00$) avec une densité intermédiaire pour $x = 0.50$. Le caractère métallique est conservé dans ce type de systèmes.

6.4.2.2 Densité de charges

Il est bien établi que les liaisons dans MnAs, ainsi que dans le composé apparenté MnSb possèdent un caractère mixte de liaisons covalentes, ioniques et métalliques. L'hybridation d -Mn et p -X ($X = \text{As}, \text{Sb}$) entraîne la formation d'une liaison covalente. En raison de la différence d'électronégativité, un transfert de charge se produit du Mn vers As ou Sb conduisant ainsi à une liaison ionique (voir Fig. 6.21 et Fig. 6.22). Ces observations se rapportent à nos alliages dans les deux structures.

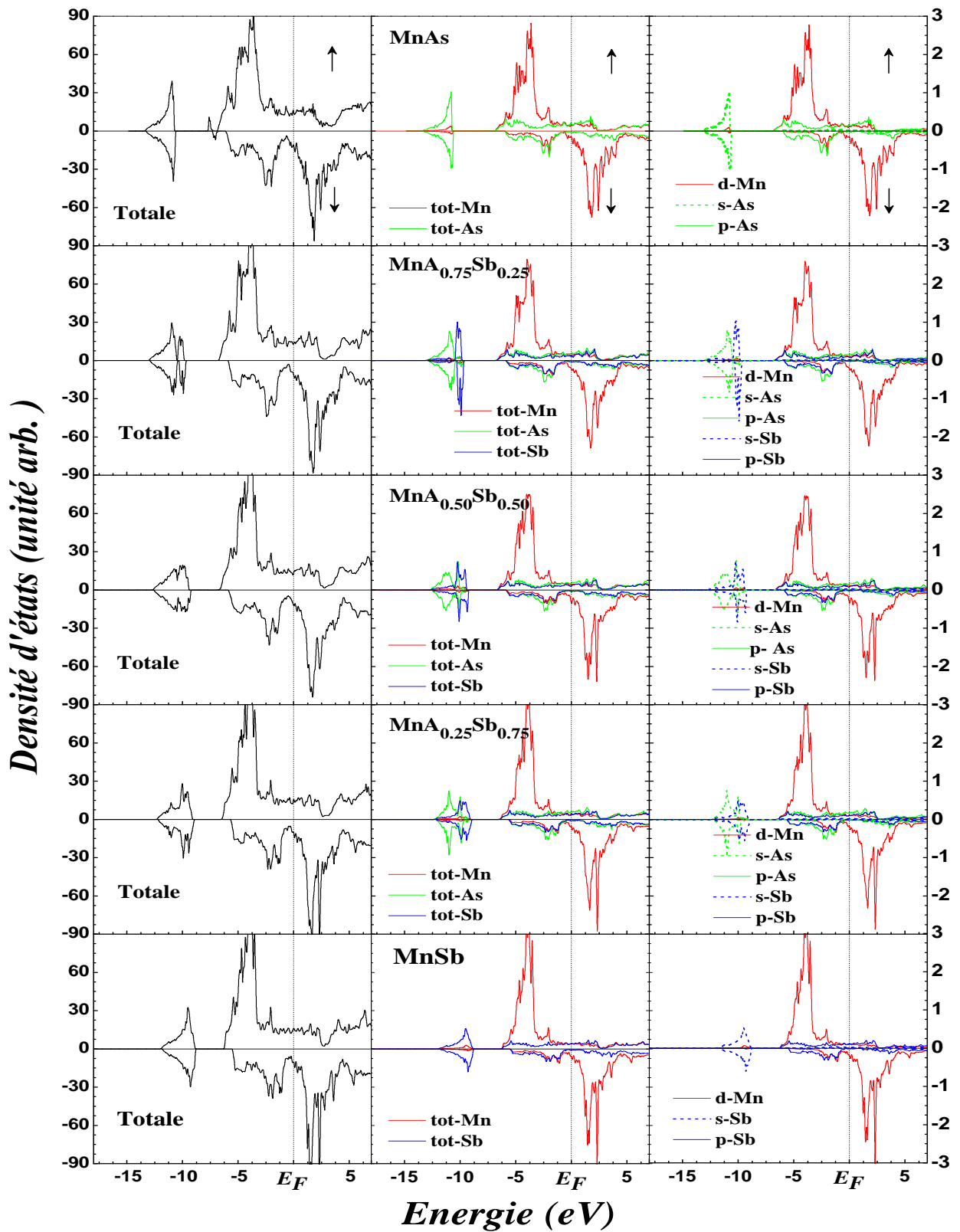


FIGURE 6.19 – Densités d'états totales et partielles du $MnAs_{1-x}Sb_x$ dans la phase NiAs - Les densités d'états sont calculées avec l'approche LDA+U ($U=3$ eV) pour la structure hexagonale. Les densités d'états partielles et totales sont représentées pour différentes fractions de la concentration en Sb ($x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75,$ et 1.00).

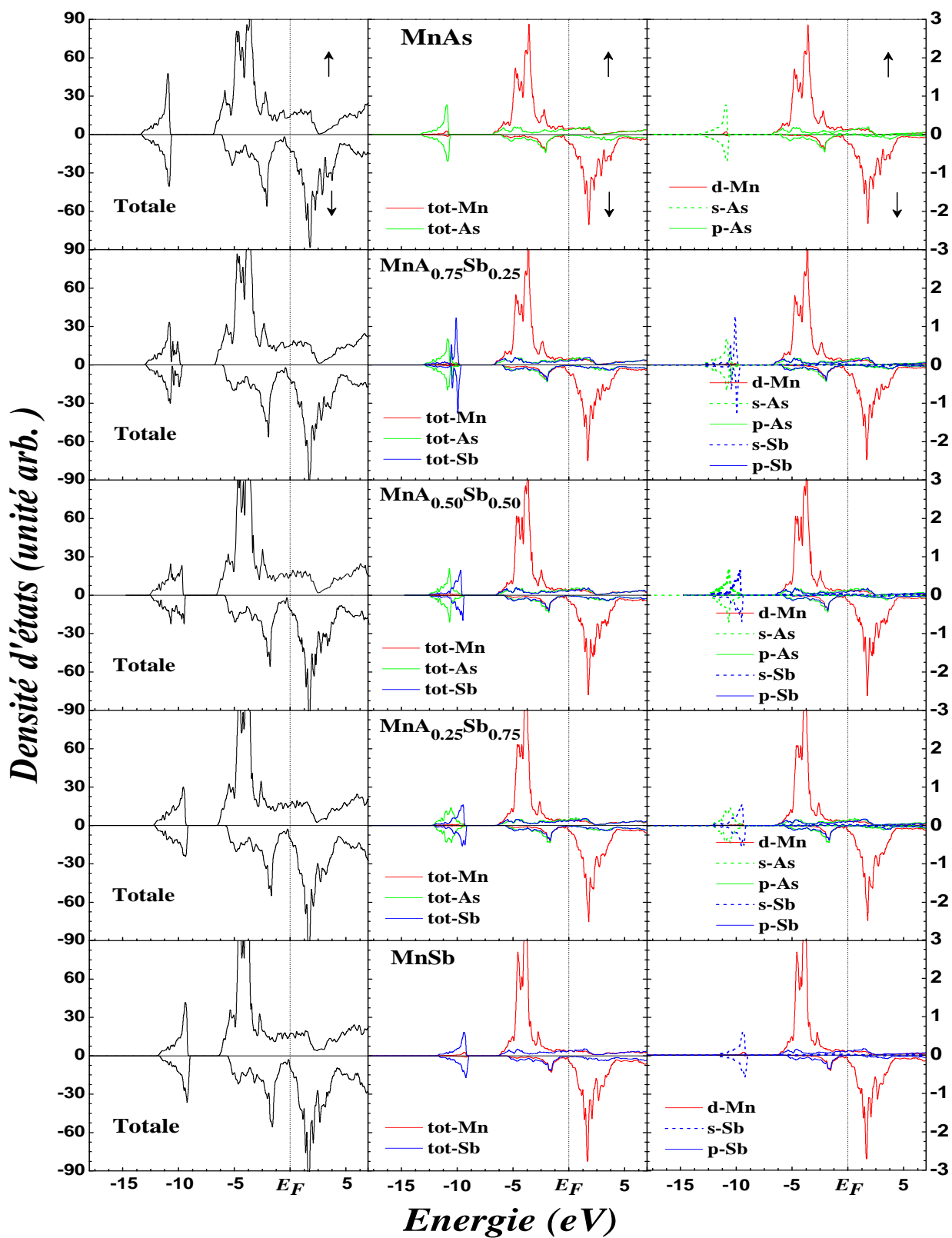


FIGURE 6.20 – Densités d'états totales et partielles du $MnAs_{1-x}Sb_x$ dans la phase MnP - Les densités d'états sont calculées avec l'approche LDA+U ($U=3$ eV) pour la structure orthorhombique. Les densités d'états partielles et totales sont représentées pour différentes fractions de la concentration en Sb ($x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75,$ et 1.00).

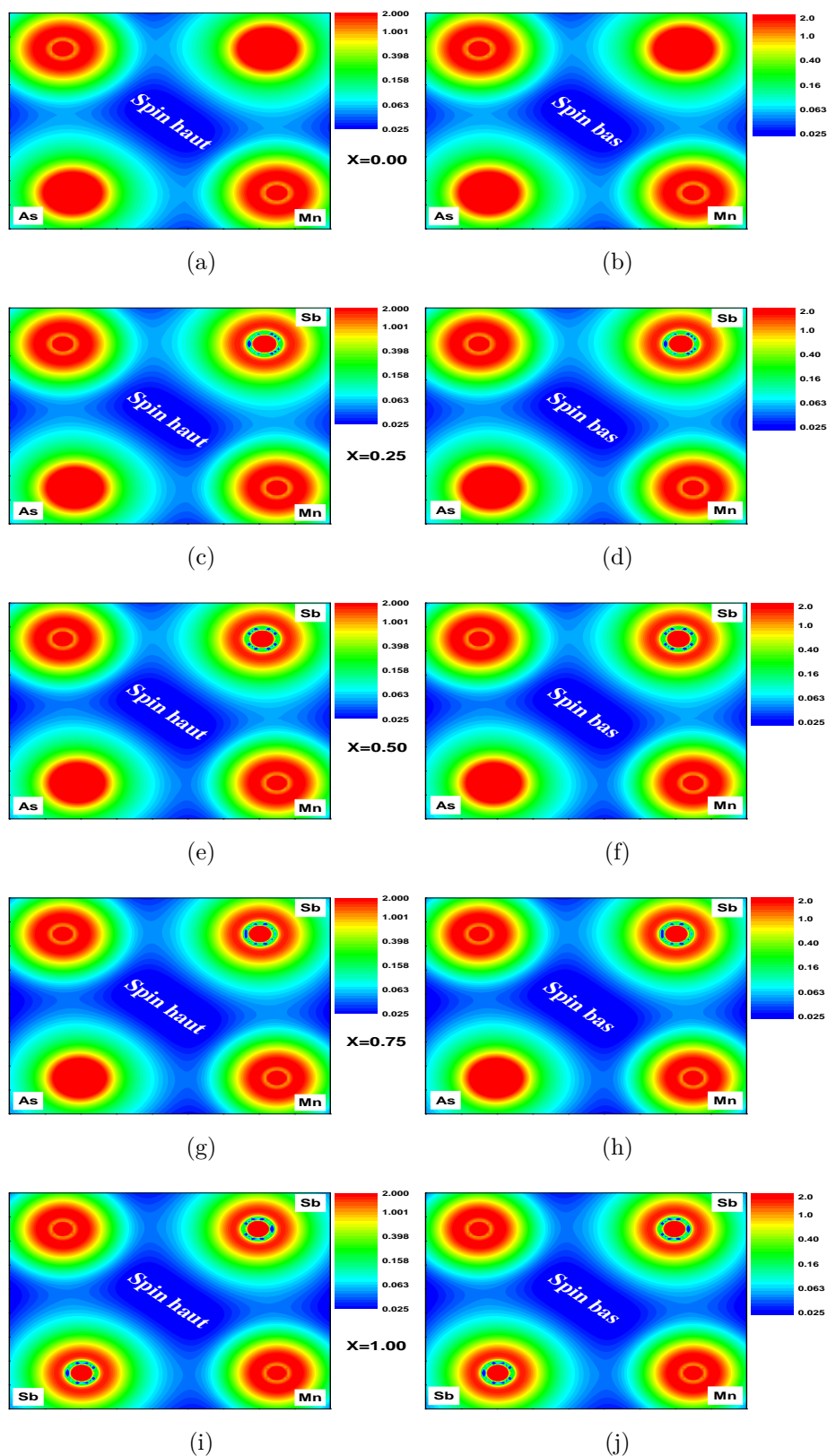


FIGURE 6.21 – Densités de charges des alliages $MnAs_{1-x}Sb_x$ dans la phase hexagonale - Les tracés des contours de la distribution des densités de charges de valence sont calculées avec la méthode LDA+U ($U=3$ eV) dans la phase NiAs pour différentes concentrations en Sb ($x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75,$ et 1.00) et dans les deux cas d'orientation de spin : spin-haut et spin-bas.

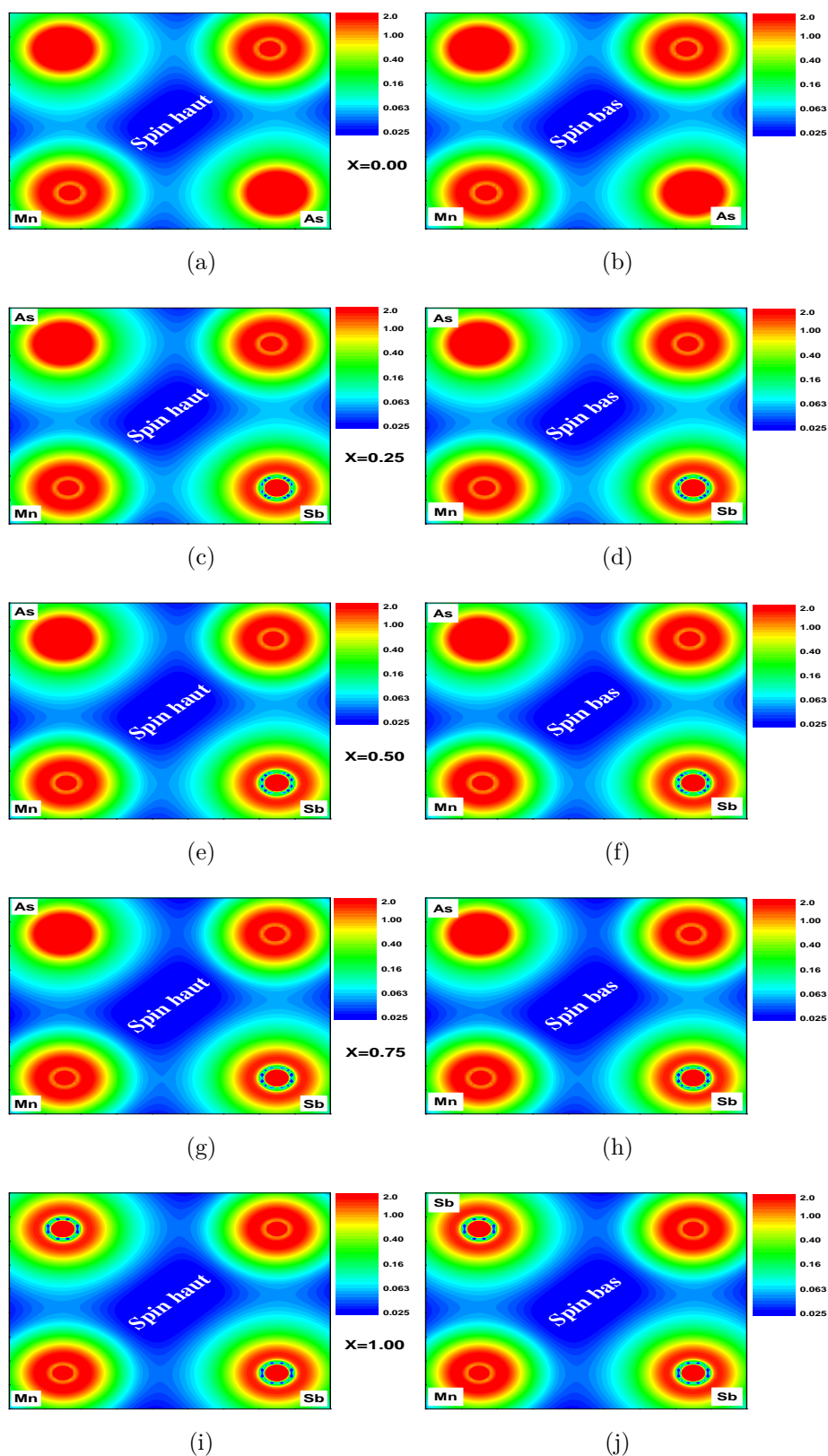


FIGURE 6.22 – Densités de charges des alliages $MnAs_{1-x}Sb_x$ dans la phase orthorhombique - Les tracés des contours de la distribution des densités de charges de valence sont calculées avec la méthode LDA+U ($U=3$ eV) dans la phase MnP pour différentes concentrations en Sb ($x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$, et 1.00) et dans les deux cas d'orientation de spin : spin-haut et spin-bas.

6.4.3 Les propriétés magnétiques

L'influence de la substitution anionique sur le moment magnétique moyen de spin de l'atome Mn de nos alliages dans les deux phases est représentée sur la Fig. 6.23. Ainsi, l'un des résultats les plus intéressants obtenus à partir de cette étude est que la substitution de As par Sb dans MnAs conduit à une importante augmentation de l'aimantation. Le comportement du moment magnétique moyen de spin calculé pour l'atome Mn dans la phase NiAs est en bon accord avec l'expérience [213, 214], mais dans le cas de la phase orthorhombique, nous ne sommes pas au courant d'une valeur expérimentale.

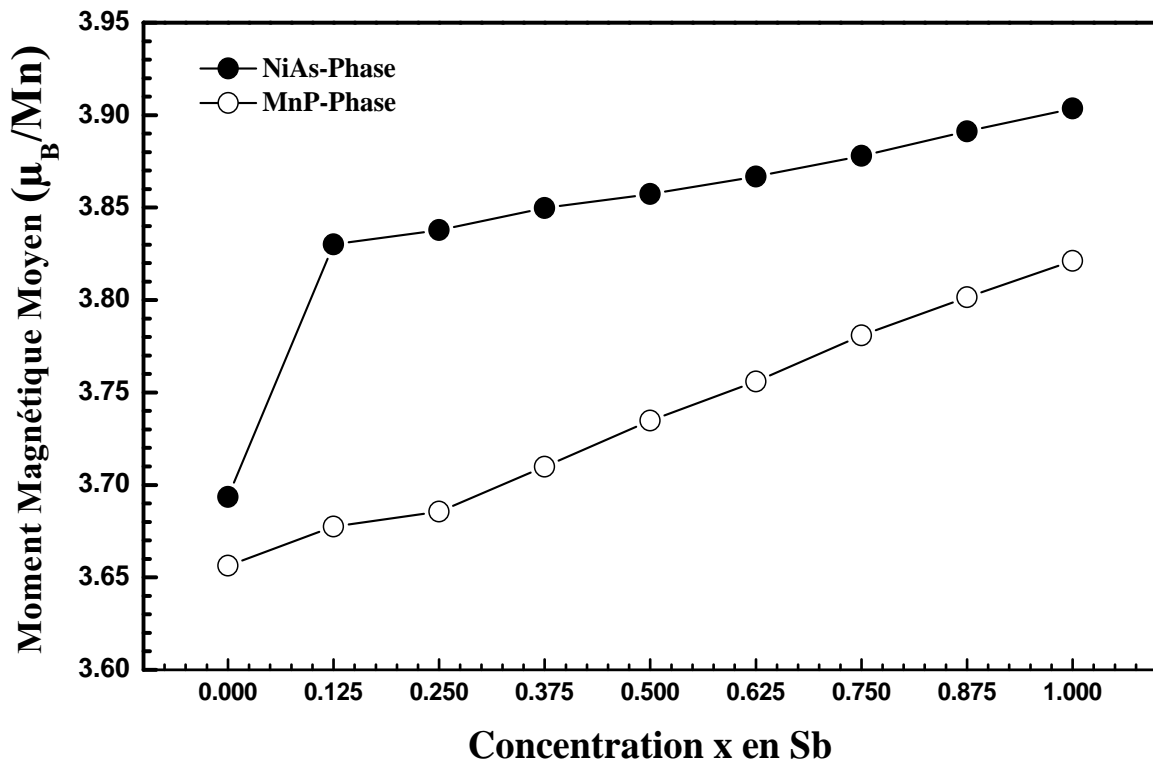


FIGURE 6.23 – **Moment magnétique moyen de spin des atomes Mn** - Les moments magnétiques de spin sont calculés avec l'approche LDA+U ($U=3$ eV) de la structure hexagonale et orthorhombique pour différentes fractions de la concentration x en Sb ($x=0.000, 0.125, 0.250, 0.375, 0.500, 0.625, 0.750, 0.875$ et 1.000).

Pour analyser en détail l'influence de la substitution par l'antimoine sur les moments magnétiques atomiques, nous avons présenté la contribution de chaque atome formant les octaèdres (nécessaire à la comparaison) des alliages $MnAs_{1-x}Sb_x$ dans les deux phases NiAs et MnP, et pour les concentrations $x=0.000, 0.250, 0.500, 0.750$ et 1.00 Fig. 6.24 et

6.25. On voit clairement que le moment magnétique augmente en passant de $x = 0.00$ à $x = 1.00$ dans les deux phases. Cette augmentation du moment magnétique est accompagnée d'une augmentation de la distance inter-atomique (entre Mn et les atomes qui l'entourent). D'autre part, chaque concentration présente différents types d'octaèdres et l'évolution du moment magnétique dépend principalement des atomes qui constituent cet octaèdre. Plus on augmente le nombre d'atomes de Sb dans l'octaèdre, plus le moment magnétique de l'atome Mn diminue mais le moment magnétique moyen augmente. Ainsi, on peut en déduire, que pour une concentration donnée, le moment magnétique de l'atome Mn diminue avec l'augmentation du nombre d'atomes d'antimoine dans l'octaèdre.

6.4.4 Effet de pression et transition de phases du $MnAs_{1-x}Sb_x$

$MnAs_{1-x}Sb_x$ est l'un des matériaux à effet magnétocalorique géant (EMCG) [24, 36]. MnAs cristallise dans la structure hexagonale type NiAs au dessous de la température de Curie, $T_C = 317$ K et au dessus de $T_t = 393$ K. Entre T_C et T_t , le composé cristallise dans la structure orthorhombique type MnP. La transition de la phase ferromagnétique (FM) à la phase paramagnétique à T_C est du premier ordre accompagnée par une large hystérésis thermique d'environ 6 K, tandis que celle à T_t est du second ordre. Le changement d'entropie magnétique isotherme, ΔS , du MnAs dans un champ magnétique variant de 5T est de 35J/K kg à T_C , qui est l'une des valeurs les plus élevées près de la température ambiante. La substitution de As par Sb stabilise la structure type NiAs [216]. Bien que la transformation structurale est écartée, une transition magnétique du premier ordre est observée pour $0 \leq x \leq 0.3$. La température de Curie diminue de 317 k à 220 k en augmentant la concentration de Sb de 0 à 30%, tandis que ΔS garde sa même valeur élevée dans cet intervalle de concentration. En outre, la largeur de l'hystérésis thermique est réduite de 1 K par la substitution en Sb. Ces résultats indiquent que $MnAs_{1-x}Sb_x$ est un candidat possible pour les matériaux réfrigérants magnétiques à la température ambiante.

En 2004, Gama et al.[217] ont étudié l'EMC du MnAs sous pression hydrostatique. Ils ont constaté une forte amélioration de ΔS par la pression avec une valeur maximale de 267 J/K kg à $p=2.23$ kbar. Surprenante, cette valeur est bien au-dessus de l'entropie magnétique totale $R \log(2S + 1) = 103$ J/K kg, où R est la constante des gaz et S est le nombre quantique de spin, si on adopte $S = 2$ pour MnAs. Par la suite, ils ont également reporté que $Mn_{1-x}Fe_xAs$ avec $0.003 \leq x \leq 0.0125$ et $Mn_{1-x}Cu_xAs$ avec

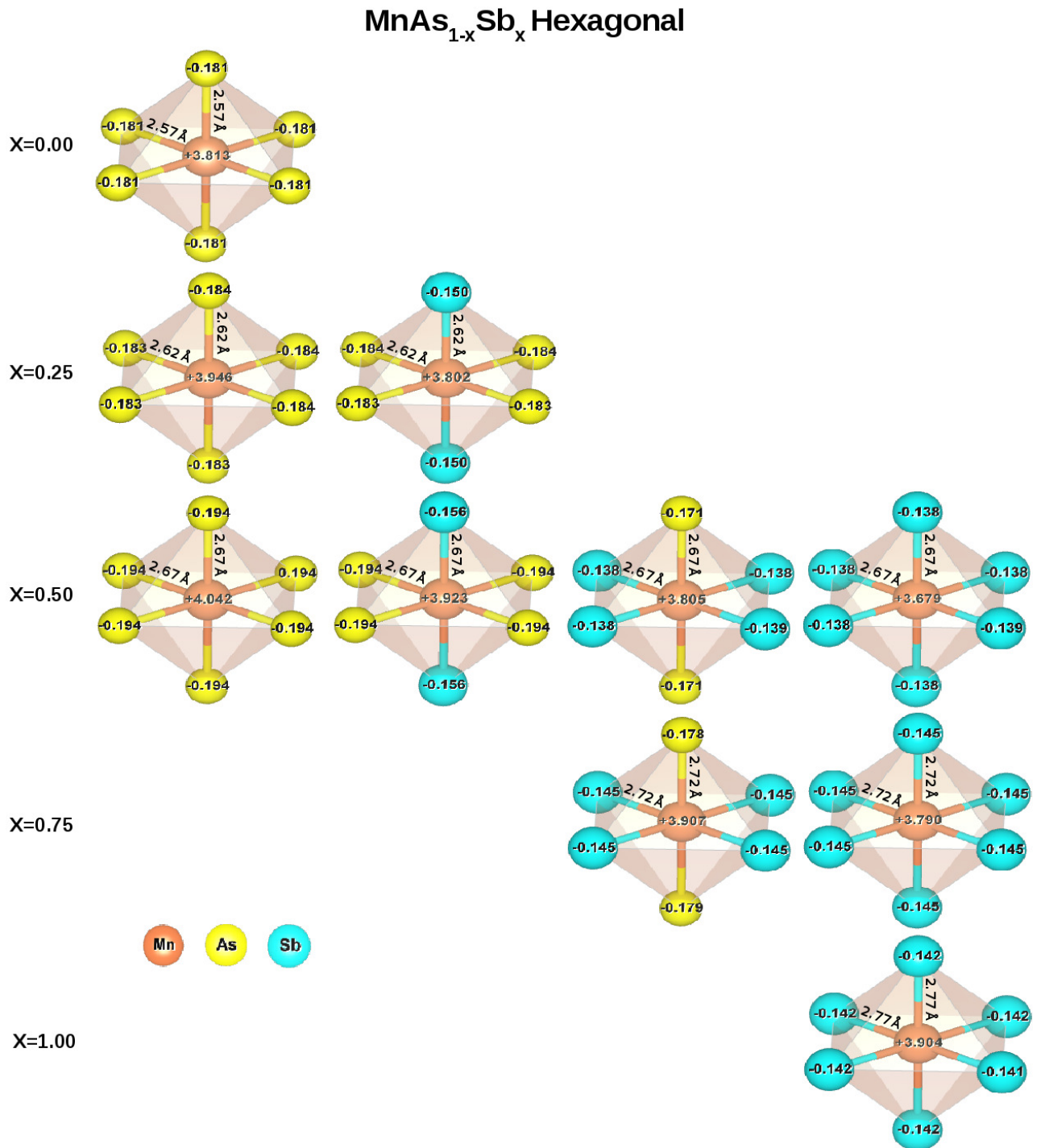


FIGURE 6.24 – Comportement du moment magnétique de spin de l'atome Mn dans l'alliage $MnAs_{1-x}Sb_x$ de structure NiAs - Le moment magnétique de spin de l'atome Mn, la distance inter-atomique et les moments magnétiques des atomes qui l'entourent (As et Sb) dans différents octaèdres, présents pour la même concentration, sont donnés pour chaque concentration en Sb ($x=0.000, 0.250, 0.500, 0.750, \text{ et } 1.000$) dans la structure hexagonale.

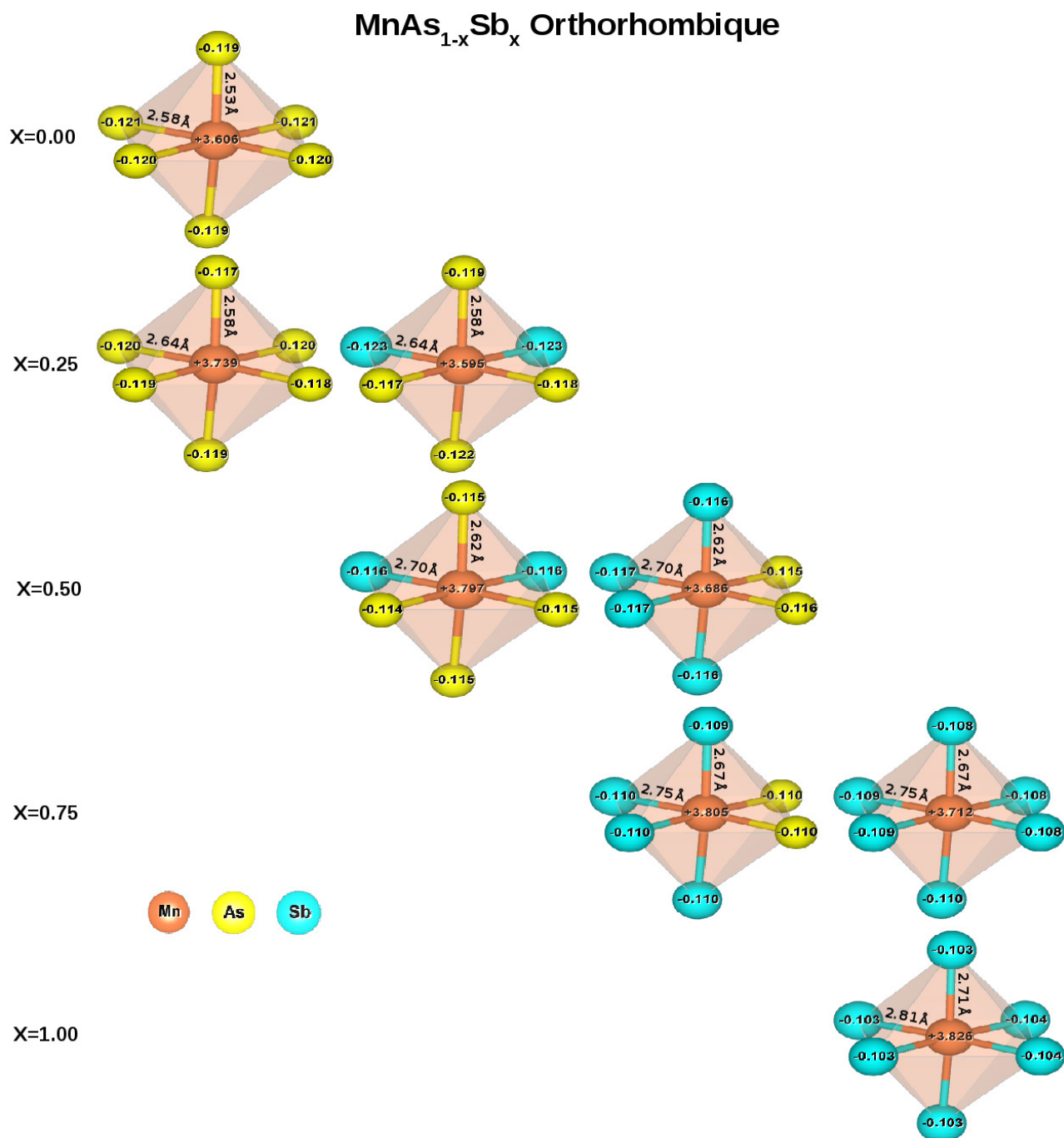


FIGURE 6.25 – Le comportement du moment magnétique de spin de l'atome Mn dans l'alliage $MnAs_{1-x}Sb_x$ de structure MnP - Le moment magnétique de spin de l'atome Mn, la distance inter-atomique et les moments magnétiques des atomes qui l'entourent (As et Sb) dans différents octaèdres, présents pour la même concentration, sont donnés pour chaque concentration en Sb ($x=0.000, 0.250, 0.500, 0.750, \text{ et } 1.000$) dans la structure orthorhombique.

$0.006 \leq x \leq 0.02$ présentent aussi un ΔS "colossal" à la pression ambiante [218, 219]. Cependant, l'origine de l'EMC colossal est encore pas clair. von Ranke et al. [220] ont proposé un modèle, dans lequel le changement de l'entropie du réseau contribue de façon significative à ΔS due au fort couplage magnéto-élastique. Toutefois, ils ont dû prendre des valeurs anormalement grandes et négatives pour le paramètre de *Grüneisen* d'environ -10 , qui sont d'un ordre de grandeur plus grand que ceux des métaux et des composés ordinaires.

Cependant, la raison pour laquelle l'EMC colossal apparaît dans une étroite plage de pression ou dans un intervalle spécifique de concentration n'est pas encore identifiée. Plus récemment, Plaza et Compoy [221] soulignèrent que le changement brusque de la constante d'échange à T_C est une origine possible de l'EMC géant ou colossal dans la transition magnétique du premier ordre des système avec transformation structurale.

Les études au début ont rapporté que la pression stabilise la structure du type MnP dans MnAs et $MnAs_{0.9}Sb_{0.1}$ [37, 151]. L'état magnétique de MnAs dans la structure type MnP est antiferromagnétique (AF) [216]. Par conséquent, MnAs subit une transition du premier ordre de la phase type NiAs (FM) \rightarrow MnP paramagnétique (PM) à $p = 0$ kbar, alors qu'une transition du second ordre de la phase MnP (AF) \rightarrow MnP (PM) a lieu à la pression $p > 3$ kbar. D'autre part, il a été constaté récemment que $MnAs_{0.9}Sb_{0.1}$ subit une transition du premier ordre FM \rightarrow PM au sein de la structure NiAs à la pression ambiante [38]. En 2009, Wada et al. ont rapporté que $MnAs_{0.93}Sb_{0.07}$ subit une transition magnétique du premier ordre avec et sans transformation structurale dépendant de la pression [216].

De ce fait, on s'est intéressé à l'effet de la pression sur les transitions structurales et magnétiques des alliages $MnAs_{1-x}Sb_x$. Les transitions sont étudiées entre les deux structures les plus stables, la phase type NiAs (FM) et la phase type MnP (FM). Les calculs sont basés sur la détermination de l'énergie libre de Gibbs donnée par les équations 6.1, 6.2 et 6.3. Comme les calculs théoriques sont déterminés pour $T = 0$ K, l'énergie libre de Gibbs devient égale à l'enthalpie de formation H.

Les enthalpies de formation en fonction de la pression des alliages $MnAs_{1-x}Sb_x$ sont représentés par la Fig.6.26 pour les concentrations $x=0.000, 0.250, 0.500, 0.750,$ et 1.000 dans les deux structures ferromagnétiques du type NiAs et MnP.

L'étude des enthalpies de formation des matériaux MnAs, $MnAs_{0.75}Sb_{0.25}$, $MnAs_{0.50}Sb_{0.50}$, $MnAs_{0.25}Sb_{0.75}$ et MnSb montre que la structure type NiAs est la plus stable sous pres-

sion par rapport à celle du type MnP pour tous les matériaux étudiés excepte l'alliage $MnAs_{0.75}Sb_{0.25}$. Ce dernier présente une transition structurale de la phase type NiAs (FM) à la phase type MnP (FM) pour une pression d'environ $P_T = 21.42$ GPa.

Cette étude reste purement prédictive. Les calculs sont effectués à $T = 0$ K et la contrainte du champ magnétique n'est pas prise en compte.

6.5 Conclusion

En résumé, nous avons utilisé une méthode plus précise de la fonctionnelle de densité à potentiel total pour étudier les alliages ferromagnétiques $MnAs_{1-x}Sb_x$ avec x allant de 0.00 à 1.00 en prenant un pas de 0.125 dans la phase hexagonale (NiAs) et orthorhombiques (MnP). Les alliages métalliques hexagonaux et orthorhombiques ont été modélisés en utilisant une supercellule de 64 atomes pour l'étude de la variation de la concentration x .

On constate une relation claire entre la concentration en Sb et les différentes propriétés.

Tout d'abord, nous avons réalisé une série de simulations avec les composés binaires MnAs et MnSb pour prédire le paramètre de *Coulomb* U_{eff} qui sera utilisé dans l'approche LDA + U, qui est la méthode de choix pour l'étude des matériaux fortement corrélés. La méthode LDA + U donne une meilleure concordance avec les résultats expérimentaux, et nos résultats les plus intéressants sont obtenus pour $U_{eff} = 3.0$ eV dans le cas de l'atome magnétique Mn pour les deux structures. Donc l'effet important de U_{eff} prouve son indication pour ces deux composés ferromagnétiques.

Dans la deuxième partie de cette étude, nous avons montré que les propriétés électroniques telles les densités d'états et les moments magnétiques sont fortement dépendantes de la concentration x en Sb dans les alliages $MnAs_{1-x}Sb_x$ hexagonaux et orthorhombiques. En outre, le paramètre de *Hubbard* joue un rôle important dans la prédiction des propriétés électroniques et magnétiques des nouveaux alliages dont les mesures expérimentales sont encore inexistantes ou sont difficiles à obtenir.

Nos résultats calculés peuvent être utiles pour une compréhension approfondie du magnétisme dans ces alliages qui pourraient être des candidats très prometteurs pour des applications spintronique et réfrigération magnétique.

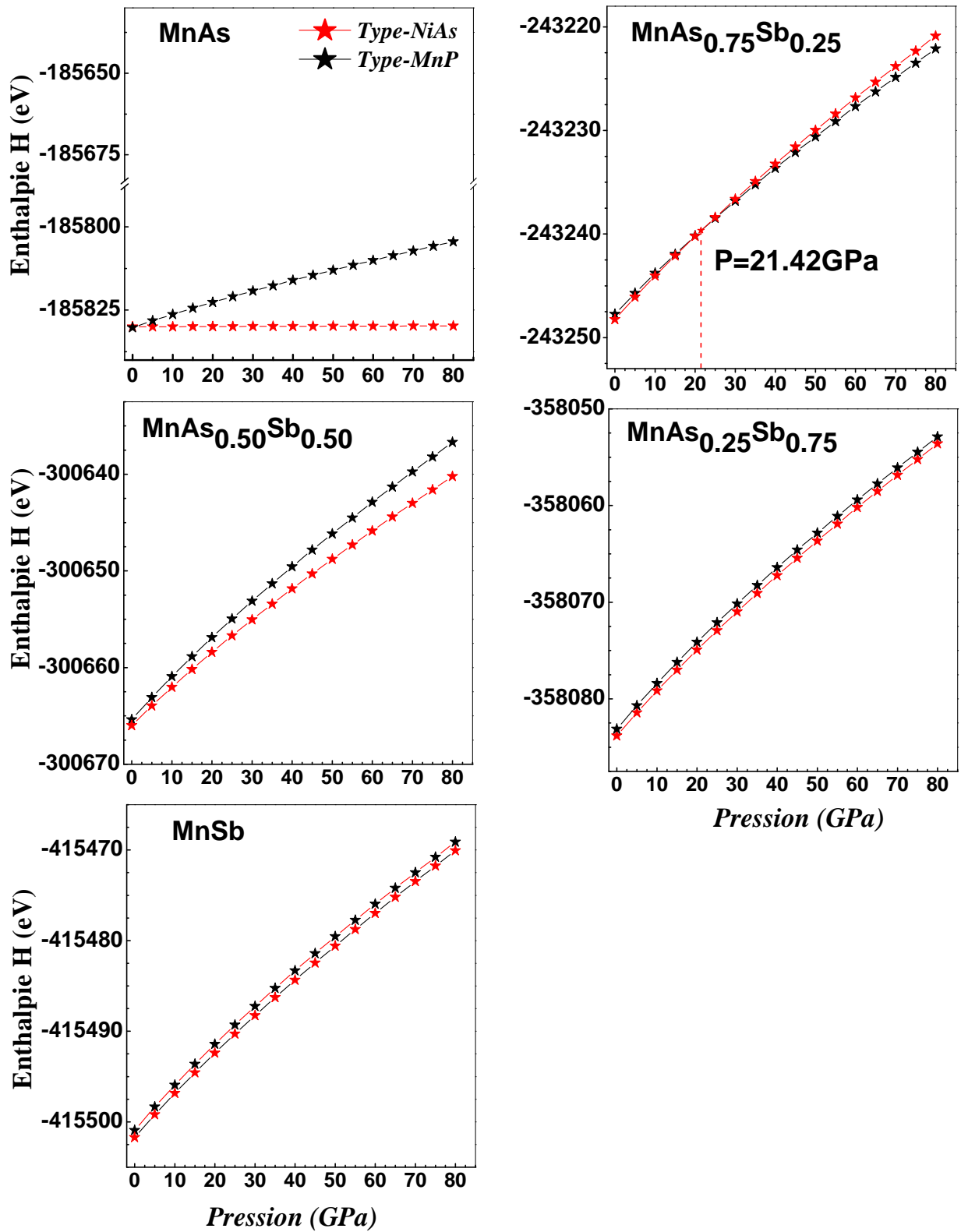


FIGURE 6.26 – Enthalpies de formation des alliages $MnAs_{1-x}Sb_x$ - Les transitions des phases structurales sont déterminées par le calcul de l'enthalpie de formation des alliages $MnAs_{1-x}Sb_x$ dans les deux structures ferromagnétiques NiAs et MnP pour les concentrations $x=0.000, 0.250, 0.500, 0.750,$ et 1.000 .

L'effet de la pression sur les transitions de phases dans ces alliages est également étudié entre les deux phases ferromagnétiques du type NiAs et MnP.

Chapitre 7

Conclusion Générale

L'objectif du travail effectué dans le cadre de cette thèse est la détermination des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux MnX (X=As, Sb) et leurs alliages $MnAs_{1-x}Sb_x$ dans deux structures différentes : l'une à pression ambiante de type NiAs (Hexagonale) et la seconde à haute pression de type MnP (Orthorhombique), afin d'examiner l'effet de la haute pression sur les propriétés structurales et magnétiques de ces composés MnX et leurs alliages ternaires Mn-As-Sb.

Les calculs ab initio effectués sont basés sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*FP-LAPW*) calibrée sur les calculs DFT avec utilisation de l'approximation LSDA+U pour le potentiel d'échange-corrélation. Cette méthode est implémentée dans le code Wien2K.

7.1 Les composés MnX (X=As, Sb)

L'étude de la stabilité structurale des composés MnX (X=As, Sb) par variation du paramètre Hubbard U_{eff} de 0 à 8 eV par pas de 1 eV et pour les deux structures NiAs et MnP, a permis d'opter pour la valeur $U_{eff} = 3$ eV, vue la bonne concordance des résultats obtenus avec les valeurs expérimentales disponibles.

On constate que l'approximation LSDA+U possède un effet significatif sur la détermination des paramètres structuraux et les moments magnétiques de l'atome Mn, elle corrige ainsi le déficit de la LSDA (U=0 eV) et reproduit avec succès les valeurs expérimentales.

La détermination des paramètres de réseau dans les différentes phases (NM, FM, AFM-I, AFM-II et AFM-III) pour la structure NiAs (a , c et c/a) sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et d'autres travaux théoriques. Concernant la structure MnP, les paramètres du réseau (a , b , c , b/a et c/a) restent purement prédictives pour les phases magnétiques (FM, AFM-I, AFM-II et AFM-III), par contre les paramètres trouvés pour la phase NM sont très proche de celles déterminées expérimentalement.

MnAs et MnSb sont trouvés FM dans les deux structures. Le moment magnétique calculé de l'atome Mn de la phase NiAs reproduit bien les valeurs expérimentales pour les deux matériaux. L'absence de données expérimentales de la phase MnP ferromagnétique, nous a conduit à étudier la variation de ce moment magnétique atomique en fonction du paramètre *Hubbard* U_{eff} de 0 à 8 eV pour toutes les phases magnétiques (FM, AFM-I, AFM-II et AFM-III) en le comparant avec celui de la phase NiAs. On a constaté une similitude dans l'évolution du moment magnétique pour toutes les phases avec une légère supériorité du moment magnétique atomique en faveur de la phase FM par rapport à ceux des autres phases, mais qui reste légèrement inférieur à celui de la phase NiAs pour $U \geq 3$ eV. On note une tendance à la saturation du moment magnétique de l'atome Mn vers la valeur de $4 \mu_B$.

L'enthalpie de formation montre une transition de la phase $MnAs_{hexa}(FM)$ vers la phase $MnAs_{orth}(AFM - I)$ pour une pression de transition $P_T = 16.4$ GPa et de la phase $MnSb_{hexa}(FM)$ vers la phase $MnSb_{orth}(AFM - I)$ pour $P_T = 34.6$ GPa. Ce résultat reste purement prédictif.

L'étude de l'effet de la pression sur le moment magnétique de l'atome Mn du composé MnAs (FM) et MnSb (FM), dans les deux structures type NiAs et MnP, montre une décroissance du moment magnétique atomique avec l'augmentation de la pression. Cette démagnétisation sous pression est due probablement à la réduction du volume de la maille élémentaire.

7.2 Les alliages ternaires $MnAs_{1-x}Sb_x$

Afin d'étudier ces alliages, une supercellule de 64 atomes a été utilisée dont 32 atomes de Mn et 32 atomes de As (et/ou Sb). Utilisant la loi de *Végard* et l'approximation

LDA+3eV, les alliages ternaires $MnAs_{1-x}Sb_x$ sont étudiés dans les deux structures NiAs et MnP pour les concentrations suivantes : $x = 0.00, 0.125, 0.250, 0.375, 0.50, 0.625, 0.75, 1.00$.

On constate une similitude dans l'évolution des densités d'états en fonction de la composition pour les deux structures. L'hybridation $p-d$ entre les états $d-Mn$ et les états $p-As$ tend à être remplacée par l'hybridation $p-d$ entre les états $d-Mn$ et les états $p-Sb$.

Les densités de charges expliquent le caractère mixte et essentiellement covalent des liaisons Mn-As et Mn-Sb pour les différentes compositions.

L'un des résultats les plus intéressants de cette étude est l'effet de la substitution anionique sur le moment magnétique moyen de l'atome Mn. L'augmentation de la concentration x en Sb entraîne la croissance du moment magnétique moyen de l'atome Mn dans les deux structures, avec une supériorité des moments magnétiques moyens de la structure type NiAs par rapport à celle de type MnP. Ceci s'explique probablement par l'augmentation de la taille de la supercellule due à l'augmentation de la distance inter-atomique par l'introduisant des atomes plus volumineux de Sb d'une part, et du fait que l'hybridation $p-d$ se fait près du niveau de *Fermi* d'autre part.

L'étude de l'enthalpie de formation des matériaux MnAs, $MnAs_{0.75}Sb_{0.25}$, $MnAs_{0.50}Sb_{0.50}$, $MnAs_{0.25}Sb_{0.75}$ et MnSb montre la stabilité sous pression de la structure hexagonale par rapport à celle orthorhombique pour tous les matériaux étudiés excepte l'alliage $MnAs_{0.75}Sb_{0.25}$. Ce dernier présente une transition de la phase type NiAs (FM) à la phase type MnP (FM) pour une pression de transition $P_T = 21.42$ GPa. Cette étude reste purement prédictive.

En perspective, on envisagera d'étudier plus profondément d'autres propriétés de ces alliages. On s'intéresse plus particulièrement à la détermination de l'entropie magnétique des différents alliages afin de pouvoir prédire leurs possibles applications dans la technologie de la réfrigération magnétique.

LDA+3eV, les alliages ternaires $MnAs_{1-x}Sb_x$ sont étudiés dans les deux structures NiAs et MnP pour les concentrations suivantes : $x = 0.00, 0.125, 0.250, 0.375, 0.50, 0.625, 0.75, 1.00$.

On constate une similitude dans l'évolution des densités d'états en fonction de la composition pour les deux structures. L'hybridation $p-d$ entre les états $d-Mn$ et les états $p-As$ tend à être remplacée par l'hybridation $p-d$ entre les états $d-Mn$ et les états $p-Sb$.

Les densités de charges expliquent le caractère mixte et essentiellement covalent des liaisons Mn-As et Mn-Sb pour les différentes compositions.

L'un des résultats les plus intéressants de cette étude est l'effet de la substitution anionique sur le moment magnétique moyen de l'atome Mn. L'augmentation de la concentration x en Sb entraîne la croissance du moment magnétique moyen de l'atome Mn dans les deux structures, avec une supériorité des moments magnétiques moyens de la structure type NiAs par rapport à celle de type MnP. Ceci s'explique probablement par l'augmentation de la taille de la supercellule due à l'augmentation de la distance inter-atomique par l'introduisant des atomes plus volumineux de Sb d'une part, et du fait que l'hybridation $p-d$ se fait près du niveau de *Fermi* d'autre part.

L'étude de l'enthalpie de formation des matériaux MnAs, $MnAs_{0.75}Sb_{0.25}$, $MnAs_{0.50}Sb_{0.50}$, $MnAs_{0.25}Sb_{0.75}$ et MnSb montre la stabilité sous pression de la structure hexagonale par rapport à celle orthorhombique pour tous les matériaux étudiés excepte l'alliage $MnAs_{0.75}Sb_{0.25}$. Ce dernier présente une transition de la phase type NiAs (FM) à la phase type MnP (FM) pour une pression de transition $P_T = 21.42$ GPa. Cette étude reste purement prédictive.

Etant donné que les propriétés électroniques de nos alliages ternaires $MnAs_{1-x}Sb_x$ sont très semblables à ceux des composés MnX (As, Sb), on peut s'attendre à ce que ces alliages seront des candidats très prometteurs pour la réfrigération magnétique dans l'attente d'une confirmation expérimentale.

En perspective, on envisagera d'étudier plus profondément d'autres propriétés de ces alliages. On s'intéressera plus particulièrement à la détermination de l'entropie magnétique des différents alliages afin de pouvoir mieux prédire leurs possibles applications dans la technologie de la réfrigération magnétique.

Bibliographie

- [1] O.K. ANDERSEN. *Phys. Rev.* , **B12**, 3060 (1975).
- [2] H. SKRIVER. "*The LMTO Method*", Springer-Verlag, Berlin, (1984).
- [3] J. C. PHILLIPS AND L. KLEINMAN. *Phys. Rev.* , **116**, 287 (1959).
- [4] L. KLEINMAN AND J. C. PHILLIPS. *Phys. Rev.* , **116**, 880 (1959).
- [5] W. E. PICKETT. "*Pseudopotential Methods in Condensed Matter Applications*", Comp. Phys. Rep. , (1988).
- [6] D. J. SINGH. "*Plane Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method*", Klüwer Academic, Norwell, (1994).
- [7] J. FRIEDEL. "*Transition Metals : Electronic Structure of d-Band in The Physics of Metals*", edited by J. Ziman (Cambridge university Press), (1969).
- [8] R. HAYDOCK. "*Solid States Physics*", Vol. 35, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnball (Academic Press, New York), (1980).
- [9] A. P. HORSHFIELD AND A. M. BRATKOVKY. *J. Phys : Cond. Matt.* , **12**, R1 (2000).
- [10] F. GAUTIER. "*Itinerant Magnetism*", Université Louis Pasteur, Institut de Physique de Strasbourg, (1981).
- [11] F. GAUTIER. *Mat. Sci.* , Forum **59**, 361 (1990).
- [12] J. C. SLATER. *Phys. Rev.* , **51**, 846 (1937).
- [13] J. KORRINGA. *Physica*, **13**, 392 (1947).
- [14] W. KOHN AND N. ROSTOKER. *Phys. Rev.* , **94**, 1111 (1954).

- [15] J. VARALDA, A.J.A. DE OLIVEIRA, A. OUERGI, M. EDDRIEF, M. MARANGOLO, D. DEMAILLE, V.H. ETGENS, N. MATTOSO, AND D.H. MOSCA,. *J. Appl. Phys.* , **100**, 093524. (2006).
- [16] J.H. SONG, J.J. LEE, Y. KUI, J.B. KETTERSON, AND S. CHO. *Appl. Phys. Lett.* , **85**, 4079. (2004).
- [17] S.A. HATFIELD, J.D. ALDOUS, AND G.R. BELL . *Appl. Surf. Sci.* , **255**, 3567–3575. (2009).
- [18] B.L. LOW, C.K. ONG, J. LIN, A.C.H. HUAN, H. GONG, AND T.Y.F. LIEW. *J. Appl. Phys* , **85**, 7340.. (1999).
- [19] J.-C. ZHENG AND J.W. DAVENPORT. *Phys. Rev.* , **B69**, 144415. (2004).
- [20] J. OKABAYASHI, M. MIZUGUCHI, M. OSHIMA, H. SHIMIZU, M. TANAKA, M. YURI, AND C.T. CHEN. *Appl. Phys. Lett.* , **83**, 5485.. (2003).
- [21] P. RAVINDRAN, A. DELIN, P. JAMES, B. JOHANSSON, J. M. WILLS, R. AHUJA AND O. ERIKSSON. *Phys. Rev.* , **B59**, 15680. (1999).
- [22] . H. Wada, T. Morikawa, K. Taniguchi, T. Shibata, Y. Tamada, and Y. Akishige. *Physica B*, **328**, 114–116 (2003).
- [23] . T. Morikawa, H. Wada, R. Kogure, and S. Hirosawa. *J. Magn. Magn. Mater.* , **283**, 322–328 (2004).
- [24] . H. Wada, and T. Asano. *J. Magn. Magn. Mater.* , **290–291**, 703–705 (2005).
- [25] Z. HEUSLER. *Angew. Chem.* , **B17** :290-296, (1904).
- [26] M. TANAKA, J. P. HARBISON, T. SANDS, T. L. CHEEKS, V. G. KERAMIDAS, AND G. M. ROTHBERG. *AVS* , **B12** :1091-1094, (1994).
- [27] . C.P. Bean and D.S. Rodbell. *Phys. Rev.* , **126** :104-115, (1962).
- [28] . D. H. Mosca, F. Vidal, and V. H. Etgens. *Phys. Rev. Lett.* , **101** :125503, (2008).
- [29] . M. Sacchi, M. Marangolo, C. Spezzani, L. Coelho, R. Breitwieser, J. Milano, and V. H. Etgens. *Phys. Rev.* , **B77** :165317, (2008).

- [30] . M. Sacchi, M. Marangolo, C. Spezzani, R. Breitwieser, H. Popescu, R. Dealauay, B. R. Salles, M. Eddrief, and V. H. Etgens. *Phys. Rev.* , **B81** :220401, (2010).
- [31] . P. N. Hai, S. Ohya, M. Tanaka, S. E. Barnes, and S. Maekawa. *Nature*, **458** :489–U2, (2009).
- [32] . W. Allen and W. Stutius. *Sol. Stat. Com.* , **20** :561, (1976).
- [33] . H. Ido. *J. Phys. Soc. Jpn.* , **25** :625, (1968).
- [34] . T. Okita and Y. Makino,. *J. Phys. Soc. Jpn.* , **25** :120, (1968).
- [35] . T. Morikawa and H. Wada. *J. Magn. Magn. Mater.* , **272–276**, e583–e584 (2004).
- [36] . H. Wada and Y. Tanabe. *Appl. Phys. Lett.* , **79**, 3302 (2001).
- [37] . R. Edwards and L. C. Bartel. *Phys. Rev.* , **B5**, 1064 (1972).
- [38] . F. Ishikawa, K. Koyama, K. Watanabe, T. Asano, and H. Wada. *J. Phys. Soc. Jpn.* , **75**, 084604 (2006).
- [39] . V. I. Mitsuik, G. A. Govor, and M. Budzynski. *Inorganic Materials*, vol.**49**, No. 1, 14–17 (2013).
- [40] . A. V. Golovchan and I. F. Griбанov. *Low Temp. Phys.* , **34**, 930 (2008).
- [41] J. HUBBARD. *Proc. Roy. Soc.* , **A276-238** (London), (1963).
- [42] V. I. ANISIMOV, J. ZAAANEN AND O. K. ANDERSEN. *Phys. Rev.* , **B44**, 943 (1991).
- [43] P. BLAHA, K. SCHWARZ, G. K. H. MADSEN, D. KVASNICKA AND J. LUITZ. "an augmented plane-wave+local orbitals program for calculating crystal properties", Vienna University of Technology, Austria (2001).
- [44] P. BLAHA, K. SCHWARZ, AND R. AUGUSTYN. *WIEN2K, Computer Code WIEN93*, Technical University, Vienna, Austria, (1993).
- [45] S. A. ZUMDAHL AND S. S. ZUMDAHL. Chemistry, brookes cole edition, (2006).
- [46] C. HAMMOND. *Introduction to Crystallography*. Oxford university press edition, (1992).

- [47] R. TILLEY. *"Crystals and Crystal Structures"*. John wiley sons, ltd. edition, (2006).
- [48] P. J. BROWN AND J. B. FORSYTH. *The Crystal Structure of Solids*. Edward arnold. edition, (1973).
- [49] H. J. MONKHORST AND J. D. PACK. *Phys. Rev.* , **B13** :5188, (1976).
- [50] G. S. ROHRER. *"Structure and Bonding in Crystalline Materials"*. Campridge university press. edition, (2001).
- [51] P. WEISS. *J. Phys.* , **6** :661, (1907).
- [52] E. C. STONER. *Philos. Mag.* , **15** :1080, (1933).
- [53] N. A. HILL. *J. Phys. Chem.* , **104** :6694, (2000).
- [54] G. K. WOODGATE. *"Elementary Atomic Structure"*. Oxford university press. edition, USA.
- [55] H. BETHE. *Ann. Physick.*, **5** :133, (1929).
- [56] R. S. MULLIKEN. *J. Chem. Phys.* , **23** :1833, (1955).
- [57] E. JAHN AND H. TELLER. *Proc. Royal Soc. London*, **121** :220, (1936).
- [58] E. JAHN AND H. TELLER. *Phys. Rev.*, **49** :874, (1937).
- [59] C. ZENER. *Phys. Rev.*, **82** :403, (1951).
- [60] D. R. HARTREE. *Proc. Combridge. Phil. Soc.* , **24**, 89 (1928).
- [61] V. FOCK. *Z. Phys.* , **61**, 126 (1930); *ibid* **62**, 795 (1930).
- [62] P.A.M. DIRAC. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A* , **123**, 714 (1929).
- [63] E. SCHRÖDINGER. *Phys. Rev.* , **28**, 1049 (1926).
- [64] M. BORN AND J. R. OPPENHEIMER. *Ann. der Phys.* , **84**, 457 (1927).
- [65] W.J. EVANS, T.A. ULIBARRI, AND J.W. ZILLER. *J. Am. Chem. Soc.* , **110**, 6877 (1988).

- [66] R. PARR AND W. YANG. *"Density Functional Theory of Atoms and Molecules"*, Oxford University Press, New York, (1989).
- [67] V. FOCK. *Z. Phys.* , **61**, 126 (1930).
- [68] L. H. THOMAS. *Proc. Camb. Phi. Soc.* , **23**, 542 (1927).
- [69] E. FERMI. *Z. Phys.* , **48**, 73 (1928).
- [70] P.A.M. DIRAC. *Proc. Camb. Phil. Soc.* , **26**, 376 (1930).
- [71] W. KOHN AND L. J. SHAM. *Phys. Rev.* , **A140**, 1133 (1965).
- [72] R. DREIZLER. *"Relativistic Density Functional Theory"*, edited by S. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques (Springer-Verlag, Berlin), (2003).
- [73] R. M. DREIZLER AND E. K. U. GROSS. *"Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem"*, Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [74] W. KOHN. *Rev. Mod. Phys.* , **71**, 1253 (1999).
- [75] P. HOHENBERG AND W. KOHN. *Phys. Rev.* , **136**, B864 (1964).
- [76] P. GIANNOZZI. *"Computational Approaches to Novel Condensed Matter Systems : Application to Classical and Quantum Systems"*, edited by D. Neilson and M. P. Das (Plenum, New York, 1995).
- [77] SITE WIKIPÉDIA. [http://fr.wikipedia.org/wiki/Théorie de la fonctionnelle de la densité](http://fr.wikipedia.org/wiki/Théorie_de_la_fonctionnelle_de_la_densité), (2014).
- [78] E. K. U. GROSS. *"DFT-I II TDDFT-I II"* (International Centre for Theoretical Physics, Trieste, 2000).
- [79] R. T. SHARP AND G. K. HORTON. *Phys. Rev.* , **90**, 317 (1953).
- [80] E. ENGEL AND S. H. VOSKO. *Phys. Rev.* , **B47**, 2800 (1993).
- [81] E. ENGEL AND S. H. VOSKO. *Phys. Rev.* , **B47**, 13164 (1993).
- [82] E. ENGEL AND R. M. DREIZLER. *J. Comp. Chem.* , **20**, 31 (1999).

- [83] J. KOHANOFF. "*Electronic Structure calculations and First-Principles Molecular Dynamics Simulations*", International Centre for Theoretical Physics, Trieste, (1998).
- [84] D. KNAB. "*Propriétés Electroniques, Magnétiques et Optiques des Composés Ordonnés et des Matériaux Multicouches Métalliques*", PhD-thesis (Université Louis Pasteur, Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg, IPCMS), (1991).
- [85] P. KRATZER. "*A Fast Guide to Density Functional Calculations*", (International Centre for Theoretical Physics, Trieste, 1999).
- [86] D. M. CEPERLEY AND B. J. ALDER. *Phys. Rev. Lett.* , **45**, 566 (1980).
- [87] D. M. CEPERLEY AND M. H. KALOS. "*Monte Carlo Methods in Statistical Physics*", edited by K. Binder (Springer-Verlag, New York, 1979).
- [88] A. J. JAMES. "*Solving the Many Electron Problem in Quantum Monte-Carlo Methods*", PhD-thesis (University of London, 1995).
- [89] M. GELL-MANN AND K. A. BRUECKNER. *Phys. Rev.* , **106**, 364 (1957).
- [90] J. P. PERDEW AND A. ZUNGER. *Phys. Rev.* , **B23**, 5048 (1981).
- [91] L. HEDIN. *Phys. Rev.* , **139**, A796 (1965).
- [92] R. N. SCHMID, E. ENGEL AND R. M. DREIZLER. "*Application of Implicit Density Functional Theory to 3d Transition Metals Monoxides Dimension*", edited by H. Rollnik and J. von Neumann (NIC series, Vol. 9, 2002) p. 213-223.
- [93] F. HERMAN, J. P. VAN DYKE AND I. B. ORTENBURGER. *Phys. Rev. Lett.* , **22**, 807 (1969).
- [94] E. ENGEL AND S. H. VOSKO. *Phys. Rev.* , **B42**, 4940 (1990).
- [95] R. VAN LEEUWEN. "*Kohn-Sham Potentials in density functional theory*", (1994).
- [96] S. KURTH, M. A. L. MARQUES AND E. K. U. GROSS. "*Electronic Structure : Density Functional Theory*", (Freie Universität), Berlin, (2003).
- [97] J. P. PERDEW AND Y. WANG. *Phys. Rev.* , **B33**, 8800 (1986).

- [98] J. P. PERDEW, Y. WANG AND E. ENGEL. *Phys. Rev. Lett.* , **66**, 508 (1991).
- [99] J. P. PERDEW AND Y. WANG. *Phys. Rev.* , **B45**, 13244 (1992).
- [100] D. C. LANGRETH AND M. J. MEHL. *Phys. Rev.* , **B28**, 1809 (1983).
- [101] W. R. L. LAMBRECHT AND O. K. ANDERSEN. *Phys. Rev.* , **B84**, 2439 (1986).
- [102] J. P. PERDEW, K. BURKE AND M. ERNZERHOF. *Phys. Rev. Lett.* , **77**, 3865 (1996).
- [103] A. DAL-CORSO. *Phys. Rev.* , **B64**, 235118 (2001).
- [104] M. RASDOLT, G. MALMSTROM AND D. J. W. GELDART. *Phys. Rev.* , **B20**, 3012 (1979).
- [105] A. SAVIN, V. WEDIG, H. PREUSS AND H. STOLL. *Phys. Rev. Lett.* , **53**, 2087 (1984).
- [106] A. R. E. MOHAMED AND V. SAHNI. *Phys. Rev.* , **B31**, 4879 (1985).
- [107] W. R. L. LAMBRECHT AND O. K. ANDERSEN. *Phys. Rev.* , **B34**, 2439 (1986).
- [108] U. VON-BARTH AND L. HEDIN. *J. Phys.* , **C5**, 1629 (1972).
- [109] A.D. BECKE. *J. Chem. Phys.* , **104**, 1040 (1996).
- [110] S.F. SOUSA, P.A. FERNANDES AND M.J. RAMOS. *J. Phys. Chem.* , **A111**, 10439 (2007).
- [111] P. A. GARRAIN. "*Etude ab initio de l'adsorption d'acides aminés et peptide sur surfaces modèles d'acier inoxydable*", thèse de doctorat de l'université de Pierre et Marie Curie, (2011).
- [112] R. ARRAS. "*Structure électronique au voisinage des défauts de la magnétite et des interfaces Fe₃O₄/MgO(001)*", thèse de doctorat de l'université de Toulouse III-Paul Sabatier, (2010).
- [113] V. I. ANISIMOV, J. ZAAANEN AND O. K. ANDERSEN. *Phys. Rev.* , **B44**, no. 3, 9435 (1991).
- [114] V. I. ANISIMOV, I. V. SOLOVYEV, M. A. KOROTIN, M. T. CZYZYK AND G. A. SAZWATZKY. *Phys. Rev.* , **B48**, no. 23, 16929 (1993).

- [115] M. T. CZYZYK AND G. A. SAWATZKY. *Phys. Rev.* , **B49**, no. 20, 14211 (1994).
- [116] A. G. PETUKHOV, I. I. MAZIN, L. CHIONCEL AND A. I. LICHTENSTEIN. *Phys. Rev.* , **B67**, 153106 (2003).
- [117] E. U. CONDON AND G. H. SHORTLEY. "*The theory of atomic spectra*". Cambridge University Press, Cambridge, (1953).
- [118] J. S. GRIFFITH. "*The theory of transition-metal ions*", Cambridge University Press, Cambridge, (1961).
- [119] P. NOVAK, F. BOUCHER, P. GRESSIER, P. BLAHA AND K. SCHWARZ. *Phys. Rev.* , **B63**, 235114 (2001).
- [120] C. HERRING. *Magnetism*, volume IV. Academic, New-York, (1966).
- [121] V. I. ANISIMOV AND O. GUNNARSSON. *Phys. Rev.* , **B43**, no. 10, 7570 (1991).
- [122] O. GUNNARSSON, O. K. ANDERSEN, O. JEPSEON AND J. ZAAANEN. *Phys. Rev.* , **B39**, no. 3, 1708 (1989).
- [123] M. COCOCCIONI AND S. DE GIRONCOLI. *Phys. Rev.* , **B71**, no. 3, 035105 (2005).
- [124] G. K. H. MADSEN AND P. NOVAK. *Europhys. Lett.* , **69**, no. 5, 777 (2005).
- [125] A. B. SHICK, A. I. LIECHTENSTEIN AND W. E. PICKETT. *Phys. Rev.* , **B60**, no. 15, 10763 (1999).
- [126] P. BLAHA, K. SCHWARZ, G. MADSEN, D. KVASNICKA AND J. LUITZ. "*User's Guide*", wien2k 12.1 (Release 30.08.2012), Vienna University of Technology Inst. of Physical and Theoretical Chemistry Getreidemarkt 9/156, A-1060 Vienna/Austria, (2012).
- [127] F. BLOCH. *Z. Phys.* , **52**, 555 (1928).
- [128] J. C. SLATER. "*Quantum Theory of Molecules and Solids*", V2, **Ch. 8**, (1965).
- [129] C. HERRING. *Phys. Rev.* , **57**, 1169 (1940).
- [130] S. COTTENIER. "*Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods : a step-by-step introduction*", (Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium), 2002, ISBN 90-807215-1-4 to be found at [http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks.](http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks/), (2004).

- [131] D.D. KOELLING AND G.O. ARBMAN. *J. Phys.* , **F5**, 2041 (1975).
- [132] J.C. SLATER. "*Advances in Quantum Chemistry*", **1**, 35 (1964).
- [133] T. TAKEDA AND J. KUBLER. *J. Phys.* , **F5**, 661 (1979).
- [134] D. J. SINGH. *Phys. Rev.* , **B43**, 6388 (1991).
- [135] D. J. SINGH. *Phys. Rev.* , **B44**, 7451 (1991).
- [136] S. GOEDECKER AND K. MASCHKE. *Phys. Rev.* , **B42**, 8858 (1990).
- [137] D. J. SINGH AND H. KRAKAUER. *Phys. Rev.* , **B43**, 1441 (1991).
- [138] D. J. SINGH, K SCHWARZ AND P. BLAHA. *Phys. Rev.* , **B46**, 5849 (1992).
- [139] E. SJÖSTED, L. NORDSTRÖM AND D. J. SINGH. *Solid State Commun.* , **114**, 15 (2000).
- [140] G.H.K. MADSEN, P. BLAHA, K. SCHWARZ, E. SJÖSTED AND L. NORDSTRÖM. *Phys. Rev.* , **B64**, 195134 (2001).
- [141] P. BLAHA, K. SCHWARZ, P. SORANTIN, AND S. TRICKY. *Comput. Phys. Commun.*, **59**, 399 (1990).
- [142] K. MOTIZUKI, H. IDO, T. ITOH AND M. MORIFUJI. "*Electronic Structure and Magnetism of 3d-Transition Metal Pnictides*", Springer Series in materials science ISSN 0933-033X, DOI 10.1007/978-3-642-03420-6, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2009).
- [143] A. KJEKSHUS AND K. P. WALSETH. *Acta Chem. Scand.* , **23**, 2621 (1969).
- [144] T. OKITA AND Y. MAKINO. *J. Phys. Soc. Jpn.* , **25**, 120 (1968).
- [145] LANDOLT-BÖRNSTEIN III/27A. "*Magnetic Properties of Pnictides and Chalcogenides*", ed. by K. Adachi, S. Ogawa (Springer, Berlin, (1989), p. 70.
- [146] S. CHIKAZUMI. *Physics of Ferromagnetism*, (Oxford University Press Inc. , New-York, (1997).
- [147] C. GUILLAUD AND H. CREVEDUX. *C.R. Acad. Sci. Paris*, **24**, 266 (1947).
- [148] H. IDO. *J. Appl. Phys.* , **57**(part IIA), 3247 (1985).

- [149] . Suzuki and H. Ido. *J. Phys. Soc. Jpn.* , **51**, 3149 (1982).
- [150] . R.W. DeBlois and D.S. Rodbell. *Phys. Rev.* , **130**, 1347 (1963).
- [151] . N. Menyuk, J.A. Kafalas, K. Dwight, and J.B. Goodenough. *Phys. Rev.* , **177**(2), 942 (1969).
- [152] . H. Ido, S. Yasuda, M. Kido, G. Kido and T. Miyakawa. *J. de Physique C8*, **167**, (1988).
- [153] . H. Ido, S. Yasuda and G. Kido. *J. Appl. Phys.* , **69**, 4621 (1991).
- [154] . K. Bärner. *Phys. Status Solidi (A)*, **5**, 1699 (1971).
- [155] . O. Nashima, T. Suzuki, H. Ido, K. Kamishima and T. Goto. *J. Appl. Phys.* , **79**(8), 4647 (1996).
- [156] . H. Ido, T. Suzuki, and I. Iguchi. *J. Magn. Magn. Mater.* , **31-34**, 159 (1983).
- [157] . E.A. Zavadskii and B. Todris. *Sov. Phys. Solid State*, **18**, 173 (1976).
- [158] . T. Goto, M.I. Batashevich, K. Kondo, K. Terao, and H. Yamada. *J. Alloys Comp.* , **18**, 325 (2001).
- [159] . T. Goto, M.I. Batashevich, K. Kondo, K. Terao, and H. Yamada. *"Physics of Solids at High Pressure"*, ed. by C.T. Tomizuka, E.M. Emrick (Academic, New York, 1961), p. 308.
- [160] . H. Nagasaki, I. Wakabayashi, and S. Minomura. *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 2405 (1969).
- [161] . H. Nagasaki, I. Wakabayashi, and S. Minomura. *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 329 (1969).
- [162] . B.T.M. Willis and H.P. Rooksby. *Proc. Phys. Soc.* , **67**, 290 (1954).
- [163] . Y. Takahashi. *J. Phys. : Condens. Matter*, **2**, 8405 (1990).
- [164] . H. Ido, T. Harada, K. Sugiyama, and T. Sakakibara. *"High Field Magnetism"*, ed. by M. Date (North-Holland, Amsterdam, London, 1983), p.175.
- [165] . N.P. Grazhdankina, E.A. Zavadskii, and I.G. Fakidov. *Sov. Phys. Solid State*, **11**, 1879 (1970).

- [166] . H. Wada, K. Taniguchi, and Y. Tanabe. *Mater. Trans. JIM*, **43**, 73 (2002).
- [167] . F. Gronvold, S. Snildal, and E. Westrum. *J. Acta Chem. Scand.* , **24**, 285 (1970).
- [168] . S.M. Benford and G.V. Brown. *J. Appl. Phys.* , **52**, 2110 (1981).
- [169] . E. Kulatov, L. Vinokurova, K. Motizuki. "*Recent Advances in Magnetism of Transition Metal Compounds*", ed. by A. Kotani, N. Suzuki (World Scientific, Singapore, 1993), p. 26.
- [170] . K. Motizuki. *J. Magn. Magn. Mater.* , **70**, 1 (1987).
- [171] . L.M. Sandratskii, R.F. Egorov, and A.A. Berdyshev. *Phys. Stat. Sol. (B)*, **103**, 511 (1981).
- [172] . Y. Yamaguchi and H. Watanabe. *J. Magn. Magn. Mater.* , **31-34**, 619 (1983).
- [173] . R. Coehoorn, C. Haas, and R.A. de Groot. *Phys. Rev.* , **B31**, 1980 (1985).
- [174] . K.S. Liang and T. Chen. *Solid State Commun.* , **B23**, 975 (1977).
- [175] . K. Nakada. *Doctoral dissertation*.
- [176] . J.H. Schwartz, E.L. Hall, and G.P. Felcher. *J. Appl. Phys.* , **B42**, 1621 (1971).
- [177] . K. Motizuki and K. Katoh. *J. Phys. Soc. Jpn.* , **53**, 735 (1984).
- [178] . A. K. Das, C. Pampuch, A. Ney, T. Hesjedal, L. Däweritz, R. Koch, and K. H. Ploog. *Phys. Rev. Lett.* , **91**, 087203 (2003).
- [179] . K. Ploog. *Phys. E (Amsterdam)* , **24**, 101 (2004).
- [180] . J. H. Song, Y. Cui, J. J. Lee, Y. Kim, J. B. Ketterson, and S. Cho. *J. Appl. Phys.* , **95**, 7288 (2004).
- [181] . M. K. Niranjana, B. R. Sahu, and L. Kleinman. *Phys. Rev.* , **B95**, 7288 (2004).
- [182] . I. Rungger and S. Sanvito. *Phys. Rev.* , **B74**, 024429 (2006).
- [183] . S. Sanvito and N. Hill. *Phys. Rev.* , **B62**, 15553 (2000).
- [184] . F. C. Nascimento, A. O. Santos, A. Campos, S. Gama, and L. P. Cardoso. *Mater. Res.* , **9**, 111 (2006).

- [185] . G. Prathiba, B. A. Naanci, and M. Rajagopalan. *J. Magn. Magn. Mater.* , **309**, 251 (2007).
- [186] . V. A. Shanditsev, L. F. Vereshchagin, E. N. Yakovlev, N. P. Grazhdankina, and T. I. Aleava. *Sov. Phys. Solid State*, **15**, 146 (1973).
- [187] . K. Motizuki, K. Katoh, and A. Yanase. *J. Phys.* , **C19**, 495 (1986).
- [188] . J. Łazewski, P. Piekarczyk, and K. Parlinski. *Phys. Rev.* , **B83**, 054108 (2011).
- [189] . A. Continenza, S. Picozzi, W. T. Geng, and A. Freeman. *Phys. Rev.* , **B64**, 085204 (2001).
- [190] . M. Jamal, S. Javad Hashemifar, and H. Akbarzadeh. *J. Magn. Magn. Mater.* , **322**, 3841 (2010).
- [191] . C. Paduani. *Solid State Commun.* , **150**, 2294 (2010).
- [192] . Igor S. Grigoriev and Evgenii Z. Meilikhov. *Handbook of physical quantities*, CRC, Boca Raton, (1997).
- [193] . R. H. Wilson and J. S. Kasper. *Acta Crystallogrica*, **17**, 95 (1964).
- [194] . A. F. Andersen, H. Fjellvag, and B. Lebech. *J. Magn. Magn. Mater.* , **43**, 158 (1984).
- [195] . J. Mira, F. Rivadulla, J. Rivas, A. Fondado, T. Guidi, R. Caciuffo, F. Carsughi, P. G. Radaellil, and J. B. Goodenough. *Phys. Rev. Lett.* , **90**, 097203 (2003).
- [196] . T. Suzuki and H. J. Ido. *Phys. Soc. Jpn.* , **51**, 3149 (1982).
- [197] . R. W. De Blois and D. S. Rodbell. *Phys. Rev.* , **130**, 1347 (1963).
- [198] . J. B. Goodenough and J. A. Kafalas. *Phys. Rev.* , **157**, 389 (1967).
- [199] . L. J. Shi and B. G. Liu. *J. Phys. : Condens. Matter.* , **17**, 1209 (2005).
- [200] . W. Reimers, E. Hellner, W. Trautmann, and G. J. Heger. *Phys. C*, **15**, 3597 (1982).
- [201] . T. M. Qiu, T. X. Ming, and B. S. Ning. *Chin. Phys. Soc.* , **9**, 251 (2000).
- [202] . R. Coehoorn and C. Haas. *Phys. Rev.* , **B31**, 1980 (1985).

- [203] . O. Rader, A. Kimura, N. Kamakura, K. S. An, A. Kakizaki, S. Miyanishi, H. Akinaga, M. Shirai, K. Shimada, and A. Fujimori. *Phys. Rev.* , **B57**, R689 (1998).
- [204] . P. Radhakrishna and J. W. Cable. *Phys. Rev.* , **B54**, 11940 (1996).
- [205] R. BREITWIESER. "*Propriétés structurales et magnétiques de MnAs/GaAs(001) et son utilisation comme gabarit pour la croissance et la manipulation de couches ferromagnétiques*", Thèse de doctorat de l'Université de Pierre et Marie Curie - Paris VI, (2009).
- [206] . K. Senevirathne, R. Tackett, P.R. Kharel, G. Lawes, K. Somaskandan, and S. L. Brock. *ACS Nano*, **3**, 1129 (2009).
- [207] . T. Peng, Z. Yanhua, S. Keerthi, L.B. Stephanie, D. Ambesh, L. Gavin, and J.L.B. Simon. *ACS Nano*, **5**, 2970 (2011).
- [208] . R. W. G. Wyckoff. *2nd ed. Crystal Structures*, Vol. **1**, Interscience, New York, (1960).
- [209] . J. E. Pask, L. H. Yang, C. Y. Fong, W. E. Pickett, and S. Dag, S.. *Phys. Rev.* , **B67**, 224420, (2003).
- [210] . E. Sartipi, A. Hojabri, A. Bouchani, and M. H. Shakib. *Chin. J. Chem. Phys.* , **B24**, 155, (2011).
- [211] . J. E. Bernard and A. Zunger. *Phys. Rev.* , **B36**, 3199, (1987).
- [212] . L. Vegard. *Z. Phys.* , **5**, 17 (1921).
- [213] . H. Fjellvag, H.D. Hochheimer and W. Hönle. *Phys. Lett.* , **A118** (6), 293-296 (1986).
- [214] . O. Nashima, T. Suzuki, K. Kamishima, T. Goto, H. Ido. *Physica B*, **237-238**, 159-161 (1997).
- [215] . F. D. Murnaghan. *Acad. Proc. Natl. Sci. U.S.A.* , **33**, 5390 (1944).
- [216] . H. WADA, S. Matsuo, and Q. Matsuda. *Phys. Rev.* , **B79**, 092407 (2009).
- [217] . S. Gama, A. A. Coelho, A. de Campos, A. M. Carvalho, F. C. G. Gandra, P. J. von Ranke, and N. A. de Oliveira. *Phys. Rev. Lett.* , **93**, 237202 (2004).

- [218] . A. de Campos and al.. *Nature Mater.* , **5**, 802 (2006).
- [219] . D. Rocco and al.. *Appl. Phys. Lett.* , **90**, 242507 (2007).
- [220] . P. J. von Ranke, S. Gama, A. A. Coelho, A. de Campos, A. M. Carvalho, F. C. G. Gandra, and N. A. de Oliveira. *Phys. Rev.* , **B73**, 014415 (2006).
- [221] . E. J. R. Plaza and J. C. P. Campoy. *Phys. Rev.* , **B75**, 174419 (2007).