

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
BADJI MOKHTAR UNIVERSITY



جامعة باجي مختار - عنابة -

Faculté des Sciences
Département de Physique
Laboratoire d'étude et de la recherche des états condensés (LEREC)



Année 2019

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Etude de premier principe des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques des alliages ternaires $Ni_{1-x}Ti_xO$, $Ni_{1-x}Fe_xO$ et $Ni_{1-x}Nd_xO$ par la méthode FP-LAPW.

Option: Physique des matériaux: Matériaux nanostructurés pour l'électronique

Par

Kaltoum KLAA

Directeur de Thèse:

Salima LABIDI

Prof.

Université Badji Mokhtar, Annaba

Co-directeur de Thèse:

Abdelaziz AMARA

Prof.

Université Badji Mokhtar, Annaba

Devant le jury

Président:

Rabah REHAMNIA

Prof.

Université Badji Mokhtar, Annaba

Examineurs:

Mohammed AMERI

Prof.

Université Djillali Liabes-SBA

Abdelmadjid BOUHEMADOU

Prof.

Université Ferhat Abbès, Sétif

Invité:

Mohamed BOUOUDINA

Prof.

Université Bahrain, Bahrain

Remerciement

*Les travaux présentés dans ce manuscrit n'auraient pas pu être obtenus sans l'aide et le soutien de nombreuses personnes, que je tiens à saluer. Pour faire une thèse, il faut un laboratoire d'accueil. Aussi, je remercie spécialement ma directrice de thèse Madame **Salima LABIDI** Professeur à l'Université de Annaba pour m'avoir soutenu tout au long de mon doctorat et de m'avoir offert la possibilité d'effectuer une belle thèse au laboratoire LNCTS. Je voudrais également la remercier pour ses conseils, la pleine confiance, le temps et la patience qu'elle m'a accordée. Il est impossible de résumer ici toutes les raisons de mes remerciements, mais je voudrais souligner, l'excellence des conditions de travail et mon admiration pour ses qualités humaines.*

*Mes plus sincères remerciements vont également à Monsieur **Abdelaziz AMARA** professeur à l'Université de Annaba, qui en agissant à titre de co-encadreur, a fortement enrichi ma formation. Ses conseils et ses commentaires auront été fort utiles.*

*Mes chaleureux remerciements s'adressent à Monsieur **Rabah REHAMNIA** qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de la thèse.*

*Mes plus chaleureux remerciements s'adressent à Monsieur **Abdelmadjid BOUHMADOU** Professeur à l'Université de Sétif pour avoir accepté de faire partie du jury de ma thèse.*

*Je tiens également à remercier Monsieur **Mohammed AMERI** Professeur à l'Université de Sidi Bel-Abbes pour sa participation à mon jury de thèse.*

*Je suis profondément reconnaissante à Monsieur **Mohamed BOUOUDINA** Professeur à l'Université Bahrain pour le soutien particulièrement efficace dans tous les moments.*

Je souhaite remercier tous les membres de mon laboratoire pour leur soutien. Grâce à tous mes collègues et amis de longue date de département de physique, dont mes camarades docteurs ou futur docteurs qui se reconnaîtront ici. Je leur exprime ma profonde sympathie et leur souhaite beaucoup de réussite.

A mes chers parents

A mon Frère

A mes sœurs

A mes beaux frères

A toute ma grande famille

A tous les êtres chers à mon cœur

A mes amis

Résumé

Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés binaires (NiO, FeO, TiO et NdO) et des alliages ternaires $Ni_{1-x}Ti_xO$, $Ni_{1-x}Fe_xO$ et $Ni_{1-x}Nd_xO$ ($x= 0.25, 0.5$ et 0.75) ont été étudiées en utilisant la méthode de premier principe dans le potentiel total des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW) basée essentiellement sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dans ce cadre, le terme d'échange et de corrélation a été identifié par l'approximation du gradient généralisé Perdew-Burke-Ernzerhof (*GGA-PBEsol*). Nous avons d'abord optimisé l'énergie totale en fonction du volume dans les deux configurations magnétiques (i.e., ferromagnétique et antiferromagnétiques) de nos matériaux à différentes concentrations par l'approximation du gradient généralisé (*GGA-PBEsol*). D'autre part, la déviation du paramètre du réseau et celle du module de compression de chaque alliage en fonction de la composition x par rapport à la loi de Vegard et la méthode LCD sont également présentées. De plus, les propriétés électroniques (i.e., la structure de bande, la densité d'état et la densité de charge) et magnétiques (i.e., moment magnétiques total et locale, les constantes d'échange et la polarisation de spin au niveau de Fermi) ont été tout aussi traitées dans le cadre des deux approximations *GGA-PBEsol* et *mBJ-GGA* pour les trois systèmes. Ces dernières approximations en l'occurrence *GGA+U* et *mBJ+U* ont été exploitées dans le cas de l'alliage $Ni_{1-x}Nd_xO$ pour bien tenir compte des électrons de l'état f de l'élément de terre rare. Aussi, les valeurs des bandes interdites des composés binaires calculées par *GGA-mBJ* concordent bien avec celles obtenues expérimentalement. Il s'avère toutefois, que cet accord est meilleur si l'approximation *GGA-PBEsol* est utilisée.

Finalement, le modèle quasi-harmonique de Debye est mis à profit dans un souci d'analyser les propriétés thermiques en particulier la température de Debye, le coefficient de dilation thermique, la capacité thermique à volume constant et pression constante ainsi que le désordre dans les systèmes $Ni_{1-x}Ti_xO$, $Ni_{1-x}Fe_xO$ et $Ni_{1-x}Nd_xO$. La stabilité thermodynamique de ces alliages a été également étudiée via l'enthalpie de formation de nos matériaux ternaires et binaires pour chaque concentration x .

Mot clés: FP-LAPW, DFT, $Ni_{1-x}(Ti, Fe, Nd)_xO$, propriétés électroniques et propriétés magnétiques.

Abstract

In this work, the full potential augmented plane wave (FP-LAPW) method based on the density functional theory (DFT) and implemented in WIEN2K code has been applied to investigate the structural, electronic and magnetic properties of $Ni_{1-x}Ti_xO$, $Ni_{1-x}Fe_xO$ and $Ni_{1-x}Nd_xO$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1) alloys. Magnetic calculations (ferromagnetic and antiferromagnetic) were performed via the generalized gradient approximation Perdew-Burke-Ernzerhof (*GGA-PBEsol*). Based on Vegard's law and energy optimization, lattice parameter and bulk modulus were found to be in agreement with both experimental and theoretical values. In addition, electronic properties (i.e., band structure, density of state and charge density) and magnetic properties (i.e., total and partial magnetic moments, exchange constant and spin polarization in Fermi level) were studied using both *GGA-PBEsol* and *mBJ-GGA* approximations whereas *GGA+U* and *mBJ+U* were intentionally exploited to deal with f state electrons of the rare earth element in $Ni_{1-x}Nd_xO$ alloys. Furthermore, *GGA-mBJ* obtained gap values for binary compounds were in a quite good agreement with the experimental results.

Quasi-harmonic Debye model is also applied for analyzing thermal properties namely Debye temperature, thermal expansion coefficient and constant volume and pressure heat capacities. On the other side, entropies of $Ni_{1-x}Ti_xO$, $Ni_{1-x}Fe_xO$ and $Ni_{1-x}Nd_xO$ ($x=0$ and 1) were investigated. Finally, thermodynamic stability of the studied alloys is also analyzed in this work and enthalpy of formation showed that all the materials are stable at 0 K.

Keywords: FP-LAPW, DFT, $Ni_{1-x}(Ti, Fe, Nd)_xO$, electronic and magnetic properties.

ملخص

من اجل دراسة الخصائص البنيوية، الالكترونية و المغناطيسية قمنا بتطبيق نظرية الامواج المستوية المتزايدة خطيا - FP LAPW وذلك بالاعتماد على نظرية وظيفية الكثافة (DFT) للمركبات الثنائية NiO ، FeO ، TiO ، NdO و مركباتها الثلاثية $Ni_{1-x}Ti_xO$ ، $Ni_{1-x}Fe_xO$ و $Ni_{1-x}Nd_xO$.

في سياق هذه النظرية قمنا باستعمال تقريب التدرج المعمم GGA-PBEsol لاجل حساب كمون التبادل الارتباط لمركباتنا في صيغتهم المستقرة NaCl. كما قمنا بحساب ثابت الشبكة و معامل الانضغاط و مقارنتها بالنتائج التجريبية المتوفرة و اعتمدنا على قانون Vegard من اجل حساب انحراف ثابت الشبكة وطريقة (LCD) لحساب انحراف معامل الإنضغاطية. اضافة الى ذلك تمت دراسة و مقارنة هيكلية الاشرطة الالكترونية، الكثافة الكلية و الجزئية للحالات، كثافة الشحنة و العزم المغناطيسي الكلي و المحلي لكل عنصر بواسطة تقريب التدرج المعمم GGA-PBEsol و التقريب الجديد mBJ-GGA. علاوة على ذلك، تم حساب طاقة الفجوة و ثوابت التبادل الناتجة من طرف عنصر المعدن المتحول. النتائج المتحصل عليها تتفق مع البيانات التجريبية و النظرية المتوفرة.

من جهة اخرى الخصائص الترموديناميكية (السعات الحرارية، التمدد الحراري و درجة حرارة Debye) للمواد المدروسة قد درست ايضا باستعمال نموذج Debye تحت تاثير كل من درجة الحرارة و الضغط

كلمات المفاتيح: FP-LAPW، DFT، $Ni_{1-x}(Ti, Fe, Nd)_xO$ ، الخواص الإلكترونية، الخواص المغناطيسية.

SOMMAIRE

<i>Introduction Générale</i>	01
------------------------------------	----

Chapitre I : Notions Théorie

Introduction	07
I.1 Equation de Schrödinger	07
I.2 Approximation Born-Oppenheimer	08
I.3 Approximation de Hartree-Fock	08
I.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité	10
I.4.1 Théorie de Hohenberg et Kohn	10
I.4.2 Equation de Kohn et Sham	12
I.4.3 Résolution numérique des équations Kohn et Sham	14
I.5 Fonction d'échange- corrélation	16
I.5.1 Approximation de la densité locale (LDA)	16
I.5.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)	17
I.5.3 Approximation EV-GGA	18
I.5.4 Potentiel mBJ	18
I.5.5 Approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin	19
I.6 Bilan	20
I.7 Méthodes des ondes planes augmentées (APW)	21
I.8 Méthodes des ondes planes augmentées et linéarisés (LAPW)	23
I.9 Méthode FP-LAPW+LO	25
I.10 WIEN2K	25
Références	29

Chapitre II : Propriétés Structurales de monoxyde de nickel substitué par des métaux de transitions et de terre rare

II.1 Introduction	30
II.2 Détail de calcul.....	31
II.2.1 paramètres de calcul.....	31
II.2.2 Procédure de calcul.....	32
II.2.3 Structure cristalline	33
II.3 Résultats et discussion	34
II.3.1 Etude de stabilisation des phases	34
II.3.1.1 Stabilisation de phase de $Ni_{1-x}M_xO$ ($M= Ti, Fe$).....	34
II.3.1.2 Stabilité de phase de $Ni_{1-x}Nd_xO$	37
II.3.2 Etude des paramètres cristallographiques.....	41
II.3.2.1 Propriétés structurales de $Ni_{1-x}M_xO$ ($M= Ti, Fe$).....	42
II.3.2.2 Propriétés structurales de $Ni_{1-x}Nd_xO$	46
Conclusion	50
Références.....	51

Chapitre III : Propriétés thermodynamiques des composés binaires et des alliages ternaires

Introduction	53
III.I Modèle quasi harmonique de Debye	53
III.2 Résultats et discussion.....	55
III.2.1 Enthalpie de formation $\Delta H_{f,0}$	55
III.2.2 Effet de la température et de la pression sur les propriétés structurales.....	57
III.2.3 Effet de la température et de la pression sur les grandeurs thermodynamiques.....	60
III.2.3.1 Capacité thermiques et la température de Debye.....	62
III.2.3.2 Coefficient de dilatation thermique et l'entropie.....	62

Conclusion.....	66
Références.....	67
 Chapitre IV : Propriétés électroniques et magnétiques de monoxyde de nickel substitué par Ti, Fe et Nd	
Généralité.....	68
IV.1 Détaille de calculs	70
IV.2 Résultats et discussion	71
IV.2.1 Propriétés électroniques et magnétiques de composés binaires.....	71
IV.2.1.1 Structure de bande	71
IV.2.1.2 Densité d'état électronique et moment magnétique	73
IV.2.1.3 Densité de charge électronique	76
IV.2.2 Propriétés électroniques et magnétiques de $Ni_{1-x}(Ti, Fe)_xO$	82
IV.2.2.1 Structure de bande	82
IV.2.2.3 Densité d'état	86
IV.2.2.4 Densité de charge	90
IV.2.2.5 Propriétés magnétiques	92
IV.2.3 Propriétés électroniques et magnétiques de $Ni_{1-x}Nd_xO$	96
IV.2.3.1 Structure de bande	96
IV.2.3.2 Densité d'état électronique	96
IV.2.3.4 Densité de charge électronique	100
IV.2.3.5 Propriété magnétique	100
Conclusion	103
Références.....	104
Conclusion générale.....	105

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité	15
Figure I.2	Présentation des principales implémentations possibles de la théorie de fonctionnelle de la densité DFT	20
Figure I.3	Répartition des cellules atomiques unitaires en sphères muffin-tin (S) se rayon R_{mt} et en une région interstitielle (I) adoptée dans la méthode APW	22
Figure I.4	Procédure de calcul sous le code WIEN2K	28
Figure II.1	(a) structure cristalline de NiO, (b) la première zone du Brillouin de cube à face centré	32
Figure II.2	structure cristalline du $Ni_{1-x}(Ti, Fe, Nd)_xO$ à : (a) $x=0.25$, (b) 0.5 et (c) 0.75	35
Figure II.3	Variation de l'énergie totale en fonction de volume dans les phases magnétiques: de composés binaires NiO , TiO et FeO	36
Figure II.4	Variation d'énergie en fonction de volume dans la phase ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique pour (AFM) $Ni_{1-x}Ti_xO$	37
Figure II.5	Variation d'énergie en fonction de volume pour le $Ni_{1-x}Fe_xO$ dans les deux états magnétique antiferromagnétique (AFM) et ferromagnétique (FM)	39
Figure II.6	Variation de l'énergie totale en fonction de volume avec la polarisation de spin (FM, AFM) et sans polarisation de spin : (a) composé NdO et (b) $Ni_{0.75}Nd_{0.25}O$	40
Figure II.7	Variation de l'énergie totale en fonction de volume dans les états antiferromagnétique (AFM) et ferromagnétique (FM) pour : (c) $Ni_{0.5}Nd_{0.5}O$ et (d) $Ni_{0.25}Nd_{0.75}O$	41
Figure II.8	Variation de paramètre de réseau par rapport à la concentration des impuretés Ti et Fe : (ligne continue) les résultats obtenus par GGA-PBEsol ; (ligne pointillé) les valeurs obtenus par la loi de Vegard	45
Figure II.9	Variation module de compression par rapport à la concentration des impuretés Ti et Fe : (ligne continue) les résultats obtenus par GGA-PBEsol, (ligne pointillé) les valeurs obtenus par LCD	46
Figure II.10	Variation de paramètre de réseau par rapport à la concentration de Nd atomes: (ligne continue) les résultats obtenus par GGA-PBEsol ; (ligne pointillé) les valeurs obtenus par la loi de Vegard	50
Figure II.11	Variation module de compression par rapport à la concentration de Néodyme (NdO) atomes: (ligne continue) les résultats obtenus par GGA-PBEsol, (ligne pointillé) les valeurs obtenus par LCD	50

Figure III.1	Variation du paramètre de réseau en fonction de la température à différentes valeurs de pression pour nos matériaux binaires et ternaires	59
Figure III.2	Variation de module de compression en fonction de la température et de la pression pour nos matériaux binaires et ternaires	60
Figure III.3	Effet de la température et de la pression sur la capacité thermique	62
Figure III.4	Effet de la température et de la pression sur la température de Debye	64
Figure III.5	Effet de la température et de la pression sur le coefficient de dilatation thermique	65
Figure III.6	Effet de la température et de la pression sur l'entropie de système	66
Figure IV.1	Environnement octaédrique d'oxyde de métaux de transition	71
Figure IV.2	Distribution angulaire d'orbitale d dans les métaux de transition	71
Figure IV.3	Structure de bandes électronique pour NiO calculées par GGA-PBEsol et par mBJ-GGA	73
Figure IV.4	Structures de bandes pour TiO calculées par GGA-PBEsol et par GGA-mBJ	73
Figure IV.5	Structures de bandes électroniques pour FeO obtenues par GGA-PBEsol obtenue par mBJ-GGA	75
Figure IV.6	Structures de bandes de NdO calculées par GGA-mBJ et par GGA-mBJ+U	76
Figure IV.7	Densité d'état (DOS) total et partielle obtenues par la GGA-PBEsol et par mBJ-GGA pour NiO	79
Figure IV.8	Densité d'état (DOS) totale et partielle pour TiO obtenues par GGA-PBEsol et par GGA-mBJ	79
Figure IV.9	Densité d'état (DOS) totale et partielle pour FeO obtenues par GGA-PBEsol et par mBJ-GGA	80
Figure IV.10	Densité d'état (DOS) totale et partielle pour NdO obtenues par GGA+U et par GGA-mBJ+U	80
Figure IV.11	Densité de charge électronique obtenue par GGA-PBEsol : (a) pour NiO et (b) pour TiO	81
Figure IV.12	Densité de charge électronique pour FeO et NdO	82
Figure IV.13	Structure de bandes calculées par la GGA-PBEsol pour $Ni_{1-x}Ti_xO$ dans les deux directions spin majoritaire et spin minoritaire	84
Figure IV.14	Structure de bandes calculées par la GGA-mBJ pour $Ni_{1-x}Ti_xO$ dans les deux directions spin majoritaire et spin minoritaire	84
Figure IV.15	Structure de band calculé par la GGA-PBEsol pour $Ni_{1-x}Fe_xO$ à différentes concentration x dans les spins majoritaires et spins minoritaires	85

Figure IV.16	Structure de bandes calculées par la GGA-mBJ pour $Ni_{1-x}Fe_xO$ à différentes concentration x dans les deux directions spin majoritaire et spin minoritaire	85
Figure IV.17	Densité d'état (DOS) totale et partielle de $Ni_{1-x}Ti_xO$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) calculé par la GGA-PBEsol	89
Figure IV.18	Densité d'état (DOS) totale et partielle de $Ni_{1-x}Ti_xO$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) calculé par la GGA-mBJ	89
Figure IV.19	Densité d'état (DOS) totale et partielle de $Ni_{1-x}Fe_xO$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) calculé par la GGA-PBEsol	90
Figure IV.20	Densité d'état (DOS) totale et partielle de $Ni_{1-x}Fe_xO$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) calculé par la GGA-mBJ	90
Figure IV.21	Densité de charge électronique pour : (a) $Ni_{0.5}Ti_{0.5}O$ et (b) $Ni_{0.5}Fe_{0.5}O$	92
Figure IV.22	Variation de moment magnétique locale et totale en fonction de la concentration des atomes substitués	95
Figure IV.23	Structures de bandes obtenues par la GGA+ U	99
Figure IV.24	Structures de bandes obtenues par la GGA-mBJ+ U	99
Figure IV.25	Densité d'état de $Ni_{1-x}Nd_xO$ obtenu par GGA+ U	100
Figure IV.26	Densité d'état de $Ni_{1-x}Nd_xO$ obtenu par GGA-mBJ+ U	100
Figure IV.27	Densité de charge obtenue par GGA+ U pour $Ni_{0.5}Nd_{0.5}O$	103
Figure IV.28	Variation de moment magnétique totale et locale en fonction de concentration de Nd atome	103

Liste des Tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau II.1	paramètre de convergence utilisé dans nos calculs	33
Tableau II.2	positions des atomes dans $Ni_{1-x}(Ti, Fe, Nd)_xO$ à $x=0.25, 0.5$ et 0.75	34
Tableau II.3	Paramètre de maille et le module de compression pour $Ni_{1-x}(Ti, Fe)_xO$ dans les deux configurations magnétique : FM et AFM	43
Tableau II.4	Paramètre de réseau et le module de compression pour $Ni_{1-x}Nd_xO$ dans les deux configurations magnétique : FM et AFM	49
Tableau III.1	L'enthalpie de formation calculée par GGA-PBEsol des composés binaires et alliages ternaires	57
Tableau IV.1	Valeurs de gaps calculées par la GGA-PBEsol et GGA-mBJ pour $Ni_{1-x}Ti_xO$ et $Ni_{1-x}Fe_xO$ à différentes concentration x dans les deux directions spin haut et bas	86
Tableau IV.2	Calcul de moment magnétique et polarisation de spin au niveau de Fermi pour $Ni_{1-x}Ti_xO$ et $Ni_{1-x}Fe_xO$	96
Tableau IV.3	Calcul de moment magnétique et polarisation de spin au niveau de Fermi pour $Ni_{1-x}Nd_xO$	104

Introduction générale

Aujourd'hui, le domaine de l'industrie dans tous les secteurs repose essentiellement sur le sens de la réduction des coûts, de l'amélioration des performances et de la productivité. La technologie de stockage de toutes les informations reçues par d'autres personnes durant toute la vie pour pouvoir les récupérer facilement au besoin, devient un projet industriel principal et très intéressant dans les entreprises de stockage des informations (Sony, Toshiba, Apple, Samsung, IBM, Infineon, Nec, ST Microelectronics et NXP). En 1988, l'équipe d'A. Fert a découvert la première manifestation d'un effet caractéristique de spintronique qui a été la magnétorésistance géante (Giant Magneto- Resistance, ou GMR) [1]. La magnétorésistance géante (GMR) est un outil de choix pour bien détecter des champs magnétiques de très faible amplitude où l'application principale de cette dernière développée dans les années 90, concerne les têtes de lecture pour disque durs d'ordinateurs. D'autre part, le caractère d'impédance de semi conducteurs usuels permet d'envisager et d'utiliser ces structures comme cellules de stockage dans des mémoires non volatiles à accès aléatoire appelées MRAM (Magnetic Random Access Memory) où l'information n'est plus stockée sous la forme d'une charge dans une capacité, comme c'est le cas des mémoires semi conducteurs de type DRAM ou Flash, mais sous la forme d'une direction d'aimantation dans la jonction tunnel magnétique. De plus, en 2006, la société Freescale a été la première entreprise au monde à commercialiser des puces MRAM avec des modèles de 4 mégabits (512 Kio) pour un prix de 25 dollars car cette mémoire sera probablement peu à peu utilisée dans les appareils mobiles comme les téléphones cellulaires ou les assistants personnels pour stocker le code d'instruction, et en novembre 2013, 20 compagnies américaines et japonaises ont annoncé une alliance pour accélérer le développement de la technologie MRAM avec l'objectif d'une commercialisation de masse du produit en 2018.

Actuellement, le spintronique est en train de rechercher des nouveaux matériaux permettant de répondre à un certain nombre de défis technologiques et que cette application met une condition de la réalisation de nouveaux dispositifs. Ce pendant, il y a quatre familles de matériaux magnétiques sont utilisées pour l'élaboration d'hétérostructures hybrides: les semi conducteurs magnétiques dilués (Zn,Fe)O [2], les Heusler ferromagnétiques (NiCuMnIn) [3], les demi-métaux antiferromagnétiques ($Zn_{1-2x}Cr_xFe_xS$) [4] et les demi métaux ferromagnétiques (Sr,V)O [5].

Au cours de ce texte, les oxydes magnétiques ont suscité beaucoup de travaux depuis plusieurs décennies et connaissent de très nombreuses applications en particulier pour l'enregistrement magnétique où la présence d'atomes magnétiques a conduit à la création des

propriétés magnétiques nouvelles et application potentiel en électronique de spin (spintronique). Parallèlement, aux progrès de l'électronique de spin dans les semi conducteurs usuels, s'est donc engagée la recherche d'un matériau ferromagnétique à température de Curie bien supérieure à 300K et il a la polarisation de spin élevée [6]. Dix ans plus tard, les semi conducteurs substitués de façon aléatoire par des éléments magnétiques tel que les métaux de transition (Mn, Fe, Ni.....) [4, 7] ou les terres rares (Gd, Nd, Eu....) [8] sont des nouvelles familles de matériaux appliqués dans l'électronique de spin et l'optique, comme elles ont des larges gaps énergétiques, température de Curie élevée et généralement donnent une polarisation de spin très élevés presque ou égale de 100% au niveau de Fermi.

En effet, Janisch *et al* [9] découvre que le TiO_2 et le ZnO dopés aux éléments magnétiques (Mn, Co, Ni et V) seraient ferromagnétiques au-delà de la température ambiante si on parvenait à en faire des semi conducteurs de type n [9], qui assure que leurs températures de Curie sont très élevées que la température ambiante. Cette prédiction théorique a donné lieu à des intenses de recherches expérimentales sur le ZnO dopé par des éléments de transitions mais aussi par extension sur de nombreux autres oxydes dopés magnétiquement. Les oxydes magnétiques dilués (DMO) contiennent maintenant un champ de recherche à part entière. En ajout, Dietl *et al* [10] a été constaté que la température de Curie de DMS de type p peut être supérieur à celui de DMS de type n.

En outre, les matériaux demi-métaux, qui montrent un caractère de conducteur seulement dans une direction de spin électronique soit : haute (up) ou basse (down) et d'un autre caractère de semi conducteur dans l'autre direction de spin. Ils sont des nouveaux matériaux en train de la recherche. Ces matériaux ont été très importants pour l'électronique de spin dû à leurs applications dans l'injection de spin. Beaucoup de matériaux demi-métaux ont été proposés théoriquement [7, 11] et quelque demi métaux ont été étudiés expérimentalement [2, 9, 10], la moitié de ce type de matériaux sont des matériaux ferromagnétiques qui ont des hautes températures de Curie ce pendant que ce caractère donne à eux une exilente priorité pour appliquer dans le spintronique. Pour un point de vue pratique, les demi-métaux qui possèdent un moment magnétique total égal à zéro avec une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi sont principalement des matériaux antiferromagnétiques [4, 12]. Ce type de matériaux a plusieurs applications : il peut être utilisé dans l'investigation de microscopes à effet tunnel polarisé sans perturber le caractère spin des échantillons et il joue un rôle plus important dans le spintronique.

En 1995, Leuken et Groot [12] ont proposé la première fois la possibilité d'existence de demi-métal antiferromagnétique. Ils ont déclaré que le composé $V_7MnFe_8Sb_7$ pourrait être un demi-métal antiferromagnétique. En 1996, Pecket [13] a trouvé que la plus part des composés double pérovskite peuvent être des demi-métaux antiferromagnétiques. En revanche, Akai et Agura [4] ont expliqué la nature de demi-métal semi conducteur antiferromagnétique d'origine où ce type de matériau se compose par un semi conducteur dopé par un ion pair d'élément de transition $3d$. Ils ont constaté que le caractère demi-métal dans un couplage antiferromagnétique dû à deux types d'ions de métaux de transition : un d'état d moins que de demi remplie et l'autre plus que demi-remplie. Ces demi-métaux antiferromagnétiques sont proposés pour être plus avantageux que les demi-métaux ferromagnétiques à cause de beaucoup de raisons :

- Ils ont des températures de transition magnétique très élevées
- Ils sont faciles de l'injection de spin dû à l'anisotropie magnétique
- Ils sont insensibles de champ extérieur et, donc non volatile comme la mémoire magnétique.

Par ailleurs, le monoxyde de Nickel (NiO) globalement connu comme un isolant ($E_g=3.8 eV$) antiferromagnétique [14] Mott-Hubbard sous la température de Néel ($T_N=523K$) qui a attiré l'attention ces années pour leur application dans la céramique [15], électrodes de condensateur et photovoltaïque quotidienne [16]. Il pourrait être se convertir à un semi conducteur de type p par l'introduction de lacune Ni^{+2} ou par le dopage d'autre cation [17, 18]. A la suite de travaux de Dielt et al. Beaucoup d'équipes ont étudié le NiO dopé par des éléments de transitions expérimentalement. La première découverte importante dans ces domaines, datée de 2005 avec l'étude de ferromagnétisme et le transport électrique de NiO dopé par le Fe à température ambiante où ce dernier montre que la température de Curie de ce DMS est élevée plus que la température ambiante [19]. En 2009, le caractère ferromagnétique à température ambiante est aussi remarqué dans le NiO dopé par Fe [20].

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est un formalisme alternative de la première quantification utilisant les fonctions d'ondes. Elle est particulièrement intéressante pour le traitement des problèmes à N corps en matière condensée. Elle permet de simplifier ces derniers et de générer des procédures de résolution numérique puissante. Ses applications sont innombrables comme par exemple : structure de bande en physique du solide, propriétés magnétiques de certains alliages, énergies de liaison moléculaire en chimie. Parallèlement, les méthodes ab-initio [21] ont été très appliquées ces dernières années. La plupart de ces méthodes de calcul nous permet de prédire et d'étudier des nouveaux matériaux. Parmi ces

méthodes ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW) où cette méthode, la plus connue, est applicable pour calculer certaines propriétés des composés et alliages tel que (l'énergie totale, la structure de bande, le moment magnétique...). Son avantage traite un grand nombre des atomes.

L'objet de cette thèse est l'étude de premier principe des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques des alliages ternaires $\text{Ni}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$, $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ et $\text{Ni}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}$ par la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW).

La thèse est exposée comme suit :

- Le premier chapitre est particularisé au formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons d'abord donné les notions de bases et tous les approximations possibles utilisées dans cette théorie, en suite la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW) et le code WIEN2K sont aussi illustrés dans ce chapitre.
- Dans le second chapitre, nous avons donné une généralité sur la structure de NiO. Comme nous avons interprété nos résultats obtenus concernant les propriétés structurales telles que la stabilisation de phase magnétique ainsi que les valeurs des paramètres cristallographiques (paramètre de réseau et module de compression) de $\text{Ni}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$, $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ et $\text{Ni}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}$ et leurs variations avec la concentration des atomes substitués.
- Le troisième chapitre est destiné sur l'étude de propriétés thermodynamiques de nos alliages et de composés binaire.
- Finalement, le dernier chapitre est consacré pour l'étude des propriétés électroniques (le schéma de la structure de bande, la densité d'état et la densité de charge) et les propriétés magnétiques telles que le moment magnétique, les coefficients des interactions d'échanges, température de transition de phase magnétique et la polarisation de spin au niveau de Fermi. Nous avons terminé notre travail par une conclusion générale qui ouvre des perspectives intéressant pour nos alliages.

Références

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, N. V. Dau and F. Petroff, *J. Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 2472- 2475.
- [2] W. Zhang, J. Zhao, Z. Liu and Zh. Liu, *Appl. Surf. Sci.* 284 (2013) 49- 52.
- [3] Y. Ma, H. Hao, Y. Xin, H. Luo, H. Liu, F. Meng and E. Liu, *Intermetallics*. 86 (2017) 121- 125.
- [4] H. Akai and M. Agura, *Phy. Rev. Lett.* 97 (2006) 026401- 026404.
- [5] M. Berberi, B. Doumi, A. Mokaddem, Y. Mogulkoc, A. Sayede and A. Tadjer, *J. Comput. Electron.* 16 (2017) 542- 547.
- [6] S. Das Sarma, *American Scientist*. 89 (2001) 516- 523.
- [7] S. A. Touat, F. Litimein, A. Tadjer and B. Bouhafs, *Physica B*. 405 (2010) 625- 631.
- [8] H. Shi, P. Zhang, S. Shen and J. B. Xia, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 023910- 023915.
- [9] R. Janisch, P. Gopal and N. A. Spaldin, *J. Phys. Cond. Matt.* 17 (2005) 657- 689.
- [10] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert and D. Ferrand, *Science*. 287(2000)1019- 1022.
- [11] B. Ulhaq, R. Ahmed, A. Shaari, N. Ali, Y. Al-Douri and A. H. Reshak, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 43 (2016) 123- 128.
- [12] H. V. Leuken and R. A. de Groot, *Phy. Rev. Lett.* 74 (1995) 1171.
- [13] W. E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3185- 3188.
- [14] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
- [15] T. Bredow and A. R. Gerson, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 5194- 5201.
- [16] A. Kurokawa, N. Sakai, L. Zhu, H. Takeuchi, S. Yano, T. Yanoh, K. Onuma, T. Kondo, K. Miike, T. Miyasaka and Y. Ichiyanagi, *J. Korean. Phys. Soc.* 63 (2013) 617- 618.
- [17] H. Sato, T. Minami, S. Takata and T. Yamada, *Thin Solid Films*. 236 (1993) 27- 31.
- [18] Z. Zhang, Y. Zhao and M. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 033101- 033103.
- [19] J. Wang, J. Cai, Y. H. Lin and C. W. Nan, *Phys. Rev. Lett.* 8 (2005) 202501- 202503.
- [20] P. Malik, C. Rath, R. Biswath and N. C. Michra, *Indian J. Phys.* 83 (2009)517- 523.
- [21] A. Lichqnto, M. Gelize, C. Larrieu and C. Pisani, *J. Phys. Chem. Solids*. 52 (1991)1155- 1164.

Chapitre I :
Notions Théoriques

Introduction

Les propriétés physiques d'un système solide sont représentées par l'image d'électrons légers en mouvement autour du noyau lourd et dépendent du comportement de sa structure électrique. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique où cette dernière donne une idée principale de ces études. Une description complète d'un système quantique à N électrons requiert le calcul de la fonction d'onde correspondante: $\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$. En principe, celle-ci peut être obtenue à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps ; 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'une équation de Schrödinger avec des équations différentielles simultanées. En général, la résolution de l'équation de Schrödinger est d'une difficulté extrême. En 1929 [1] Dirac a déclaré que « tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation les plus précises possible », donc le recours à des approximations s'impose. Cependant, plusieurs théorèmes traitent ces systèmes. Par conséquent, l'approximation de Born-Oppenheimer considère le noyau comme une charge ponctuelle à des positions fixes donc, le mouvement de noyau est simplement négligeable. Cette approximation est assez bonne, car les électrons se déplacent rapidement et plus légers que le noyau. A partir de cette hypothèse, nous pouvons alors concentrer l'étude sur les électrons, sachant que ces derniers interagissent avec le noyau. Cette interaction peut être traitée, comme ils peuvent également interagir les uns avec les autres et cette interaction est impossible de la calculer. Alors, il faut utiliser d'autres approximations. La recherche pour l'estimation de l'interaction électron-électron dans le système solide date principalement des années 1960 où les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham ont apporté une révolution dans la description de la structure électronique d'un système solide. L'évolution de ces idées est connu sous le nom de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'objectif principale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est celui de mettre la densité électronique comme une variable clé pour calculer l'énergie totale d'un système solide.

Dans ce chapitre, nous allons présenter d'abord les notions théoriques sur le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité, la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW) et le code de calcul (WIEN2K) que nous avons utilisé.

I-1 Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger permet de rendre compte du comportement des systèmes constitués de particules élémentaires (électrons légers de charge négative et noyaux lourds de charge positive). Le problème général est celui d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (noyaux + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger indépendante du temps [2,3] :

$$H\psi = E\psi \quad \text{I.1}$$

Où E est l'énergie totale et H désigne l'opérateur Hamiltonien du système qui est défini par:

$$H = -\sum_{\alpha=1}^N \left\{ \frac{\eta^2}{2M_\alpha} \nabla_i^2 \right\} - \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\eta^2}{2m} \nabla_i^2 \right\} + \sum_{\alpha,\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha,i} \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha i}} + \sum_{i,j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{I.2}$$

$$H = T_i + T_\alpha + V_{\alpha\beta} + V_{ij} + V_{\alpha i} \quad \text{I.3}$$

D'autre part, l'énergie cinétique de noyau, l'énergie cinétique des électrons et l'énergie potentielle d'attraction noyau-noyau sont présentées respectivement comme suite :

$$\left. \begin{aligned} T_\alpha &= -\sum_{\alpha=1}^N \left\{ \frac{\eta^2}{2M_\alpha} \nabla_i^2 \right\} \\ T_i &= -\sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\eta^2}{2m} \nabla_i^2 \right\} \\ V_{\alpha,\beta} &= -\sum_{\alpha,\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha,\beta}} \end{aligned} \right\} \quad \text{I.4}$$

L'énergie potentielle d'attraction noyau-électrons et l'énergie potentielle d'attraction électron-électron sont identifiées par :

$$\left. \begin{aligned} V_{\alpha,i} &= -\sum_{\alpha,i} \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha i}} \\ V_{ij} &= -\sum_{i,j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} \end{aligned} \right\} \quad \text{I.5}$$

Où m est La masse de l'électron, r_{ij} est la distance entre l'électron i et l'électron j et M_{ij} représente la masse du noyau.

$r_{\alpha i}$: est la distance entre le noyau α et l'électron i .

$r_{\alpha\beta}$: est la distance entre les centres des noyaux α et β

Z_α, Z_β : sont les nombres atomiques des noyaux α et β

Par ailleurs, il faut signaler que lorsque le degré de la complexité est élevé, il est impossible de résoudre l'équation (I.1) sans appliquer quelques approximations.

I.2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [4] se base sur le fait de la masse du noyau qui est plus grande que celle de l'électron. Aussi, nous pouvons découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux et que leur mouvement est beaucoup plus rapide [5]. Donc, nous pouvons éliminer le terme T_α , et nous considérons que $T_{\alpha\beta}$ est une constante, ce qui permet d'écrire:

$$H = T_i + V_j + V_{\alpha i} \tag{I.6}$$

Alors

$$H = -\sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right\} - \sum_{\alpha,i} \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha i}} + \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}} \tag{I.7}$$

L'énergie totale est la somme :

$$E_{tot} = E_{noyau} + E_{\text{élect}} \tag{I.8}$$

L'équation (I.7) représente le problème de N corps. La résolution disciplinaire ne peut pas se faire analytiquement sauf pour les cas simples comme celui de l'atome de l'hydrogène. Dans le cas général, il faut recourir à une autre approximation dite approximation de Hartree- Fock.

I.3 Approximation de Hartree-Fock

Pour résoudre le problème des interactions électron- électron, nous sommes obligés de faire des approximations. En 1928, Hartree [6] fut le premier à proposer une approximation qui insiste sur le fait que chaque électron se déplace de façon indépendante dans un champ moyen crée par les autres électrons et le noyau. Donc, cette approximation permet de remplacer le

potentiel qui dépend des coordonnées de deux électrons par une expression qui explique l'interaction électronique et qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé.

Ainsi, l'Hamiltonien peut être écrit comme une somme d'Hamiltoniens décrivant chacun le comportement d'un seul électron :

$$H = \sum_i H_i \quad \text{I.9}$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \quad \text{I.10}$$

Tel que :

$$V_N(\vec{r}) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{\left| \vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha} \right|} \quad \text{I.11}$$

Où $V_N(\vec{r})$ est le potentiel d'interaction d'un électron avec tous les noyaux.

$$V_H(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{\left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right|} \quad \text{I.12}$$

$V_H(\vec{r})$ étant Le potentiel de Hartree.

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \quad \text{I.13}$$

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger, nous trouvons :

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

Donc, cette approximation ramène le problème à N corps en interaction à celui d'un problème d'électrons indépendants. La fonction d'onde à N électrons $\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$ est séparable en un produit de fonctions d'ondes à un seul électron $\psi_i(r_i)$:

$$\psi\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N\right) = \psi\left(\vec{r}_1\right) \cdot \psi\left(\vec{r}_2\right) \cdot \psi\left(\vec{r}_3\right) \cdot \dots \cdot \psi\left(\vec{r}_N\right) \quad \text{I.15}$$

D'autre part, nous supposons que la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater qui est constitué de n fonctions d'onde mono-électroniques ψ_i pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli.

$$\psi\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\right) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \cdot & \cdot & \psi_N(r_1) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \psi_1(r_N) & \cdot & \cdot & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad \text{I.16}$$

I.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) est la théorie qui a permis le grand développement que l'on connaît du calcul ab initio. Le concept fondamental de la fonctionnelle de la densité est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. Historiquement, les premières idées dans ce sens furent introduites dans les travaux de Thomas [7] et Fermi [8] en 1927. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée sur la base d'une densité électronique homogène. Le but des méthodes DFT est de trouver une fonctionnelle (c'est-à-dire une fonction dépendante d'une autre fonction) permettant de connecter la densité et l'énergie. L'utilisation de la densité électronique, comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système, existe depuis les premières approches de la structure électronique de la matière, mais n'a obtenu de confirmation qu'après la démonstration des deux théorèmes dits de Hohenberg et Kohn [9].

I.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Deux théorèmes développés par Pierre Hohenberg et Walter Kohn [9] sont la fondamentale de la DFT. Ils ont remplacé la théorie de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie

d'un système à plusieurs corps. Les deux théorèmes de Hohenberg et Walter Kohn sont applicables pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Nous présentons dans ce qui suit leurs énoncés et nous essayons de les expliquer brièvement:

Théorème 01 :

L'énergie totale de l'état fondamental d'un système d'électrons interagissant et en présence du potentiel externe V_{ext} où ce dernier est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$ peut être écrite sous la forme :

$$E[\rho(r)] = F[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad \text{I.17}$$

Le terme $\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$ représente l'interaction noyaux-électrons et $F[\rho]$ est une fonctionnelle universelle de (ρ) qui contient les contributions à l'énergie notamment, cinétiques et coulombiennes. En tenant compte de l'approximation de Hartree. Nous pouvons décomposer $F[\rho]$ sous la forme :

$$F[\rho] = T[\rho] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}(\rho) \quad \text{I.18}$$

Où T est l'énergie cinétique et le deuxième terme représente l'énergie électrostatique de répulsion des électrons $E_{ee}(\rho)$ (énergie de Hartree).

Le terme d'énergie $E_{xc}(\rho)$ (énergie d'échange et de corrélation) contient tous les effets multiélectroniques.

L'énergie totale devient ainsi :

$$E[\rho] = T[\rho] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r)d(r) \quad \text{I.19}$$

Théorème 02:

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad \text{I.20}$$

Hohenberg et Kohn [9] ont découvert que la vraie densité de l'état fondamental est la densité qui minimise $E(\rho)$ et que toutes les autres propriétés sont fonctionnelles de la densité de l'état fondamental.

Le premier théorème constitue juste une déclaration de l'existence de la fonctionnelle E , sans donner aucune information concernant sa forme. Si cette fonctionnelle est connue (calculable), alors la densité électronique des états fondamentaux peut être obtenue en utilisant le second théorème. Nous sommes toujours loin d'une méthode pratique parce que l'évaluation exacte de $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ nous oblige à résoudre l'équation de Schrödinger à plusieurs corps. La question qui se pose est : comment déterminer la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ d'une manière plus simple?

I.4.2 Equations de Kohn-Sham

L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction étant inconnu, en 1965 Kohn et Sham [10] ont proposé un ansatz qui consiste à remplacer un système d'électrons en interaction impossible de résoudre analytiquement par un système d'électrons indépendant. Pour cela, ils ont formulé la fonctionnelle énergie totale (I.17) par l'expression suivante :

$$E_s[\rho] = T_s[\rho] + V_s \tag{I.21}$$

Où $T_s[\rho]$ est l'énergie d'électrons indépendants (sans interaction) et $V_s[\rho]$ le potentiel dans lequel les électrons se déplacent. La densité électronique $\rho_s[r]$ est strictement égale à celle apparaissant dans la fonctionnelle définie par Hohenberg et Kohn et le potentiel externe $V_s[\rho]$ est définie comme suit :

$$V_s = V + U + (T - T_s) \tag{I.22}$$

Où V est le potentiel externe ressenti par les électrons, U est le potentiel d'interaction électron-électron et $(T - T_s)$ est la correction à l'énergie cinétique suite au processus de Kohn et Sham. L'intérêt de la formulation introduite par Kohn et Sham est que nous pouvons maintenant définir un Hamiltonien monoélectronique et écrire les équations de Kohn-Sham monoélectronique qui contrairement à l'équation de Schrödinger (1.1), peuvent être résolues analytiquement :

Jusqu'à ici la DFT est une base exacte pour résoudre les équations de Kohn et Sham. Malheureusement, le terme $E_{xc} \left[\rho \left(\vec{r} \right) \right]$ n'est pas connu de manière explicite, et la résolution de ces équations a besoin d'une formule pour le calcul de l'énergie et nécessite que soit effectuée une approximation sur le potentiel d'échange et de corrélation.

I.4.3 Résolution numérique des équations de Kohn et Sham

Pour simplifier les calculs et résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour représenter la densité $\rho(r)$, le potentiel $V(r)$ et les orbitales de Kohn-Sham ψ_i . Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham à cette étape :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \tag{I.27}$$

H et S sont respectivement la matrice Hamiltonienne et la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation (I.27) en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \tag{I.28}$$

i représente la $i^{ème}$ itération et α un paramètre de mixage. La procédure est poursuivie jusqu'à ce que la convergence est atteinte.

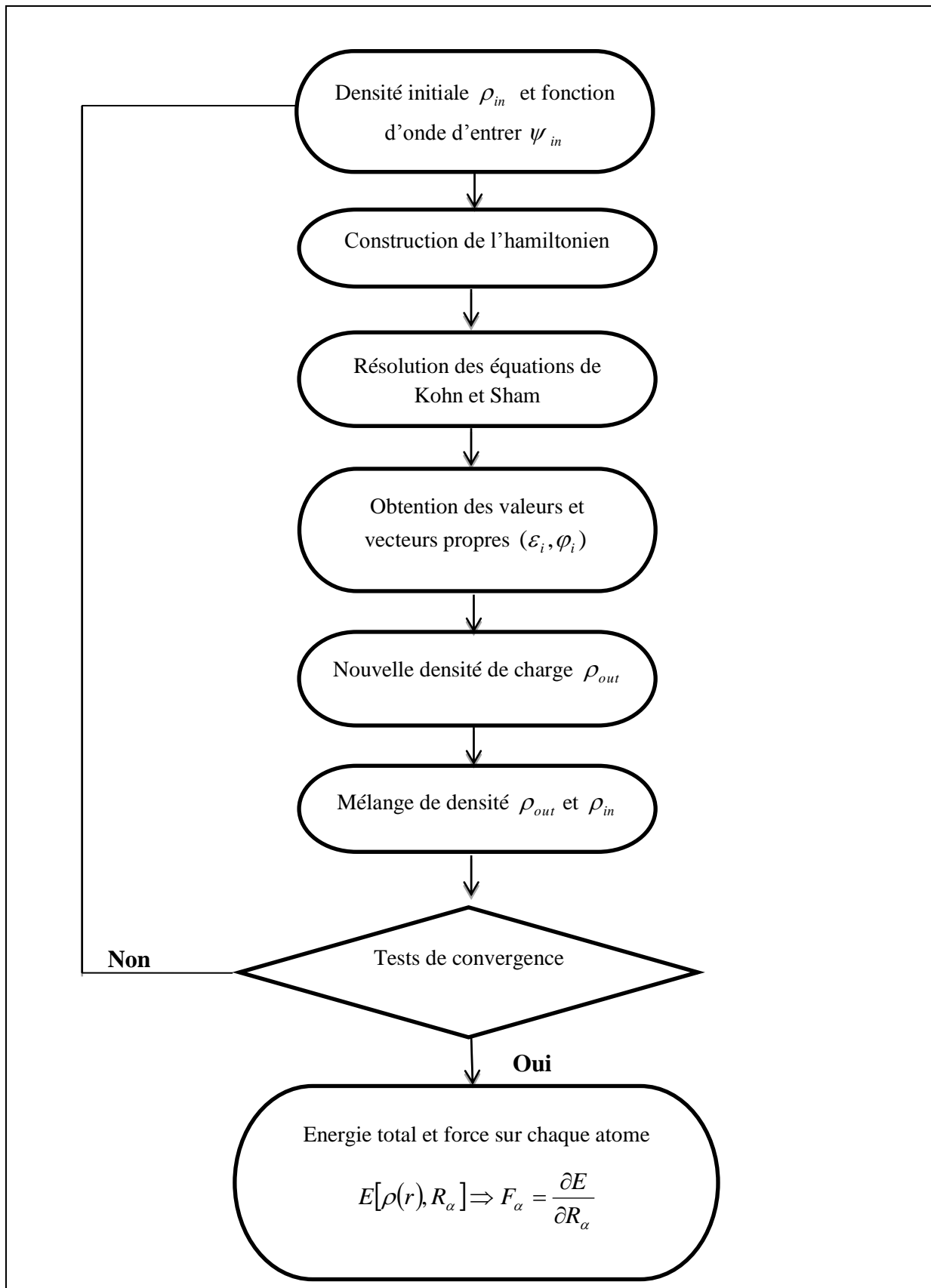


Figure I.1: Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

I.5. Fonctionnel d'échange-corrélation

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham (KS) est le terme d'échange-corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile. Néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité. Ceci dit, l'énergie E_{xc} peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}([\rho], r) d^3r \quad \text{I.29}$$

$\varepsilon([\rho], r)$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point r . Elle dépend de $\rho(r)$ dans le voisinage de r . Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et ont enregistré un énorme progrès. Nous allons donner quelques définitions des plus utilisées.

I.5.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approche de la densité locale est fondée sur le modèle du gaz homogène d'électrons. Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc}(r)$, Kohn et Sham ont proposé en 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [11] qui suppose que la densité électronique varie d'une manière suffisamment lente à l'intérieur du système pour qu'on puisse écrire la fonctionnelle d'échange-corrélation sous la forme:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}(\rho = \rho(r)) \rho(r) dr \quad \text{I.30}$$

Il existe également une version de la LDA qui permet de prendre en compte le spin électronique: c'est l'approximation de la densité de spin locale LSDA. L'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) = \int \varepsilon_{xc}(\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)) \rho(r) dr \quad \text{I.31}$$

Avec :

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(r)) \quad \text{I.32}$$

Où $\varepsilon_{xc}(\rho)$ est l'énergie d'échange-corrélation d'une particule d'un gaz d'électrons homogène.

Le terme ε_{xc} est évalué à partir des calculs précis (Monte Carlo quantique) [12] et par des procédures de paramétrisation. Il existe différents schémas de paramétrisation pour ε_{xc} tels

que les anciens schémas de Dirac [13] et Wigner [14] ou d'autres plus récents : exemple Von Barth et Hedin [15] et Vosko, Wilk et Nusair [16]. Ils conduisent tous à des résultats similaires. L'énergie ε_{XC} est divisée en:

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho) \quad \text{I.33}$$

Le terme d'échange communément, appelé "échange de Dirac" [11] (symbolisé par S du fait que cette expression fut reprise par Slater) est connu exactement :

$$\varepsilon_X^S[\rho(r)] = -\frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{I.34}$$

Avec :

$$\rho = \left(\frac{4\pi r_s^3}{3}\right)^{-1} \quad \text{et} \quad r_s = \left(\frac{3}{4\pi m}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{a_0}$$

La partie corrélation $\varepsilon_C[\rho(r)]$ ne peut être exprimée de manière exacte, même dans l'approximation du gaz homogène. Elle était tirée pour des gaz d'électrons homogènes grâce à des simulations de type Monte-Carlo réalisées par Ceperley et Alder [12]. Une expression analytique a été déduite par interpolation par Vosko, Wilk et Nusair [17]. C'était la fonctionnelle locale, la plus utilisée pour la corrélation jusqu'en 1992 où il y a eu l'apparition de la fonctionnelle de Perdew et Wang [18].

I.5.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans l'approximation du gradient généralisé, l'énergie d'échange-corrélation $E_{XC}(\rho)$ est une fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}\left[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})\right] d^3\vec{r} \quad \text{I.35}$$

$\nabla\rho(\vec{r})$: exprime le gradient de la densité électronique.

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

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ceci est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90. Nous trouvons différentes améliorations de la GGA notamment celles de Perdew et al. (1991) [19] et Perdew et al. (1996) [20]. Toutefois, les versions les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [21] et Perdew [22].

I.5.3 Approximation EV-GGA

Dans les deux approximations (LDA et GGA), la lacune majeure est certainement dans l'estimation du gap qui est essentiellement due au terme de corrélation qui n'est pas rigoureusement pris en ligne de compte. Engel et Vosko [23] ont toutefois apporté des corrections aux termes d'échange et de corrélation, en mixant le second ordre avec le terme d'échange et de corrélation de Hartree-Fock. Cette nouvelle forme (EV-GGA) améliore le calcul du gap. Mais, malheureusement elle demeure toujours inefficace si on s'intéresse aux calculs de l'énergie fondamentale en fonction des paramètres structuraux.

I.5.4 Potentiel mBJ

Back et Johnson ont proposé une nouvelle version du potentiel d'échange pour la première fois en 2006 [24]. Tran et Blaha ont publié en 2009 [25] ce qu'ils ont appelé potentiel mBJ « modified Beck Johnson » et qui a été implémenté dans la dernière version du code Wien2k. Ces mêmes auteurs [26] ont également testé le potentiel d'échange proposé par Beck et Johnson (BJ 2006). Ils ont observé que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne toujours des valeurs sous-estimées des énergies de bande interdite. Tran et Blaha [2009] ont introduit une modification originale du potentiel BJ simple et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses telles que la fonctionnelle hybride [27- 29] et la méthode GW [30-31].

Le potentiel modifié (mBJ) de Tran et blaha [25] est donné sous la formule suivante :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad \text{I.36}$$

$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}(r)|^2$ est la densité des électrons.

$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla \psi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \psi_{i,\sigma}(r)$ est la densité de l'énergie cinétique et l'indice σ représente la notation de spin.

La modification principal dans l'équation (I.37) se trouve au niveau de l'apparition du paramètre dans la formule de la fonctionnelle. Notons que pour $c=1$ on retombe sur la fonctionnelle de BJ [2006]. En variant c pour un matériau donné, Tran [25] a noté que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente d'une façon monotone avec c . Ce paramètre a été choisi de façon qu'il dépende linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)}$ [25]:

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{I.37}$$

α et β sont des paramètres ajustables et V_{cell} est le volume de la maille unitaire.

I.5.5 Approximation de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin

Pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin : ρ^{σ} est différente de $\rho^{-\sigma}$ et elles représentent respectivement les densités électroniques des spin majoritaires et minoritaires. L'énergie d'échange et de corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho^{\sigma}, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad \text{I.38}$$

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^{\sigma}, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho^{\sigma}(\vec{r}), \rho^{-\sigma}(\vec{r}), \nabla \rho^{\sigma}(\vec{r})] d\vec{r} \quad \text{I.39}$$

I.6 Bilan

Les principales implémentations possibles de la DFT sont résumées sur le schéma ci-après :

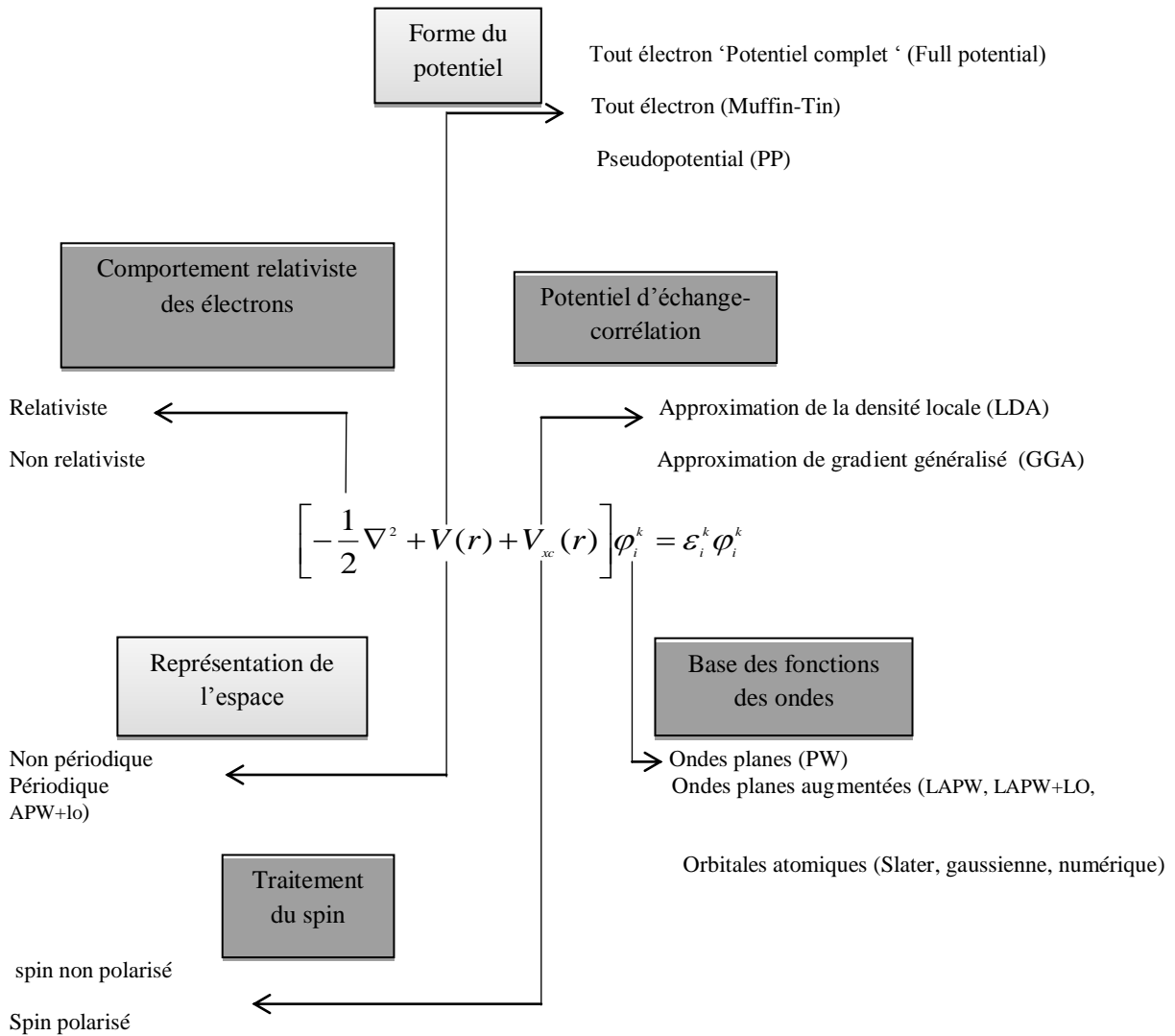


Figure I.2 Présentation des principales implémentations possibles de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

FP-LAPW

L'étude des différentes propriétés de la matière condensée est basée sur plusieurs méthodes de calculs qui sont classées en trois types : les méthodes empiriques, les méthodes semi-empiriques et les méthodes ab-initio ou premier principe. Plusieurs méthodes de premier principe ou ab-initio existent et se basent sur la DFT. En 1937 Slater [33] a développé la méthode des ondes planes augmentées (APW). Plusieurs modifications y ont été faites par Andersen [34] et désormais, cette méthode est dénommée la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) et elle est implémentée dans le nouveau code de calcul Wien2k.

Avant d'entamer cette nouvelle méthode, nous décrivons d'abord la méthode (APW) et les motivations qui sont derrière le développement de la méthode (FP-LAPW).

I.7 Méthodes des ondes planes augmentées (APW)

L'origine de l'idée des Ondes planes Augmentées est que, loin du noyau, les électrons peuvent être décrits par des ondes planes. Ce n'est pas le cas quand ils sont à proximité d'un noyau. L'électron se comporte comme s'il était dans un atome isolé. La méthode APW a séparé l'espace en deux régions :

- Région I caractérisée par les Sphères atomiques de rayon R_{mt} (*muffin tin* : nid d'abeille).
- Région II hors sphères appelée région interstitielle.

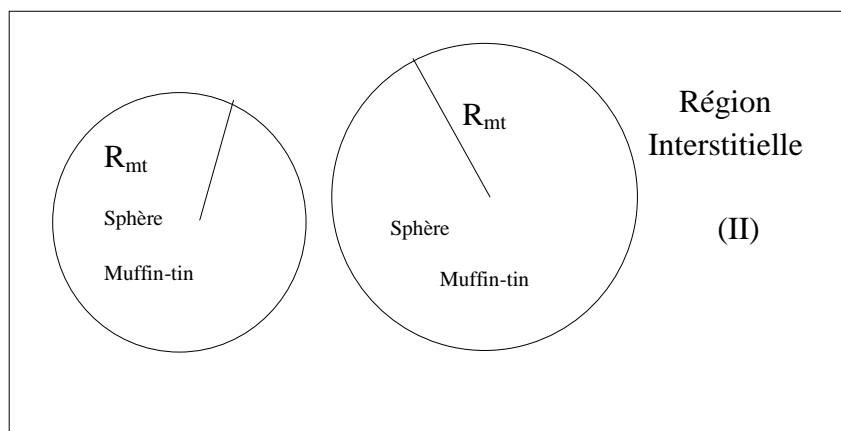


Figure I.3 Répartition des cellules atomiques unitaires adoptée dans la méthode APW: sphères muffin-tin (S) de rayon R_{mt} et région interstitielle (I).

En pratique l'idée se présente comme suit : à l'intérieur de la région interstitielle, le potentiel est presque constant et les électrons sont quasiment libres, permettant ainsi l'utilisation d'ondes planes pour une meilleure description des fonctions d'onde. Cependant près du noyau, les électrons se comportent comme dans un atome libre ce qui nécessite le choix d'une base de fonctions atomiques pour décrire les fonctions d'onde de manière correcte.

Les fonctions d'ondes du cristal sont alors développées dans des bases différentes suivant la région considérée :

- A l'intérieur de la sphère muffin-tin de rayon R_{mt} on a une base qui est constituée par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r, E)$ multipliées par des harmoniques sphériques $Y_{lm}(\vec{r})$ qui sont utilisées pour définir la fonction d'onde comme suit:

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_{lm} U_l(r, E) Y_{lm}(\vec{r}) \quad r < R_{mt} \quad \text{I.40}$$

A_{lm} : Coefficient du développement en harmonique sphérique

$U_l(r, E)$: la résolution radial de l'équation de Schrödinger pour l'énergie E_l qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad \text{I.41}$$

ou $V(r)$ représente le potentiel *muffin-tin* et E_l l'énergie de linéarisation

- Des ondes planes dans la région interstitielle sont utilisées comme suit :

$$\varphi_l(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} \quad r > R_{mt} \quad \text{I.42}$$

tel que Ω est le volume de la sphère *muffin-tin* et $C_{\vec{G}}$ est un coefficient de développement en ondes planes qui sont déterminées par le principe variationnel de rayleigh-Ritz [35]. La convergence de cet ensemble de base est contrôlée par le paramètre de coupure *cut off parameter* $R_{mt} K_{\max} = 6-9$

Ce dernier contrôle toujours la convergence De l'ensemble de base. D'autre part le R_{mt} est le plus petit rayon atomique sphérique dans la cellule unitaire et K_{\max} représente l'amplitude du

plus grand vecteur d'onde \vec{K} dans l'irréductible première zone de Brillouin, \vec{G} est le vecteur du réseau réciproque et \vec{r} est la position à l'intérieur des Sphères.

Slater a justifié le choix de ces fonctions par le fait que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Pour les fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est égale à une valeur propre.

Les deux équations (I.40) et (I.41) sont considérées de façon à montrer que les ondes planes de la région interstitielle se raccordent bien avec les fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères *muffin-tin* et assurant ainsi la continuité de φ et $\vec{\nabla}\varphi$ sur la limite de la surface des sphères. Les coefficients A_{lm} sont déterminés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i}{\Omega^{1/2} U_l(R_{mt})} \sum_G C_G J_l(K + G(R_{mt})) Y_{lm}(K + G) \quad \text{I.43}$$

Les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G et les paramètres d'énergies E_l sont appelés coefficients variationnels de la méthode APW. La méthode des ondes planes augmentées présente quelques difficultés de calcul liées à la fonction $U_l(R_{mt})$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (I.43). Or, il est possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquels le terme $U_l(R_{mt})$ s'annule à la limite de la sphère muffin-tin. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications ont été proposées notamment par Andersen [34]. Ces modifications consistent à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U(r)$. C'est les ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW). En effet, le problème avec la méthode APW est qu'elle utilise un $U_l(r, E_l)$ associé à l'énergie propre $E_l = \varepsilon_n^k$ que nous cherchons. Maintenant, il serait intéressant de construire un $U_l(r, \varepsilon_n^k)$ connue. C'est ce que fait la méthode LAPW.

1.8 Méthodes des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW)

Ici, les fonctions de base dans les sphères muffin-tin sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ où les

fonctions $U_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW (Equation (I.46)) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad \text{I.44}$$

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

On écrit explicitement,

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} \dots\dots\dots r > R_{mt} \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_{lm}(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) \dots\dots\dots r < R_{mt} \end{cases} \quad \text{I.45}$$

où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Comme dans la méthode APW, les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles. Dans les sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande, une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée U_l et de l'énergie E_l

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(r) + O((E - E_l)^2) \quad \text{I.46}$$

où $O((E - E_l)^{1/2})$ est l'erreur quadratique en énergie.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère muffin-tin. Mais la méthode LAPW entraîne une erreur de l'ordre de $(E - E_l)^2$ sur les fonctions d'onde et une autre de l'ordre de $(E - E_l)^4$ sur les énergies de bandes. Malgré cet inconvénient, les fonctions LAPW demeurent fortement une base qui permet d'obtenir avec une seule valeur d'énergie E_l 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 \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de continuité à la surface de la sphère muffin-tin, n'est pas comme celui dans la méthode LAPW.

I.9 Méthode FP-LAPW+LO

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère muffin-tin. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l (nombre quantique secondaire), 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 avec la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode 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 tel cas, est celui d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas toujours possible. On doit donc choisir un grand rayon de sphère (en général, la convergence des calculs est assurée pour $7 \leq R_{mt} G_{\max} \leq 9$

Notons que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns 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 . Ceci introduit donc une nouvelle méthode, la méthode LAPW+LO, qui correspond à l'utilisation d'une troisième classe des fonctions de base et des orbitales locales (LO).

Cette méthode permet de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une fenêtre d'énergie inique. En outre, le traitement des états de semi-cœur et les orbitales locales (LO) peut être aussi utilisé pour améliorer la base vis-vis des bandes de conduction.

I.10 WIEN2K

Tous nos calculs dans ce travail ont été réalisés par le code WIEN2K. Ce code a été développé par Blaha et Schwartz [36]. La structure de ce programme est constituée de différents sous programmes indépendants, liés par un script de type C- SHEL (figure I.4).

La procédure de calcul dans le code WIEN2K se divise essentiellement en deux étapes principales. La première consiste l'initialisation pour générer la densité électronique de départ à partir d'un calcul atomique. Différentes opérations sont alors effectuées grâce à l'ensemble de sous-programmes suivant:

NN ce programme donne les distances entre plus proches voisins et aide à la détermination du rayon atomique de la sphère Muffin-Tin.

LSTAR Ce programme génère les densités atomiques et également permet de déterminer comment les orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande notamment comme dans le cas des orbitales de cœur avec ou sans les orbitales locales.

SYMMETRY un programme permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEN permet de générer une maille de points k dans la zone de Brillouin.

DSTAR il génère une densité de départ pour le SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Dans la deuxième étape, l'énergie et la densité électronique de l'état fondamentale sont calculées au cours d'un cycle auto-cohérent (ou self-consistent, notés SCF). Ce cycle est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence est atteint. L'opération est effectuée par les programmes suivants:

LAPW0 permet de générer le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

LAPW1 calcule les valeurs propres, les vecteurs propres et les bandes de valences.

LAPW2 calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE calcule les états et les densités de cœur.

MIXER effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie du cycle i et du cycle $i-1$.

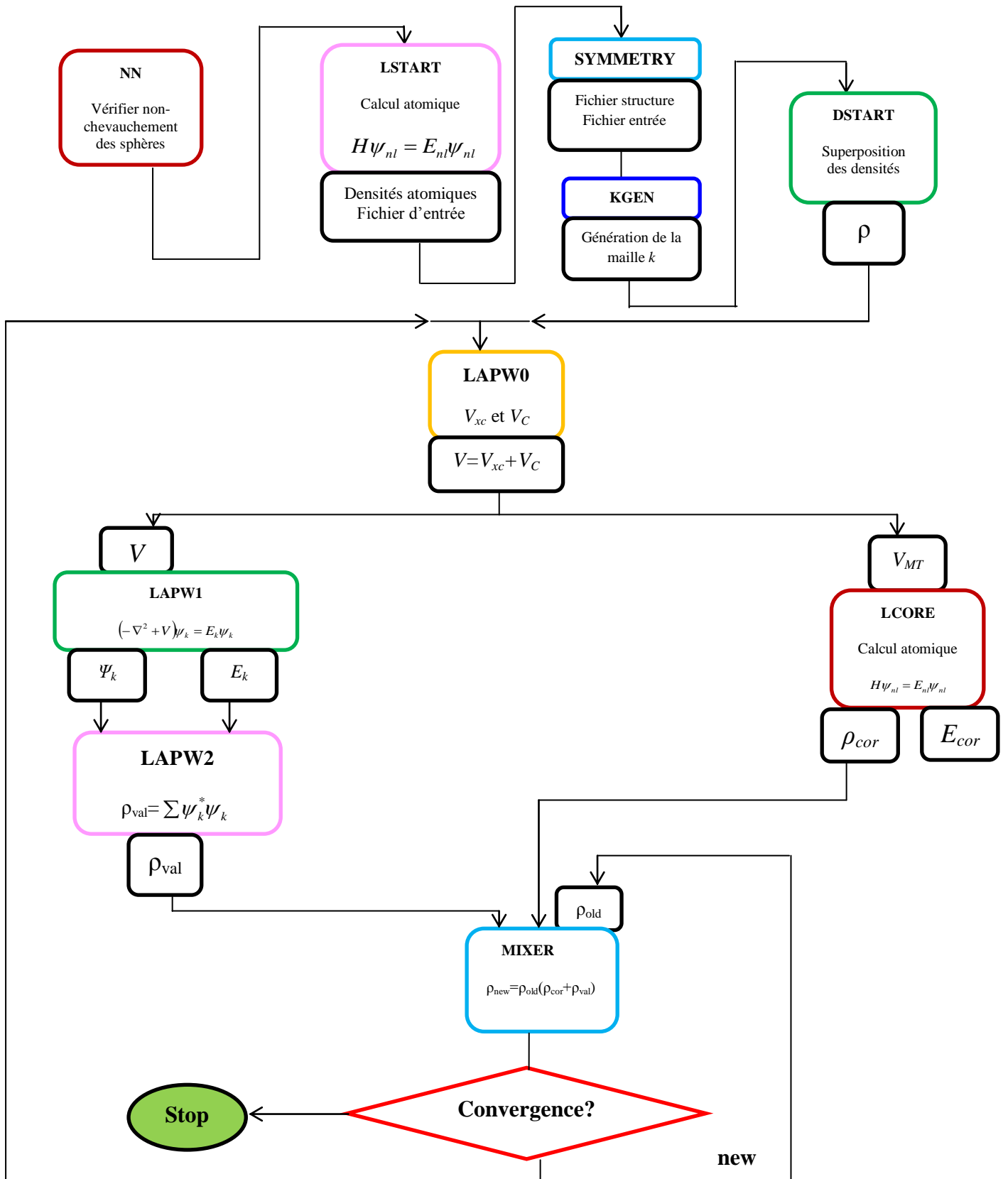


Figure I.4 Procédure de calcul sous le code WIEN2K.

Références

- [1] P.A.M. Dirac, *proc. Roy. Soc. (Londres)*. 123 (1929) 714.
- [2] P.E Lippens, *Phys. Rev. B*. 60 (1999) 4576.
- [3] M.L. Doublet, *Gallerne 99 : Structure électronique des solides, piriac sur Mer* (1999).
- [4] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87 (1927) 457.
- [5] H.A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.* 234 (2004) 23- 47.
- [6] D.R. Hartree, *Proc.Camb. Philos. Soc.* 24 (1928) 89.
- [7] L. H. Thomas. *Proc. Camb. Philos. Soc.* 23 (1927) 542.
- [8] E. Fermi, *Z. Phys.* 48 (1928) 73.
- [9] P. Hohenberg , W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964)864
- [10] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 1133 (1965) 140.
- [11] J.C. Slater, *Phys.Rev.* 81 (1951) 385.
- [12] D.M. Ceperley and B.J.Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
- [13] R.O.Jones and O.Gunnarson, *Rev. Mod. Phys.* 61 (1989) 689.
- [14] J.Kübler and V. Eyert, (K.H.J.Buschow VCH Verlagsgesellschaft), Weinheim,1992)
- [15] PAM. Dirac. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 26 (1930) 376.
- [16] E.Wigner, *Phys. Rev. B*. 46 (1934) 1001.
- [17] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- [18] Perdew J. P. and Wang Y., *Phys. Rev. B*. 45 (1992) 13244.
- [19] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*. 43 (1992) 6671.
- [20] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [21] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*. 33 (1986) 8800.
- [22] J. P. Perdew in ‘*Electronic Structure of Solids*’, *Academie Verlag, Berlin*, (1991) 11.
- [23] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B*. 47 (1993) 13164.
- [24] A D. Becke and E R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 221101.
- [25] F. Tran and P. Blaha , *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
- [26] F. Tran, P. Blaha and K. Schwars, *J. Phy. Cond. Matt.* 19 (2007) 196208.
- [27] J. Heyd, J E. Peralta, G E. Scuseria and R L. Martin, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 174101.
- [28] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I C. Gerber and J G. Angyan, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 154709.
- [29] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I C. Gerber and J G. Angyan, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 249901.
- [30] W G. Aulbur, M. Stadele and A. Gorling, *Phys. Rev. B*. 62 (2000) 7121.

- [31] S V. Faleev, M V. Schilfgaard and T. Kotani, Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 126406.
- [32] M. Shishkin, M. Marsman and G. Kresse, Phys. Rev. Lett. 99 (2007) 246403.
- [33] J.C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 846.
- [34] O.K. Andersen, Phys. Rev. B. 12 (1975) 3060.
- [35] Ritz, W Annales Chemie et de Physique 13, 145 (1908) 172.
- [36] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna(1997).

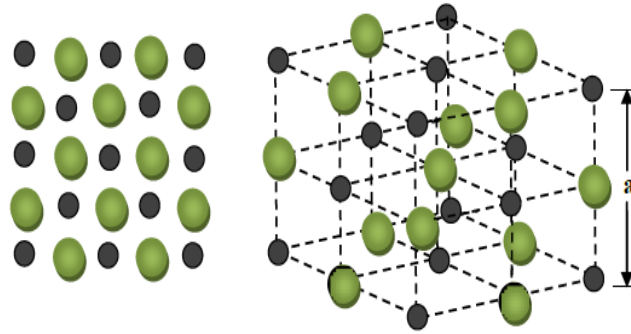
Chapitre II :

*Propriétés Structurales de monoxyde
de nickel substitué par des métaux de
transitions et de terre rare*

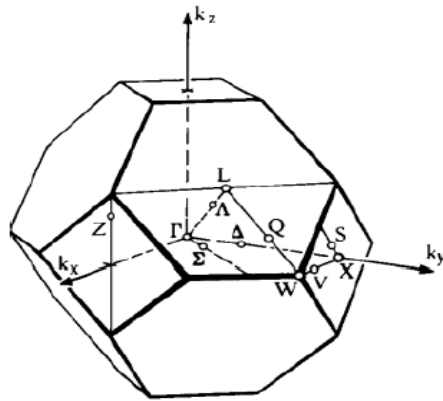
II.1 Introduction

Les oxydes sont d'un grand intérêt pour leurs applications dans différents domaines de la technologie : catalytique, optoélectronique et spintronique [1-3]. Les monoxydes des métaux de transition (TMOs) sont des solides à fortes corrélations électroniques qui conduisent d'observer une structure stable tel que le monoxyde de nickel (NiO), qu'il a un grand intérêt dans le domaine de l'industrie et dans les applications scientifiques comme le céramique, électrochimique, capteur de gaz et les photovoltaïques quotidiennes [4-7] à cause de leur stabilité chimique. Le monoxyde de nickel (NiO) se cristallise habituellement dans les conditions ambiantes à la structure cubique de type chlorure de sodium (NaCl) dans l'espace de groupe 225 (Fm3m) [8-9] et il se stabilise couramment dans la température ambiante à la phase antiferromagnétique, leur cellule primitive se comporte de deux atomes, un cation et un anion, chacun est entouré par six atomes voisins et forme un octaèdre. La structure cristallographique de NiO dans la phase B1 correspond à deux sous réseaux cubiques à face centré (cfc) imbriqués et décalés par 1/2 suivant la direction $\langle 100 \rangle$ des plus proches voisins où la maille conventionnelle de cette structure se présente dans la Figure II.1(a). En outre, le réseau réciproque de ce dernier est identifié par un cube à face centré, le schéma de description de la première zone de Brillouin correspond de cette structure est généralement présentée dans la Figure II.1(b) ainsi que les différentes coordonnées des points et directions de haute symétrie correspondantes.

Au cours de ce deuxième chapitre, nous allons discuter les résultats obtenus dans la structure NaCl. Nous allons tout d'abord étudier la stabilisation de phase magnétique et les propriétés structurales des composés binaires (NiO, FeO, TiO et NdO) et leurs alliages $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, $\text{Ti}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ et $\text{Nd}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ à $0.25 < x < 0.75$ qu'ils ont obtenu par des calculs théoriques. Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentés linéairement (FP-LAPW) basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémenté dans le code Wien2K. En effet, au niveau de nos calculs de ces matériaux, l'approximation du gradient et généralisée GGA-PBEsol(08) a été appliqué dans les deux états magnétiques: ferromagnétiques et antiferromagnétiques pour définir l'énergie de stabilisation de structures et pour déterminer les paramètres cristallographiques. D'autre part, nous allons étudier l'effet de la concentration de métaux de transition (Fe et Ti) et de terre rare (Nd) sur les paramètres de réseau et les modules de compressibilités.



(a)



(b)

Figure II.1 (a) structure cristalline de NiO, (b) la première zone du Brillouin de cube à face centré [10].

II.2 Détail de calcul

II.2.1 paramètres de calcul

La méthode des ondes planes augmentés linéairement (FP-LAPW) [11] implémentée dans le code Wien2k [12] et basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle a été utilisée pour calculer les propriétés structurales de deux phases magnétiques stables : la structure chlorure de sodium (NaCl) dans les deux phases magnétiques (Ferromagnétique et antiferromagnétique). Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité dans ce travail par l'approximation du gradient généralisé sous sa nouvelle forme proposée par Perdew- Burke- Ernzerhof (GGA-PBEsol) [13]. Cette dernière renferme les éléments de gradient dans le cadre du deuxième degré.

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées sur une base de combinaison harmoniques sphériques multipliée par les fonctions radiales à l'intérieure des sphères non chevauchées qui entourent les sites atomique (sphère muffin-tin), c'est-à-dire, le nombre orbitale quantique l (rayon de coupure) a été limité à $l=10$, et sur une base des ondes

planes dans le reste de l'espace (région interstitiel) avec un rayon de coupure (cut-off) $R_{mt}k_{max}=8$ où R_{mt} est le plus petit rayon de sphère muffin-tin. Les valeurs de rayons muffin-tin des atomes sont incorporés dans le Tableau II.1. k_{max} est le module du plus grand vecteur du réseau réciproque. Le développement de Fourier de la densité de charge a été effectué pour le vecteur d'onde $G_{max}=12$. Pour l'intégration de la première zone de Brillouin, nous avons pris 47 k points pour les composés binaires et 64 k points pour les alliages ternaires. En effet, la convergence de chaque calcul auto-cohérent est nécessaire pour l'optimisation des propriétés structurales. L'itération est répétée jusqu'à convergence de l'énergie totale à moins de 10^{-4} Ry. La force entre les atomes converge à moins de 1 mRy/u.a et l'énergie séparant les états de valence et ceux du cœur à -6 Ry.

Tableau II.1 paramètre de convergence utilisé dans nos calculs.

	Ni, Ti et Fe	Nd	O
R_{mt}	1.93	2.20	1.66

II.2.2 Procédure de calcul

La stabilisation de la phase magnétique et les propriétés structurales des matériaux à l'équilibre sont obtenues par une procédure commune. Cette procédure consiste à évaluer l'énergie totale en fonction du volume. Le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée sont déterminés après l'ajustement de l'évaluation $E(V)$ assimilée à une équation d'état semi-empirique. Cette équation d'état de Murnaghan [14] est donnée par l'expression suivante :

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

Où V_0 est le volume à l'état stable de la maille élémentaire. Le paramètre de la maille à l'équilibre est déduit du minimum de la courbe $E(V)$. Il est donné par l'expression suivante:

$$V = V_0 \left[1 + \frac{B_0' P}{B_0} \right]^{\frac{1}{B_0'}} \quad \text{II.2}$$

B et B_0 sont le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression. B_0 est déterminé par la courbure de la courbe E (V) :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial^2 V} \quad \text{II.3}$$

La dérivée du module de compression est déterminée à partir de l'équation (II.4)

$$E(V) = E_0 - \frac{B_0 V_0}{B_0' - 1} + \frac{B_0 V}{B_0'} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0'} + 1 \right] \quad \text{II.4}$$

II.2.3 Structure cristalline

Dans les conditions ambiantes de la température et de la pression nos alliages ternaires $Ni_{1-x}(Ti, Fe)_xO$ et $Ni_{1-x}(Nd)_xO$ à $x=0.25, 0.5$ et 0.75 se cristallisent dans la structure NaCl de groupe d'espace P. Dans ce travail, nous avons choisi une super-cellule de huit atomes. Le Tableau II.2 résume les positions atomiques. La Figure II.2 montre la structure cristalline de nos alliages à $x=0.25, 0.5$ et 0.75 .

Tableau II.2 Positions des atomes dans $Ni_{1-x}(Ti, Fe, Nd)_xO$ à $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 .

X	Atomes	Positions atomiques
0.25	O Ni Ti, Fe et Nd	(0 0 0), (0.5 0.5 0), (0.5 0 0.5), (0 0.5 0.5) (0.5 0 0), (0 0.5 0), (0 0 0.5) (0.5 0.5 0.5)
0.5	O Ni Ti, Fe, et Nd	(000), (0.5 0.5 0), (0.5 0 0.5) (0 0.5 0.5) (0 0.5 0), (0 0 0.5) (0.5 0.5 0.5), (0.5 0 0)
0.75	O Ni Ti, Fe et Nd	(0 0 0), (0.5 0.5 0), (0.5 0 0.5), (0 0.5 0.5) (0 0 0.5) (0.5 0.5 0.5), (0.5 0 0), (0 0.5 0)

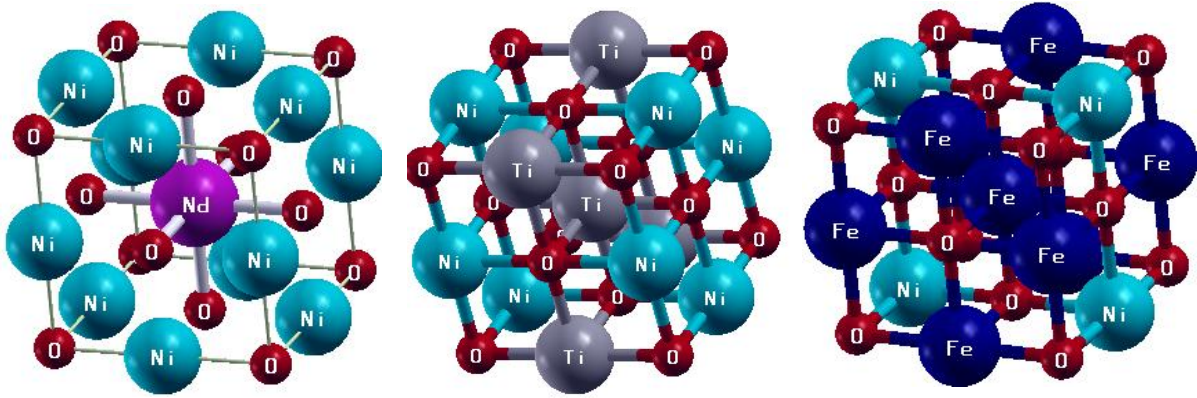


Figure II.2 Structure cristalline du $Ni_{1-x}(Ti, Fe, Nd)_xO$ à : (a) $x = 0.25$, (b) 0.5 et (c) 0.75 .

II.3 Résultats et discussion

La détermination de la structure cristalline et la phase magnétique d'un matériau à l'équilibre thermodynamique constituent l'étape fondamentale et la plus importante dans les calculs ab-initio. Elle permet de s'informer sur la structure microscopique du matériau et de prédire d'autres propriétés.

II.3.1 Etude de stabilisation des phases

II.3.1.1 Stabilisation des phases $Ni_{1-x}M_xO$ ($M = Ti, Fe$)

La stabilisation de l'état non-magnétique ou magnétique (ferromagnétique ou antiferromagnétique) est déterminée à partir de la minimisation de l'énergie en fonction du volume dans la structure chlorure de sodium NaCl (elle représente la structure la plus stable dans ce travail).

La Figure II.3 représente la variation de l'énergie totale des oxydes binaires à base de métaux de transition NiO, FeO et TiO en fonction du volume de la maille élémentaire dans les deux états magnétiques via l'approximation GGA-PBEsol. Il est visible que l'énergie est minimale pour le NiO et le FeO dans la configuration antiferromagnétique. Ainsi, cette phase pour le NiO et le FeO est plus stable que celle ferromagnétique. D'autre part, la minimisation de l'énergie pour le monoxyde de titane TiO montre que ce matériau est paramagnétique. La phase non-polarisée a une énergie plus basse que la phase optimisée par la polarisation de spin. La différence d'énergie entre les deux phases est de l'ordre de 10^{-3} eV.

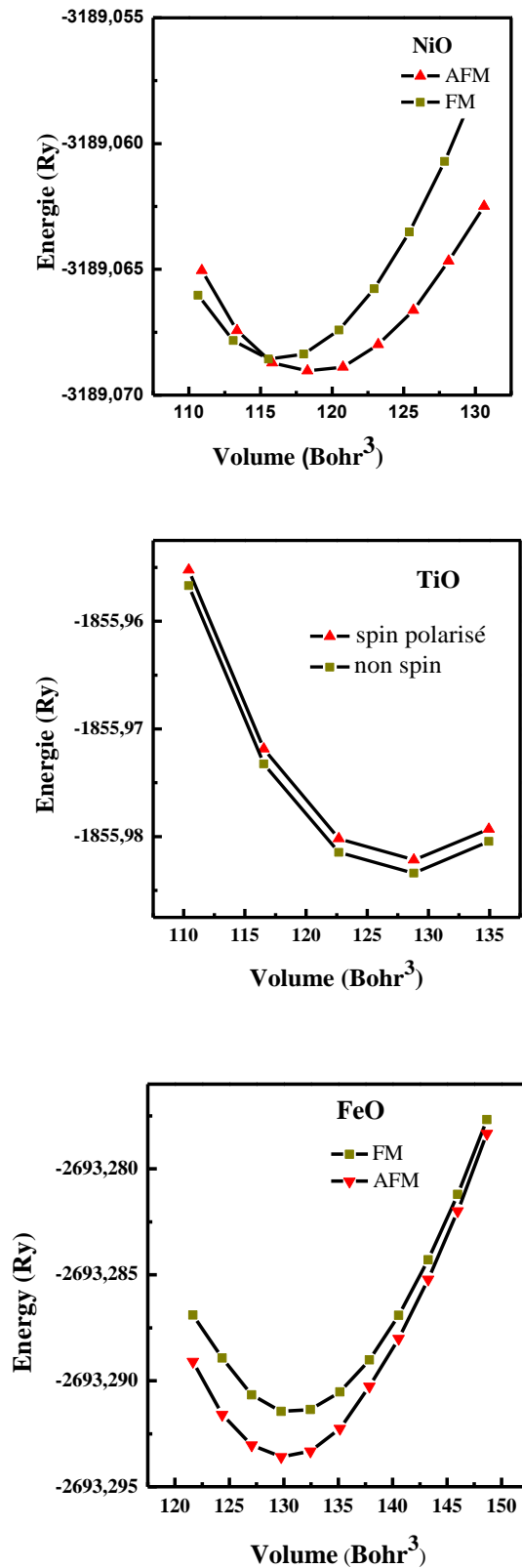


Figure II.3 Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les phases magnétiques des composés binaires *NiO*, *TiO* et *FeO*.

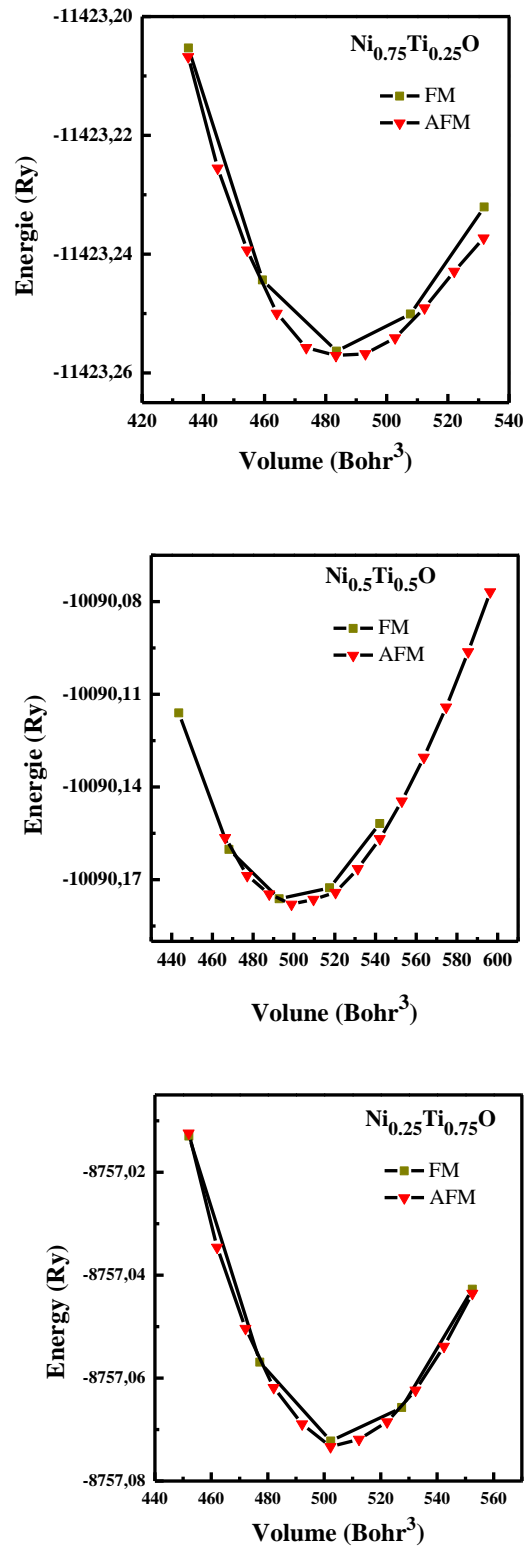


Figure II.4 Variation de l'énergie en fonction du volume dans la phase ferromagnétique (*FM*) et antiferromagnétique (*AFM*) pour Ni_{1-x}Ti_xO.

En effet, la Figure II.4 montre les courbes d'optimisation des énergies totales des alliages $\text{Ni}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$, $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ et $\text{Ni}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}$ dans les deux états magnétiques. Nos résultats montrent que la configuration antiferromagnétique suivant le plan (001) est plus stable que la configuration ferromagnétique pour le composé binaire NiO dopé par le titane Ti.

Par ailleurs, l'étude de l'optimisation (variation de l'énergie totale en fonction du volume) dans la structure rock-salt (NaCl) et dans les deux phases magnétiques (ferromagnétique et antiferromagnétique) pour les alliages ternaires $\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$, $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}$ et $\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}$ est montrée sur la Figure II.5. Spécifiquement, les résultats obtenus dans la Figures II.5 montrent que la phase ferromagnétique a une énergie plus faible que celles dans les deux alliages $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}$ et $\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}$:

$$\Delta E = E_{AF} - E_{FM} \quad \text{II.5}$$

Où ΔE est la différence de l'énergie totale entre la phase antiferromagnétique et la phase ferromagnétique. Les valeurs obtenues de ΔE sont positives et respectivement 0.031 et 0.037 Ry pour $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}$ et $\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}$. Ceci confirme la stabilité de ces deux alliages dans la phase ferromagnétique. Par ailleurs, l'optimisation de l'énergie pour $\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$ montre que la phase FM se superpose à la phase AFM (Figure. II.5(a)).

I.3.3 Stabilité de phase de $\text{Ni}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}$

La vérification de la stabilité de l'état magnétique de NiO par substitution d'un élément de terre rare Nd ($\text{Ni}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}$) de structure NaCl est également traitée dans cette section. En effet, la phase ferromagnétique et la phase antiferromagnétique sont étudiées à partir de l'ajustement de l'équation de Murnaghan [14]. La Figure II.6 représente les courbes de variation de l'énergie du système par rapport au volume aussi bien pour NdO que pour $\text{Ni}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{O}$. Les résultats obtenus dans les Figures II.6 (a) et II.6 (b) montrent que la configuration antiferromagnétique a une plus basse énergie pour l'alliage ternaire $\text{Ni}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{O}$. La polarisation de spin prévoit un état stable pour le composé binaire NdO. Par ailleurs, les Figures II.6 (c) et II.6 (b) montrent clairement que l'alliage $\text{Ni}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}$ est un matériau ferromagnétique fort à $x = 0.5$ et 0.75 .

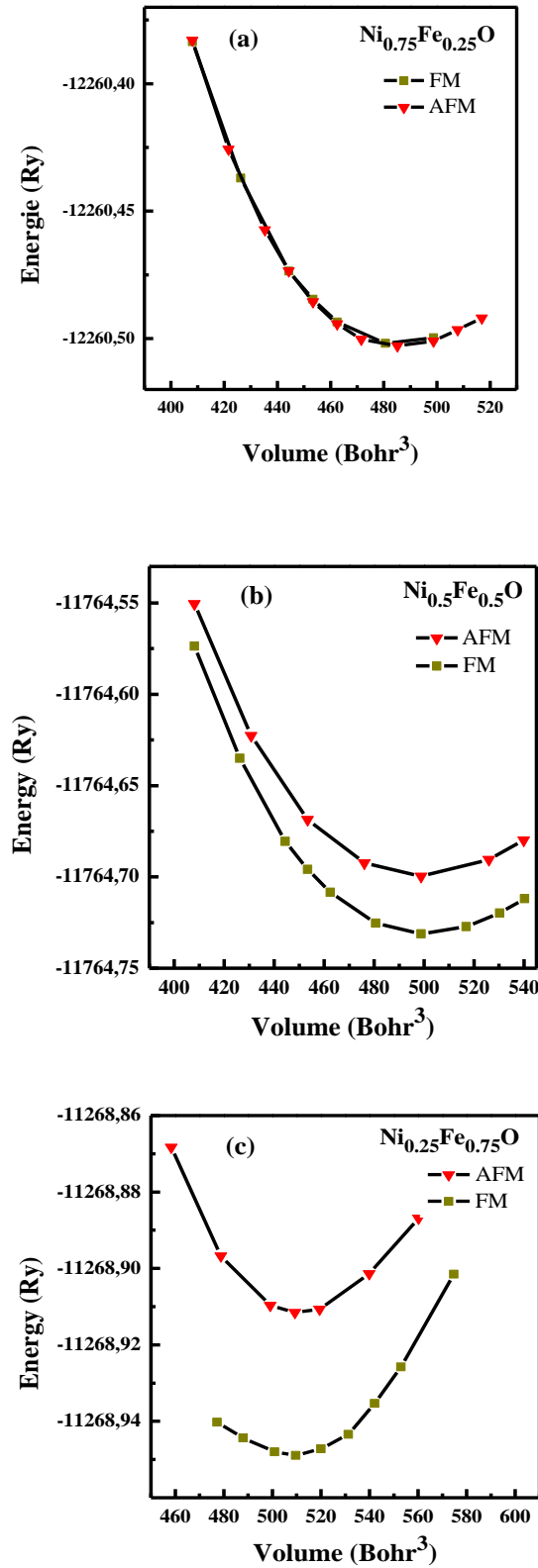


Figure II.5 Variation de l'énergie en fonction du volume pour Ni_{1-x}Fe_xO dans les deux états magnétiques: antiferromagnétique (AFM) et ferromagnétique (FM).

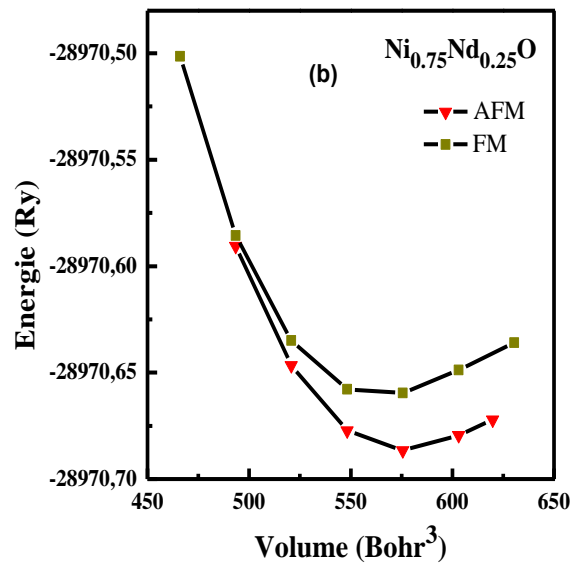
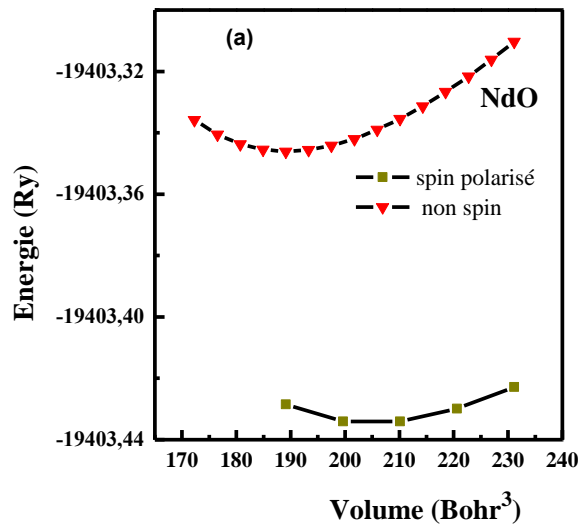


Figure II.6 Variation de l'énergie totale en fonction du volume avec la polarisation de spin (*FM*, *AFM*) et sans polarisation de spin: (a) composé *NdO* et (b) *Ni_{0.75}Nd_{0.25}O*.

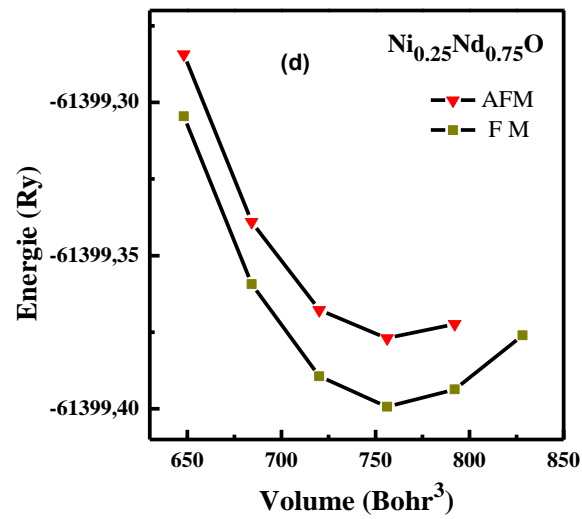
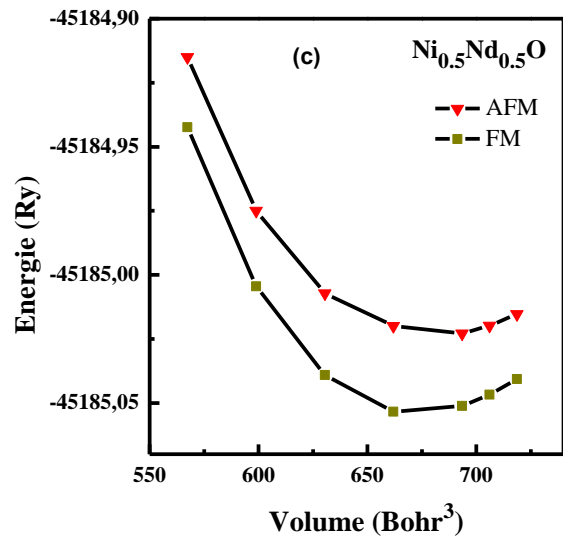


Figure II.7 Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les états antiferromagnétique (*AFM*) et ferromagnétique (*FM*) pour: (c) $\text{Ni}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{O}$ et (d) $\text{Ni}_{0.25}\text{Nd}_{0.75}\text{O}$.

II.3.2 Etude des paramètres cristallographiques

II.3.2.1 Propriétés structurales de $Ni_{1-x}M_xO$ ($M= Ti, Fe$)

Nous avons présenté dans la partie précédente la stabilité des phases magnétiques de nos alliages dans la structure NaCl où nous avons appliqué l'approximation GGA-PBEsol.

Dans cette partie, nous allons aborder les paramètres cristallographiques notamment le paramètre de réseau a et le module de compression B qui ont été calculés via la fonctionnelle de l'approximation GGA-PBEsol. L'erreur de calcul par rapport au résultat expérimental est donnée par la relation suivante:

$$a\% = \frac{a_{\text{exp}} - a_{\text{cal}}}{a_{\text{exp}}} * 100 \quad \text{II.6}$$

Le Tableau II.3 montre les valeurs calculées du paramètre cristallin a et le module de compression B pour les alliages $Ni_{1-x}Ti_xO$ et $Ni_{1-x}Fe_xO$. En guise de comparaison nous avons également présenté quelques résultats théoriques et expérimentaux de la littérature.

On peut bien noter que dans l'approximation GGA-PBEsol, le composé binaire NiO à quasiment la même valeur calculée du paramètre de réseau a dans les deux phases magnétiques. Dans la phase antiferromagnétique qui est la plus stable, le calcul de l'erreur sur le paramètre de maille par rapport aux valeurs expérimentales [15, 16] donne 0.81% et 1.2 %. Ce résultat confirme le bon accord entre notre résultat et ceux expérimentaux. Il est également utile de rappeler que notre paramètre de réseau est sous estimé avec ceux calculés par le biais des approximations UHF+LYP et GGA-PBE [17]. Il y a lieu toutefois de signaler que dans le cas de la phase ferromagnétique nous avons relevé une sous estimation de 3.2% par rapport à la valeur théorique [18].

Le paramètre de réseau a calculé pour le TiO par l'approximation GGA-PBEsol est surestimé et il est de 1.2% par rapport à la valeur expérimentale [19]. Par contre, dans le cas du FeO la valeur de a est plutôt sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale [21] de 1.63%.

Pour ce qui est du module de compression, le Tableau II.2 récapitule les valeurs calculées des composés binaires NiO, TiO et FeO par l'approximation PBEsol-GGA.

Tableau II.3 Paramètre de maille et le module de compression pour les alliages $Ni_{1-x}(Ti, Fe)_xO$ dans les deux configurations magnétiques : FM et AFM.

		Ce travail		Expérimental		Autres calculs	
		a (Å)	B (GPa)	a (Å)	B (GPa)	a (Å)	B (GPa)
$Ni_{1-x}(Ti, Fe)_xO$	Etats magnétique						
<hr/>							
NiO							
	AFM	4.126	199.482	4.16 [15], 4.177 [16]	145 [15]	4.18[17], 4.16[17]	214 [17]
	FM	4.127	198.2890			4.2646 [18]	
<hr/>							
Ni _{0.75} Ti _{0.25} O							
	AFM	4.169	198.308				
	FM	4.169	198.832				
<hr/>							
Ni _{0.5} Ti _{0.5} O							
	AFM	4.206	221.185				
	FM	4.198	233				
<hr/>							
Ni _{0.25} Ti _{0.75} O							
	AFM	4.218	236.276				
	FM	4.217	242.84				
<hr/>							
TiO							
	Non spin	4.236	250.13	4.18 [19]	270 [20]		230 [20]
<hr/>							
Ni _{0.75} Fe _{0.25} O							
	AFM	4.164	195.8005				
	FM	4.169	195.0764				
<hr/>							
Ni _{0.5} Fe _{0.5} O							
	AFM	4.196	189.7552				
	FM	4.205	192.40				
<hr/>							
Ni _{0.25} Fe _{0.75} O							
	AFM	4.229	187.181				
	FM	4.223	190.22				
<hr/>							
FeO							
	AFM	4.263	188.157	4.334 [21]	152.3 [22], 142-180 [23]	4.28 [24]	180 [25]

Il est clair que les valeurs du module de compression pour les deux composés NiO et FeO sont bien surestimées par rapport aux valeurs expérimentales. Néanmoins, dans le cas de TiO la valeur de B est sous-estimée de 8% par rapport à celle expérimentale.

Pour les concentrations autres que 0 et 1, la différence entre les valeurs de nos paramètres dans les deux configurations magnétiques AFM et FM est probablement due au fait que l'énergie minimale du système est plus faible.

Dans ce qui suit, nous allons intéresser également à l'étude des propriétés structurales à travers la variation des paramètres cristallographiques notamment la constante de la maille et le module de compression en fonction de la concentration des atomes de substitution Ti et Fe. D'après le tableau précédent, la valeur du paramètre cristallin croît lorsqu'on passe respectivement de NiO, TiO et FeO. Cette légère croissance est due généralement à la petite différence entre les rayons atomiques des atomes substitués. Les rayons atomiques de Ni, Ti et Fe sont respectivement 1.35, 1.40 et 1.40 Å. La Figure II.8 montre la variation du paramètre de réseau a en fonction de la concentration x pour les deux alliages $Ni_{1-x}Ti_xO$ et $Ni_{1-x}Fe_xO$ dans la configuration magnétique la plus stable. Nous représentons également la variation du paramètre cristallin calculé à partir de la loi de Vegard [26]. Cette loi énonce que le paramètre cristallin d'un alliage $A_xB_{1-x}C$ pour une concentration x s'écrit :

$$a_{(A_{1-x}B_xC)} = (1-x)a_{AC} + xa_{BC} \quad \text{II.7}$$

En effet, les résultats obtenus donnent un écart par rapport à la loi de Vegard où le paramètre de désordre (bowing factor) est égal à -0.07 et -0.03 Å pour le $Ni_{1-x}Ti_xO$ dans la configuration AFM et $Ni_{1-x}Fe_xO$ dans l'état le plus stable de chaque concentration.

Par ailleurs, nous représentons sur la Figure II.9 la variation du module de compression en fonction de la concentration des atomes substitués dans la configuration AFM du NiO. Globalement, la variation du module de compression obtenue par GGA-PBEsol peut être comparée à celle qui dérive de la loi de la dépendance linéaire de la concentration (LCD). En fait, il existe un écart par rapport à la méthode LCD pour les deux alliages $Ni_{1-x}Ti_xO$ et $Ni_{1-x}Fe_xO$ dans l'état le plus stable de chacune des concentrations AFM et FM où les facteurs de désordres (bowing factors) sont respectivement 25.34 et 5.13 GPa. Cet écart à la linéarité est certainement dû à la différence dans les valeurs des modules de compression des composés binaires. Nous pouvons toutefois aussi remarquer que la valeur du module de compression B de TiO est bien supérieure à celle de NiO. Nous constatons aussi que le caractère métallique

et également la rigidité du matériau croissent avec l'augmentation des atomes de Titane en substitution dans les endroits de Ni.

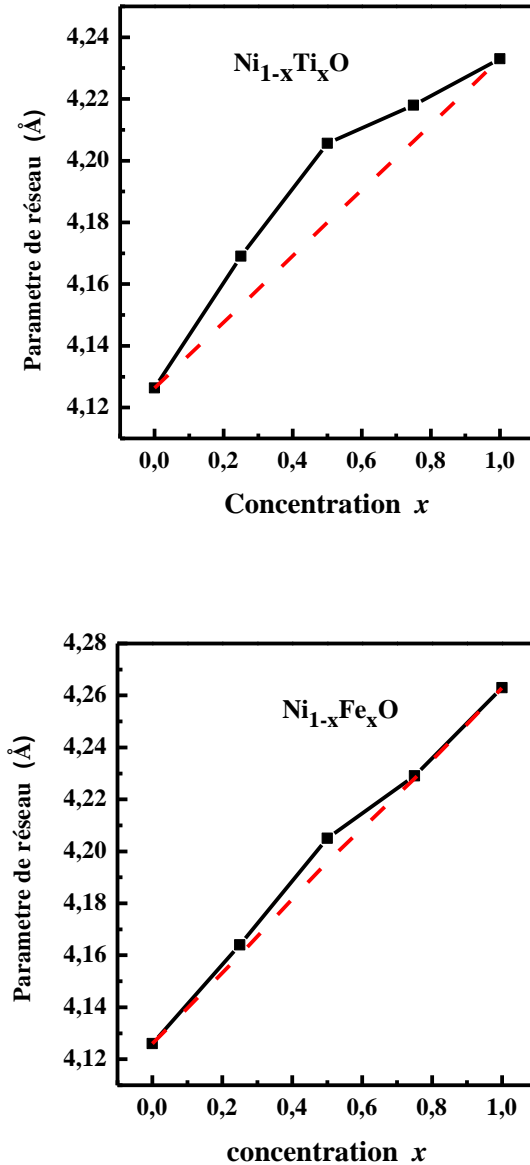


Figure II.8 Variation du paramètre de réseau en fonction de la concentration des impuretés Ti et Fe : (ligne continue) les résultats obtenus par GGA-PBESol ; (ligne pointillé) les valeurs obtenus par la loi de Vegard.

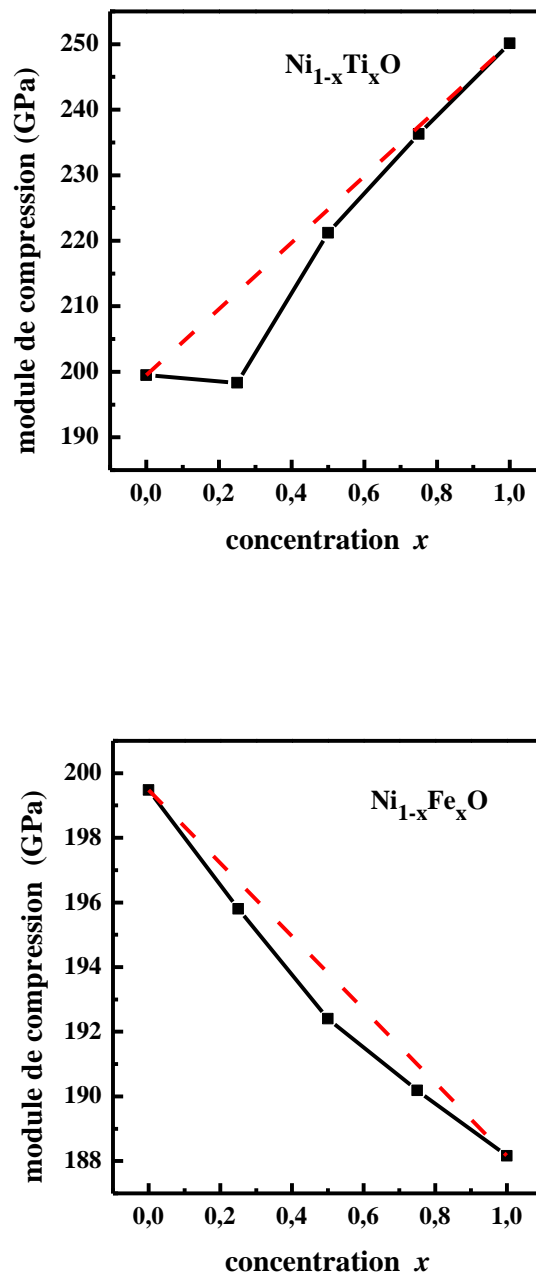


Figure II.9 Variation du module de compression en fonction de la concentration des impuretés Ti et Fe : (ligne continue) les résultats obtenus par GGA-PBEsol, (ligne pointillé) les valeurs obtenues par LCD.

II.3.2.2 Propriétés structurales de $\text{Ni}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}$

Nous avons auparavant étudié la stabilité de la configuration magnétique et structurale des alliages $\text{Ni}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}$. On doit s'attendre à ce que les paramètres cristallographiques soient influencés par la substitution de l'élément Nd. Nous avons ainsi procédé au calcul du paramètre de réseau a et du module de compression B pour les concentrations 0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1 à partir de l'ajustement de l'énergie en fonction du volume (i.e., l'équation de Murnaghan) [14]. Le Tableau II.4 regroupe les résultats du calcul des paramètres cristallins et des modules de compression des alliages $\text{Ni}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}$ via l'approximation GGA-PBEsol. Ils sont bien comparables à d'autres résultats expérimentaux et théoriques de la littérature [27-28]. Effectivement la valeur du paramètre de maille a dans l'état le plus stable de NdO (avec spin polarisé) est en bon accord avec les valeurs expérimentales [27] mais elle est quelque peu sous-estimée (2.32%) par rapport à celle citée dans la référence [28]. A partir du tableau, nous pouvons nous apercevoir que le module de compression de NiO pour les deux configurations magnétiques FM et AFM est supérieur à celui de NdO. Sa valeur diminue considérablement avec l'ajout du néodyme. Il est à noter également que le paramètre cristallin augmente fortement avec l'augmentation de la composition x .

Comme perceptible dans le Tableau II.4, le paramètre cristallin augmente du composé NiO à NdO au fur et à mesure que le néodyme est introduit. Cette augmentation du paramètre cristallin a peut bien être expliquée par la grande différence des rayons atomiques de Ni (1.35 Å) et celui de Nd (1.85 Å). La Figure II.10 montre la variation du paramètre cristallin en fonction de la concentration x de Néodyme. Les valeurs obtenues à partir de la loi de Vegard y sont également représentées. La variation de nos résultats est presque linéaire et nous notons une légère déviation par rapport à la loi de Vegard. Le facteur de bowing (paramètre de désordre) est particulièrement égale à -0.40 Å. Ce comportement est expliqué par les valeurs voisines des paramètres cristallins des composés binaires NiO (4.12 Å) et NdO (4.95 Å).

La Figure II.11 illustre la variation du module de compression de l'alliage $\text{Ni}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}$. Le calcul est obtenu via l'approximation GGA-PBEsol. On peut clairement voir que le module de compression diminue drastiquement en fonction de la concentration x de Néodyme. Il passe de 199.482 GPa pour NiO à 130.62 GPa pour NdO. On peut également noter que les valeurs intermédiaires du module de compression diffèrent d'une façon notable de celles obtenues par la loi de la dépendance linéaire de la concentration (LCD) où le paramètre de désordre égal à

80 GPa. Cet écart est expliqué par la différence entre les valeurs du module de compression des composés binaires NiO (199.482GPa) et NdO (130.62GPa).

D'autre part, le matériau renferme des liaisons Ni-O et Nd-O et elles sont toutes deux responsables de la rigidité de ce matériau. Comme le module de compression du NiO est supérieur à celui de NdO, nous pouvons constater que la substitution des atomes Nd dans le NiO provoque une élimination des liaisons Ni-O pour être remplacées par des liaisons Nd-O et par suite engendre la diminution linéaire de la rigidité.

Tableau II.4 Paramètre cristallin et module de compression de l'alliage $Ni_{1-x}Nd_xO$ dans les deux configurations magnétiques : FM et AFM.

		Ce travail		Expérimental		Autres calculs	
		a (Å)	B (GPa)	a (Å)	B (GPa)	a (Å)	B (GPa)
$Ni_{1-x}Nd_xO$	Configuration magnétique						
NiO	AFM	4.126	199.482	4.16 [15],	145 [15]	4.18[17],	214 [17]
	FM	4.127	198.2890	4.177[16]		4.16[17]	
	AFM	4.4045	170.733				
	FM	4.385	165.93				
$Ni_{0.75}Nd_{0.25}O$							
$Ni_{0.5}Nd_{0.5}O$	AFM	4.65	133.78				
	FM	4.637	43.9317				
$Ni_{0.25}Nd_{0.75}O$	AFM	4.83	117.373				
	FM	4.829	129.600				
NdO	Non-spin polarisé	4.823	128.486				
	Spin polarisé	4.95	130.62	4.996 [27]		5.068 [28]	

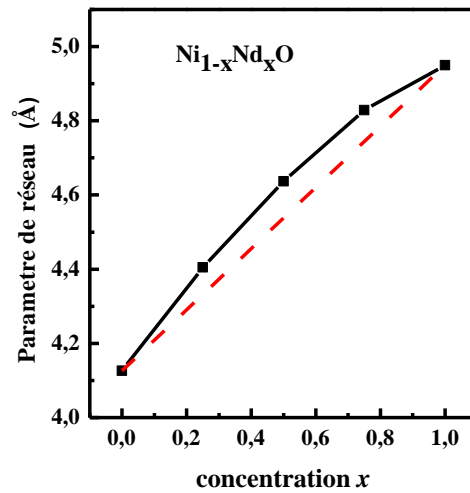


Figure II.10: Variation du paramètre cristallin en fonction concentration x de Nd: (ligne continue) les résultats obtenus par GGA-PBEsol ; (ligne pointillée) les valeurs obtenus par la loi de Vegard.

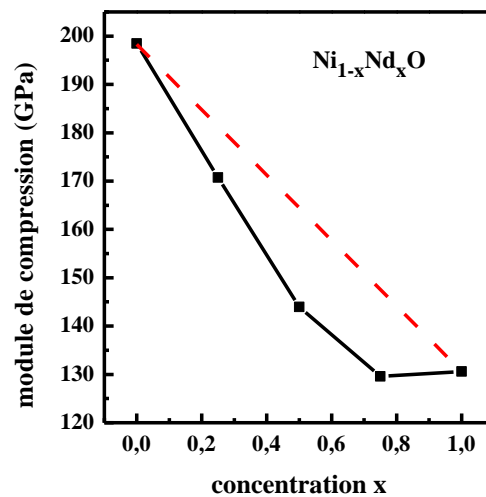


Figure II.11 Variation du module de compression en fonction de la concentration x de Néodyme: (ligne continue) les résultats obtenus par GGA-PBEsol, (ligne pointillée) les valeurs obtenus par LCD.

Conclusion

Dans cette partie, nous nous sommes surtout intéressés à l'étude de la stabilité de la configuration magnétique et au calcul des paramètres cristallographiques des alliages ternaires $\text{Ni}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$, $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ et $\text{Ni}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}$. L'application de La méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW) avec l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBEsol) s'est révélée très appropriée et performante pour l'étude des propriétés structurales des alliages dans la structure NaCl. L'étude de la stabilité de l'état magnétique de nos matériaux montre que le $\text{Ni}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ est un matériau de type AFM pour $0.25 \leq x \leq 0.75$. Toutefois, les alliages $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ et $\text{Ni}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}$ sont des matériaux FM pour les compositions $x= 0.5$ et 0.75 . De plus, l'optimisation de l'énergie a permis d'obtenir les valeurs des paramètres cristallins ainsi que les modules de compression de nos alliages. L'étude a montré un bon accord des paramètres cristallins avec ceux calculés expérimentalement avec une faible déviation positive par rapport à la loi de Vegard. Néanmoins, en ce qui concerne les modules de compression, des écarts notoires avec de larges facteurs de désordre par rapport à la loi de la dépendance linéaire de la concentration (LCD) ont été obtenus.

Références

- [1] W. B Zhanger, N. Yu, W. Y Yu and B. Y Tang, Euro. Phys. J. B. 64 (2008) 153-158.
- [2] F. Stavale, N. Nilius and H. J Freund, New J. Phys. 14 (2012) 033006 - 033020.
- [3] M. Berber, B. Doumi, A. Mokaddem, Y. Mogulkoc, A. Sayede and A. Tadjer, J. Comput Electron. 16 (2017) 542-547.
- [4] L. N. Lwis, Chem. Rev. 93 (1993) 2693-2730.
- [5] K.S. Ahn, Y. C. Nah and Y. E. Sung, Appl. Surf. Sci. 199 (2002) 259-269.
- [6] X. Chen, N. J. Wu, L. Smith and A. Ignatiev, J. Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 2700.
- [7] R. H. Wu, S. S. Lin, P. Shen and S. Y. Chen, J. Appl. Phys. A. 120 (2015) 1121-1132.
- [8] A. J. Hassan, J. Mod. Phys. 5 (2014) 2184-2191.
- [9] F. Taghizadeh, O.P.J. 6 (2016)164-169.
- [10] <https://wiki.fysic.dtu.dk.gpaw/tutorials/bandstructures/bandstructures.html>.
- [11] D.J. Singh, Plane waves pseudo potentials and the LAPW method. 2nd ed Washigton D.C. USA 2006.
- [12] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Hadsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, Vienne university of technology, Vienne Austria (2008).
- [13] J. Pedew, S. Burke and M. Emzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [14] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. 30 (1944) 244- 247.
- [15] Wyckoff RWG, Crystal structures. 2nd ed. 1. New York(NY): Wiley, 1963.
- [16] D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 79th ed. (CRC, Boca Raton, FL, 1998/1999).
- [17] T. Bredow and A. R. Gerson, Phys. Rev. B. 61 (2000) 5194-5201.
- [18] M. D. Towler and N. L. Allan, Phys. Rev. B. 50 (1994) 5041-5054.
- [19] A. A.Valeeva, R. A. Andrey and A. Pfitzner, Mon Hefte Chem. 146 (2015) 1205.
- [20] R. Ahuja, O. Ericsson, J. M. Wills and B. Johansson, J. Phys. Rev. B. 53 (1996) 3072-3079.
- [21] C. A. McCammon and L. G. Liu, Phys. Chem. Miner. 10 (1984) 106-113.
- [22] I. Jackson, S. K. Khanna, A. J. Geophys. 95 (1990) 21671- 21685.
- [23] Y. Fei, Am. Minera. 84 (1999) 272- 276.
- [24] R. E. Cohen, I. I. Mazin and D. G. Isaak, SCIENCE. 275 (1997) 654- 656.
- [25] I. Jackson, R. C. Liebermann and A. E. Ringwood, Phys. chem. Miner. 3 (1978) 11- 31.
- [26] L. Vegard Z, Phys. 5 (1921) 17.

- [27] G. Krill, M. F. Ravet, J. P. Kappler and L. Abadli, *Solide State Commun.* 33 (1980) 351-353.
- [28] J. M. Leger, N. Yacoubi and J. Lorigers, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2252- 2254.

Chapitre III :

Propriétés thermodynamiques des composés binaires et des alliages ternaires

Introduction

Les propriétés thermiques des matériaux sont des grandeurs qui caractérisent le comportement des matériaux lorsqu'ils sont soumis à une variation de la température. L'étude de ce type de propriétés nous permet de modéliser les transferts thermiques dans les systèmes complexes et de prédire leurs comportements thermiques. De plus, l'étude des propriétés thermiques des matériaux représente un enjeu important pour la quasi-totalité de l'activité industrielle: métallurgie, mécanique (résistance des matériaux soumis à des gradients de température), génie climatique, bâtiment (isolation thermique) et électronique (dissipation thermique dans les composants). Par ailleurs, la connaissance des propriétés thermodynamiques nous permet d'accéder à la compréhension et la prédiction des comportements des matériaux (stabilité thermique et chimique) et d'autre part de fournir des données importantes sur ces matériaux pour prévoir leur futur comportement dans leur environnement.

Les résultats obtenus dans cette thèse ont été réalisés totalement par l'application d'une méthode basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) où la température et la pression sont égales à zéro. Cette méthode nous permet d'étudier les propriétés de nos matériaux seulement dans l'état fondamental. En effet, le modèle du quasi harmonique de Debye a été présenté pour traiter les propriétés thermodynamiques à des températures et des pressions différentes à zéro. Ce modèle est essentiellement basé sur l'optimisation de l'énergie ($E - V$) par la méthode ab-initio.

Dans ce chapitre nous allons présenter l'effet de la température et de la pression sur les paramètres cristallographiques (paramètre du réseau et module de compression), la capacité calorifique (C_V), le coefficient de dilatation thermique et la température de Debye de nos composés binaires. Nous allons également vérifier la stabilité thermodynamique des alliages ternaires dans la configuration magnétique la plus stable de chaque matériau.

III.I Modèle du quasi harmonique de Debye

Pour évaluer les propriétés thermodynamiques et thermiques de $Ni_{1-x}(Ti, Fe, Nd)_xO$ à $x=0, 0.5$ et 1 , nous utilisons une méthode approximative basée sur la combinaison du modèle quasi-harmonique de Debye [1, 2] et le calcul du premier principe ($E-V$). Cette méthode a été implémentée dans le programme de Gibbs. Elle résout essentiellement la fonction de Gibbs $G(V; P)$ où cette dernière est représentée dans la relation suivante:

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta(V); T], \quad \text{III.1}$$

où $E(V)$ est l'énergie totale du système. $A_{vib}(\theta, T)$ est l'énergie libre de vibration de Helmholtz et qui peut être écrite comme suit [3] :

$$A_{vib}(\theta, T) = nkT \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\theta/T} \right) - D \left(\frac{\theta}{T} \right) \right] \quad \text{III.2}$$

n est le nombre d'atomes dans la molécule. $D(\theta/T)$ représente l'intégrale de Debye et son expression est la suivante [4]:

$$D(\theta/T) = \frac{3}{(\theta/T)^3} \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad \text{III.3}$$

La température de Debye est donnée par la relation ci-dessous:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[6\pi^2 V^{1/2} / 2n \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad \text{III.4}$$

M représente la masse molaire, σ est le facteur de Poisson et B_S est le module de la compression adiabatique [4]. Il est approximativement égal au module de la compression statique :

$$B_S \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad \text{III.5}$$

$f(\sigma)$ est donné par [5]:

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[\left(\frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad \text{III.6}$$

Pour une pression et une température données, on peut écrire pour la fonction de Gibbs [6] :

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad \text{III.7}$$

La résolution de l'équation III.7 donne la capacité calorifique C_V à volume constant. Les expressions de la capacité calorifique C_P à pression constante, l'entropie S et le coefficient de dilatation thermique sont comme suit [4]:

$$C_V = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad \text{III.8}$$

$$C_p = C_v (1 + \alpha \gamma T) \quad \text{III.9}$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad \text{III.10}$$

$$S = nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln \left(1 - e^{-\theta/T} \right) \right] \quad \text{III.11}$$

γ est le paramètre de Gruneisen et il est défini par,

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad \text{III.12}$$

Le modèle quasi harmonique de Debye nous permet de calculer l'effet de la température et de la pression sur les paramètres cristallographiques et sur les paramètres thermodynamiques à partir de l'optimisation $E-V$ à $T=0$ et $P=0$.

III.2 Résultats et discussion

III.2.1 Enthalpie de formation $\Delta H_{f,0}$

En thermodynamique, l'enthalpie de formation d'un corps pur ne peut être calculée d'une façon absolue car elle dépend de l'énergie interne. En effet, l'enthalpie de formation est l'énergie totale d'un système thermodynamique correspondant à la réaction de la formation d'une mole d'un composé chimique à une température donnée à partir des corps simples et purs qui sont dans un état stable et standard. D'autre part, l'énergie de formation est une grandeur mesurable et son unité dans le système international est le Joule par mole. Sa valeur permet d'apprécier la possibilité de réaliser les matériaux expérimentalement. Nous calculons l'enthalpie de formation par la relation suivante :

$$\Delta H_{f,0}(A_{1-x}B_xC) = E_{tot}(A_{1-x}B_xC) - [(1-x)E_{tot}(A) + (x)E_{tot}(B) + E_{tot}(C)] \quad \text{III.13}$$

Où E_{tot} est l'énergie totale et x est la concentration de l'élément substitué. Le Tableau III.1 donne les valeurs de nos calculs que nous comparons avec les valeurs expérimentales des enthalpies de formation de nos matériaux binaires et ternaires. Evidemment, toutes les valeurs calculées sont négatives ; ceci, justifie qu'il n'y a pas de perte d'énergie et que les structures

de nos matériaux sont stables. La valeur de l'enthalpie pour le NdO calculée par GGA-PBEsol est proche de la valeur expérimentale alors que les valeurs des enthalpies de NiO et de FeO sont sous-estimées par rapport à celles expérimentales.

Tableau III.1 Enthalpie de formation calculée par GGA-PBEsol des composés binaires et alliages ternaires.

Matériaux	Enthalpie de formation $\Delta H_{f,0}$ (Kj/mol)	
	Nos calculs	Expérimental
NiO	-153.011	-238.65 [7]
Ni _{0.75} Fe _{0.25} O	-343.58	-
Ni _{0.5} Fe _{0.5} O	-329.90	-
Ni _{0.75} Ti _{0.25} O	-724.772	-
Ni _{0.5} Ti _{0.5} O	-151.9	-
Ni _{0.75} Nd _{0.25} O	-627.352	-
Ni _{0.5} Nd _{0.5} O	-897.455	-
FeO	-235.012	-264.8 [8]
NdO	-148.72	-154.4 -138[9]

III.2.2 Effet de la température et de la pression sur les propriétés structurales

L'effet de la température et de la pression sur le paramètre du réseau et sur le module de la compression est montrés dans la Figure III.1 et la Figure III.2. Nous remarquons bien que pour une valeur de pression fixe, le paramètre du réseau des matériaux (binaires) est constant jusqu'à $T=100$ K. Ceci veut dire que le volume de nos matériaux n'est pas altéré. Lorsque la température est supérieure à 100K et pour une pression donnée, les paramètres du réseau des composés binaires augmentent. Dans ce cas, le volume du système croît aussi. On constate par contre que lorsque la pression croît le paramètre du réseau diminue pour une température fixe donnée. Ainsi, le volume diminue également. Nous concluons que les effets de la température et de la pression sur le paramètre du réseau sont inverses.

Pour le module de la compression, la Figure III.2 montre l'effet de la température et celui de la pression sur le module de compression de nos matériaux (composés binaires). Il est à constater que le module de compression pour une valeur fixe de la pression est constant si la température est inférieure à 100 K. Le même comportement a également été observé avec le paramètre de réseau. Aussi, nous remarquons que le module de compression diminue lorsque la température augmente pour une pression donnée. La décroissance ainsi observée du module de compression indique que la rigidité de nos matériaux décroît à son tour avec l'augmentation de la température. Par ailleurs, nous pouvons aussi remarquer l'effet de la pression sur le module de la compression et par conséquent sur la rigidité de nos matériaux qui augmentent lorsque celle-ci augmente à une température donnée.

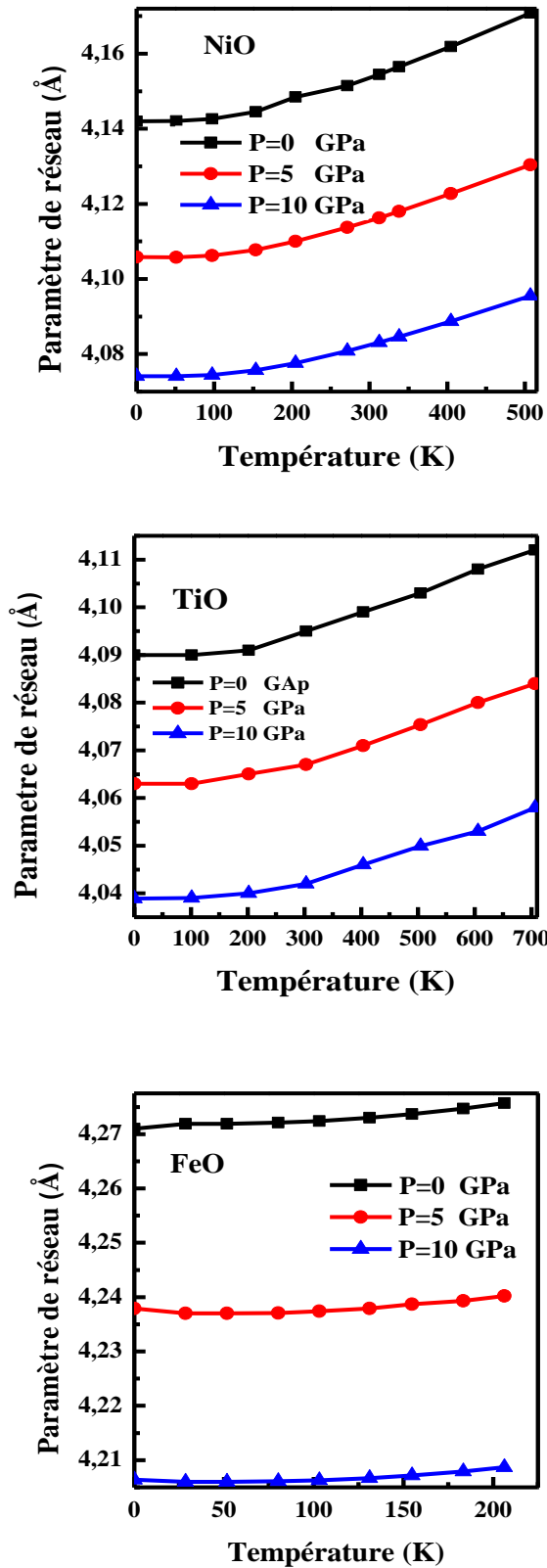


Figure III.1 Variation du paramètre de réseau en fonction de la température à différentes valeurs de pression pour nos matériaux binaires.

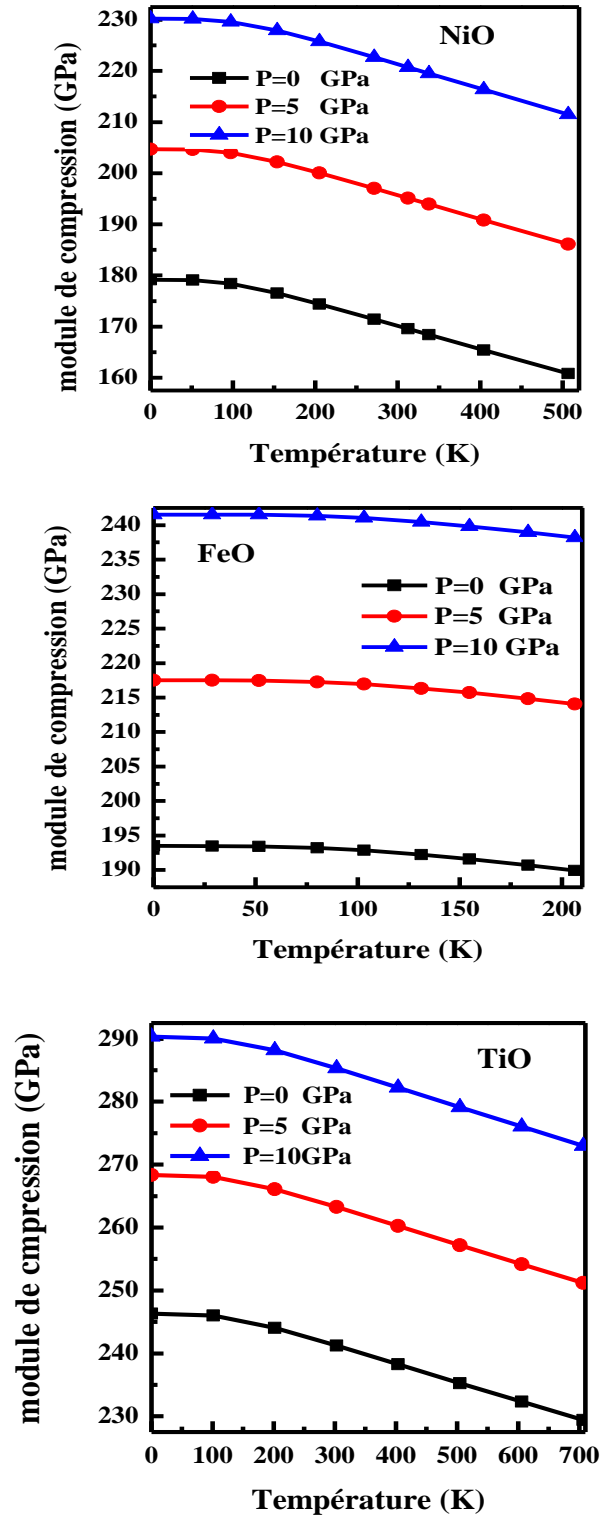


Figure III.2 Variation du module de compression en fonction de la température et de la pression pour nos matériaux binaires.

III.2.3 Effet de la température et de la pression sur les grandeurs thermodynamiques

III.2.3.1 Capacité thermique et la température de Debye

Le traitement et le calcul de la capacité thermique a été proposée par Debye en 1912 [10]. La capacité thermique est en fait une relation qui relie les caractéristiques thermiques d'un solide à ses propriétés élastiques [10]. Aussi, Dulong et petit [11] ont constaté qu'aux hautes températures la capacité thermique à volume constant C_v tend vers la limite $3RN$ (limite de Dulong-petit). Aux basses températures la capacité calorifique C_v augmente rapidement en T^3 [10]. Aux températures intermédiaires, la capacité thermique est dépendante de la température. Cette dépendance est complètement régie par les vibrations atomiques (phononiques) et qui peuvent être bien déterminées expérimentalement. La Figure III.3 représente les variations des capacités thermiques C_v et C_p en fonction de la température sous l'effet de la pression ($P=0, 5$ et 10 GPa) pour les composés binaires. Nous pouvons remarquer que lorsque la température est inférieure à 500 K la capacité thermique dépend de celle-ci. Aux hautes températures i.e., supérieure à 500 K, C_v tend vers la limite de Dulong-petit. Elle est proche de 199 J.mol^{-1} . D'autre part, pour une température donnée, les valeurs de la capacité calorifique à différentes pressions sont très proches. D'où, la capacité thermique est peu influencée par la pression. Par ailleurs, nous pouvons constater à partir de la Figure III.3 que lorsque la température augmente la capacité thermique à pression constant C_p augmente, comme elle décroît avec l'augmentation de la pression. Ainsi, la variation de C_p est similaire à celle de C_v aux basses températures, toutefois aux hautes températures, elle n'atteint pas une valeur limite.

Dans le modèle quasi-harmonique de Debye, les propriétés thermodynamiques d'un solide sont très sensibles aux vibrations des atomes. Lorsque la température augmente de zéro absolu, les atomes du solide entrent progressivement en vibration jusqu'à la température de Debye où, les vibrations atteignent leur maximum de modes possibles. Donc la température de Debye est une température caractéristique du comportement de la dureté du solide.

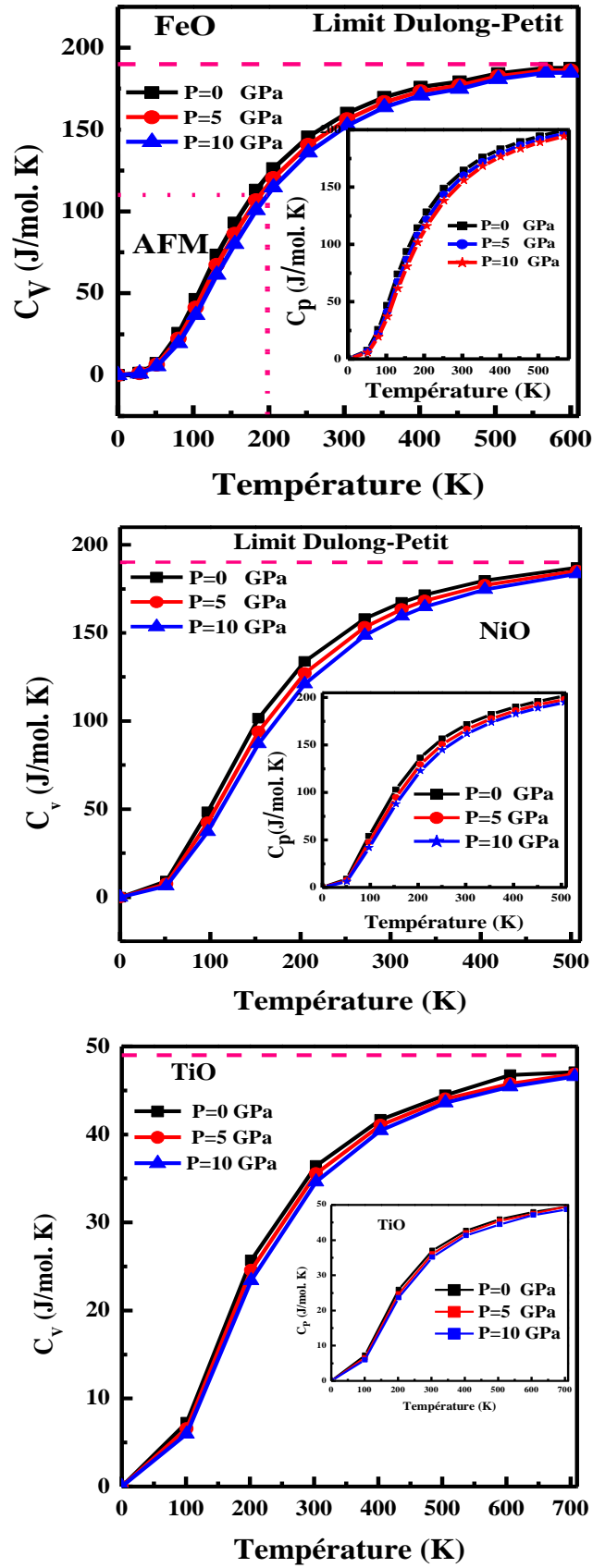


Figure III.3 Effet de la température et de la pression sur la capacité thermique.

La Figure III.4 montre la variation de la température de Debye en fonction de la température pour diverses la pression. Visiblement, la température de Debye est quasiment constante lorsque $T \leq 100$ K. Nous remarquons également que celle-ci décroît presque linéairement lorsque la température augmente. Manifestement, cette variation de la température de Debye θ_D est similaire à celle du module de compression. Il est à noter également que ces deux grandeurs ont le même comportement vis-à-vis de la pression. Ceci montre en définitive que ces matériaux sont durs et ont des températures de Debye élevées.

III.2.3.2 Coefficient de dilatation thermiques et l'entropie

Les corps solides se dilatent lorsque la température augmente. Un corps sous pression constante acquiert de l'énergie lorsque sa température change. Cette énergie thermique provoque les vibrations des atomes autour de leurs positions. Le coefficient de dilatation thermique est la valeur qui désigne le niveau d'augmentation des dimensions d'un corps, provoqué par une élévation de température. Autrement dit, le coefficient de dilatation mesure généralement l'augmentation relative du volume d'un système lorsque nous varions un seul paramètre (température, pression, concentration). La Figure III.5 illustre l'effet de la température sur le coefficient de dilatation thermique sous pression. Nous pouvons constater que α varie en T^3 . En revanche, aux plus basses températures (proches de zéro) le coefficient de dilatation thermique prend des valeurs proches de zéro. Il varie presque linéairement avec l'augmentation progressive de la température. Ceci montre que les atomes vibrent autour de leurs positions d'équilibre. Lorsqu'on augmente la température pour une valeur de la pression donnée, le coefficient de dilatation thermique croît lentement signifiant que les atomes oscillent autour de leurs positions jusqu'à atteindre une valeur presque constante. Cependant, pour une température donnée, le coefficient de dilatation décroît fortement avec l'augmentation de la pression.

L'entropie est également un paramètre très important en thermodynamiques. L'entropie est un paramètre qui caractérise le degré de désordre dans un système. Ce paramètre représente une fonction et est introduit dans le deuxième principe de la thermodynamique. La Figure III.6, nous donne la variation de l'entropie en fonction de la température pour différentes pressions. Il est bien visible que pour une pression donnée, l'entropie augmente en fonction de la température.

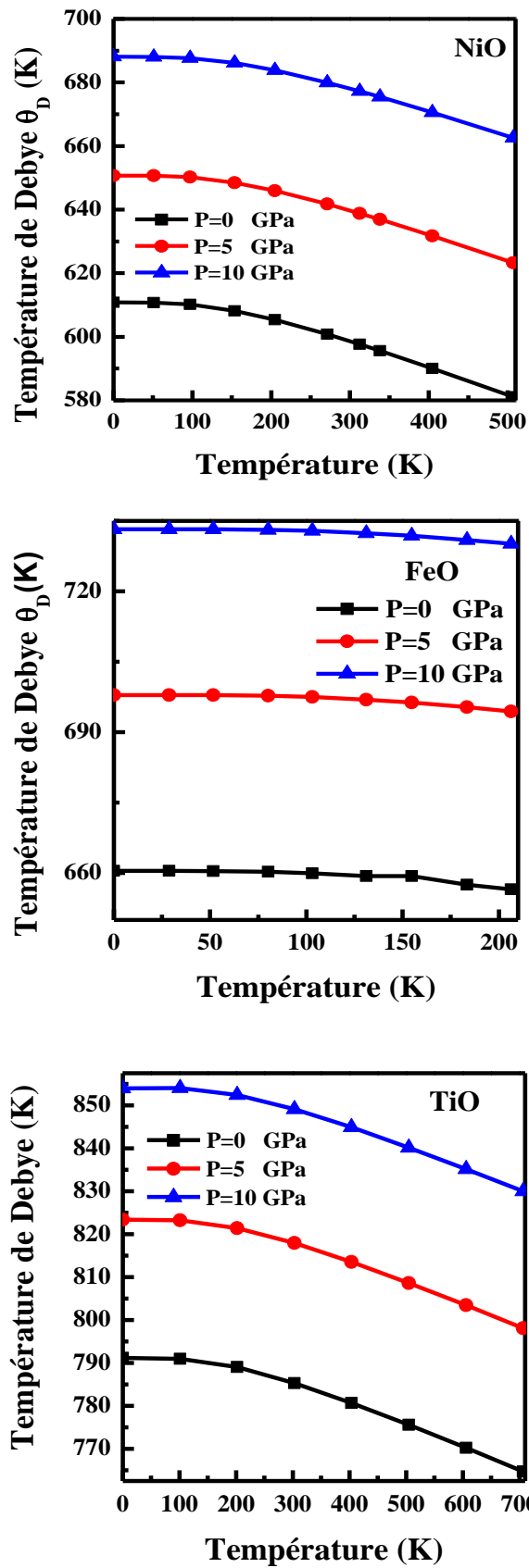


Figure III.4 Effet de la température et de la pression sur la température de Debye.

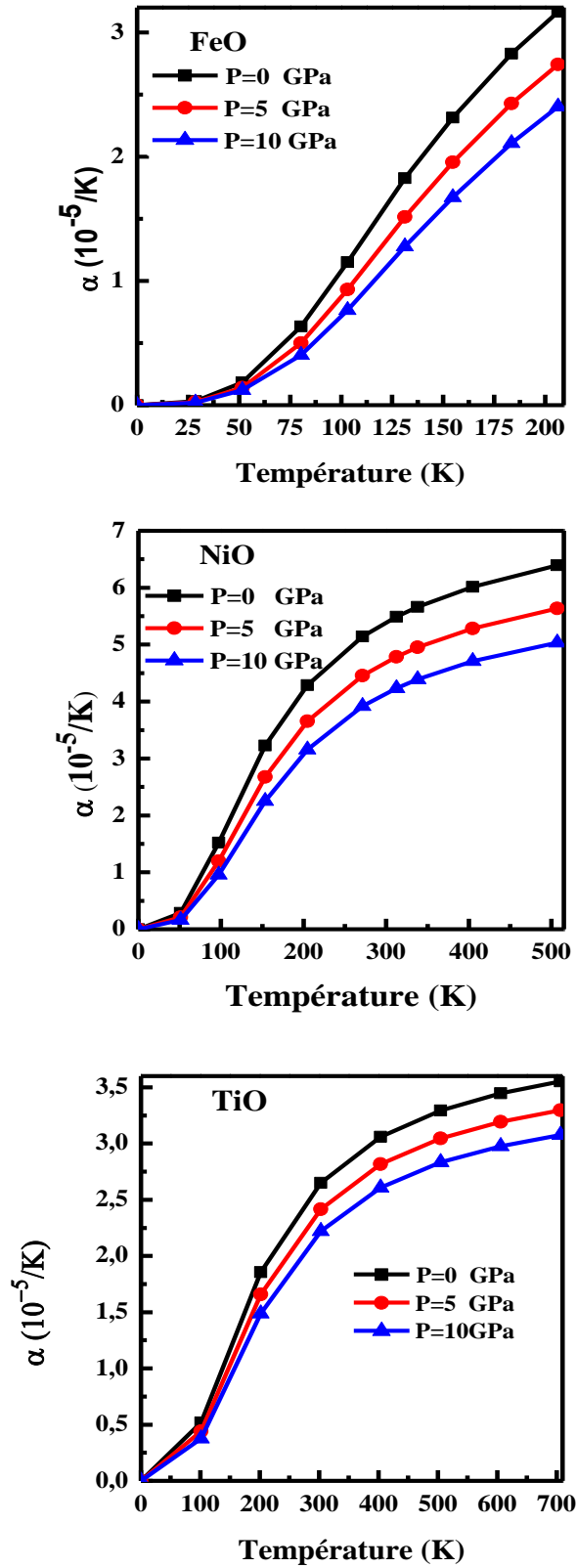


Figure III.5 Effet de la température et de la pression sur le coefficient de dilatation thermique.

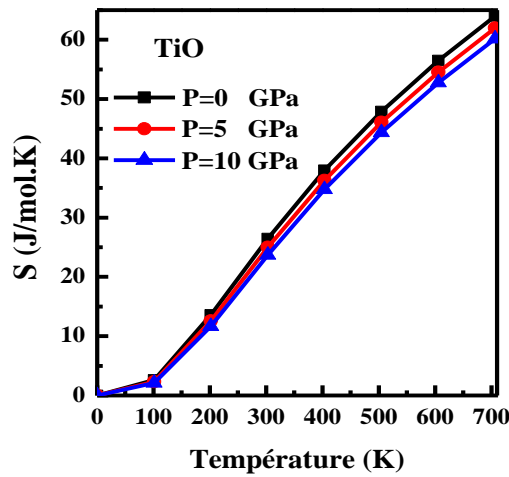
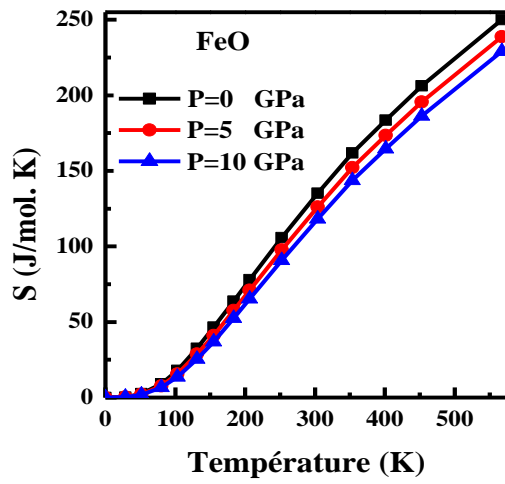
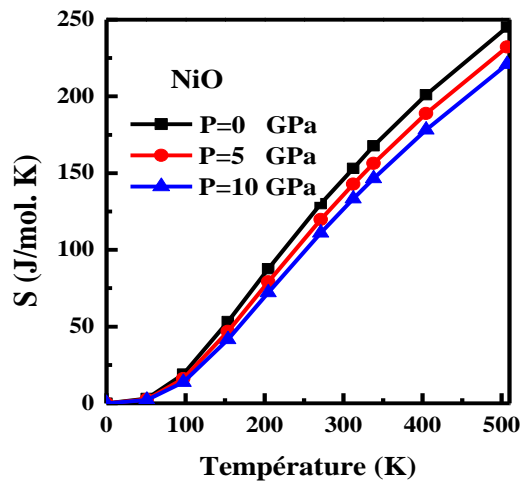


Figure III.6 Effet de la température et de la pression sur l'entropie de système.

Par ailleurs, à une température donnée, l'entropie diminue lorsque la pression augmente. Ce résultat indique que l'augmentation de la température provoque l'augmentation de la contribution vibrationnelle à l'entropie et par conséquent elle augmente avec la température.

Conclusion

Après l'étude de composés binaires (FeO, NiO et TiO) par le modèle quasi-harmonique de Debye et après avoir calculé l'enthalpie de formation des alliages ternaires $Ni_{1-x}(Ti, Fe \text{ et } Nd)_xO$: nous pouvons constater que :

-Les valeurs de l'enthalpie de tous nos matériaux sont négatives. Ceci montre qu'il n'y a pas de perte d'énergie et par voie de conséquence tous les matériaux sont stables.

-L'effet de la température et celui de la pression sur les paramètres cristallins sont opposés (le paramètre du réseau augmente en fonction de la température alors qu'il diminue en fonction de la pression).

-les oxydes NiO, FeO et TiO ont des températures de Debye élevées.

-les grandeurs thermodynamiques des matériaux étudiés augmentent avec l'augmentation de la température et décroissent avec l'augmentation de la pression.

References

- [1] Y. Zhang, X. Ke, C. Chen, J. Yang, P. Kent, Phys. Rev. B. 80 (2009) 024304-024316.
- [2] S. Feng, S. Li and H. Fu, Comput. Mater. Sci. 82 (2014) 45-49.
- [3] P. Singh and T. W. Ahmad, J. Pure. Appl & Ind. Phys. 1 (2011) 107-113.
- [4] M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luana, Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57-72.
- [5] F. Francisco, J. M. Recio, M. A. Blanco, A. M. Pendas and A. Costales, J. Phys. Chem. A. 102 (1998) 1595-1601.
- [6] J. P. Poirier, Introduction to the physics of the earth-s interior, 2nd ed. Oxford: Cambridge university press 39 (2000).
- [7] B. J. Boyle, E. G. King and K. C. Conway, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) 3835- 3837.
- [8] A. G. Ryabukhin, A. V. Roshin and V. E. Roshin, Russ. Metall. 2007 (2007) 14-16.
- [9] G. Y. Adachi and N. Imanaka, Chem. Rev 98 (1998)1479- 1514.
- [10] P. Debye, Ann. Phys. 39 (1912)789.
- [11] A. T. Petit and P. L. Dulong, Ann. Chim. Phys 10 (1819) 395.

Chapitre IV :

Propriétés électroniques et magnétiques de monoxyde de nickel substitué par Ti, Fe et Nd

Généralité

La théorie classique des bandes permet d'expliquer les caractères des matériaux (métallique, isolant ou semi-conducteur). Cette théorie a été mise en défaut pour la première fois dans les années 1937 suite aux travaux des physiciens néerlandais sur les métaux de transitions, comme l'oxyde de nickel. En effet, le comportement isolant et magnétique de ces matériaux de transition ne peut pas être expliqué par la théorie classique de bandes car elle est basée totalement sur le contrôle de courant de charge, électrons de charge négative et trous de charge positive [1]. On sait que l'électron possède un moment magnétique propre qui s'appelle le moment de spin ou bien spin. Ce dernier sert de base pour l'étude des propriétés magnétiques des atomes qui constituent la matière. La compréhension du magnétisme est bien établie depuis le XXe siècle, particulièrement dans le domaine atomique où les règles de Hund permettaient d'écrire l'état magnétique d'un atome en phase gazeuse. En outre, au niveau du solide cristallin, la théorie de bande électronique est bien là pour la compréhension des phénomènes magnétiques notamment le ferromagnétique, l'antiferromagnétique et le paramagnétique.

Au niveau de l'électronique de spin, les principaux enjeux concernent l'étude du magnétisme et la physique de spin des électrons de conduction dans les structures nanométriques. Elle s'intéresse à la découverte de nouveaux matériaux tels que les demi-métaux antiferromagnétiques et ferromagnétiques. Dans un système antiferromagnétique, les interactions d'échange entre les spins électroniques localisés tendent à aligner les spins plus proches voisins dans la même direction mais avec des orientations opposées. Il est également possible d'observer un état analogue à l'antiferromagnétisme avec des électrons itinérants et on parle alors d'onde de densité de spin. En 1995, Van Lenken et de Groot [2] ont exposé l'idée de demi- métal antiferromagnétique (*HMAFM*). C'est un matériau dont la structure de bande résolue en spin contient une bande de conduction qui coupe l'énergie de Fermi. Il existe en même temps un gap dans l'autre direction de spin où le moment magnétique total est nul [3].

En 1907 P. Weiss [4] a tenté une première fois d'expliquer et analyser quantitativement via la mécanique quantique le comportement des corps ferromagnétiques. Il a été mis en évidence qu'au niveau des corps ferromagnétiques, l'origine du champ assure l'alignement des moments magnétiques, et l'interaction entre les spins des électrons. Cette interaction appelée

interaction d'échange, a été proposée par Heisenberg. L'Hamiltonien d'échange est défini par:

$$H = -2J_e S_1 S_2 \quad \text{IV.1}$$

Ave J_e l'interaction d'échange entre deux atomes 1 et 2 dont les spins sont respectivement S_1 et S_2 .

En revanche, les complexes de métaux de transition sont totalement liés à leurs sous-niveaux *nd* incomplets. Vers les années 1930 [5- 7], plusieurs physiciens ont alors proposé la théorie de champ cristallin afin d'expliquer les propriétés magnétiques des ions de groupe de fer. La théorie de champ cristallin émet généralement l'hypothèse de l'existence d'un champ électrique dans un cristal et qui résulte des atomes voisins. Dans cette théorie, les orbitales voisines sont modélisées comme étant des groupes ponctuels négatifs [1], où la taille et la nature des effets du champ cristallin dépendent essentiellement de la symétrie de l'environnement octaédrique local. D'autre part, la plupart des métaux de transition se compose d'un ion du métal de transition qui se situe au centre d'un octaèdre et entouré par des ions de charges négatives c'est-à-dire l'oxygène. Ce champ cristallin provient principalement de la répulsion électrostatique de la négativité des électrons dans les orbitales d'oxygène. La Figure IV.1 montre l'environnement octaédrique de l'oxyde d'un métal de transition.

Par ailleurs, les orbitales *d* des métaux de transition se divisent généralement en deux niveaux énergétiques, l'orbite t_{2g} qui réside principalement entre les axes *x*, *y* et *z* (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}), et l'orbite e_g qui est située sur les derniers axes (d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$). La Figure IV.2 représente la distribution angulaire des orbitales *d* des métaux de transition.

Au cours de ce quatrième chapitre, nous présentons les résultats des propriétés électroniques et magnétiques de nos alliages $Ni_{1-x}(Ti, Fe, Nd)_xO$ obtenus par la méthode des ondes planes augmentés linéairement (FP-LAPW). Nous commençons tout d'abord par traiter la structure de bande électronique et le gap de spin. Ensuite nous concentrons notre étude sur la densité d'états électroniques partiel et totale et finalement nous clôturons notre analyse par le calcul du moment magnétique de spin.

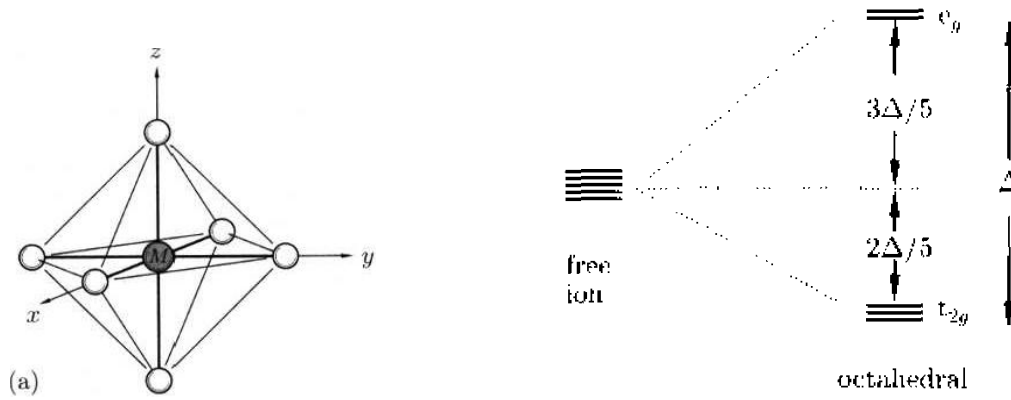


Figure IV.1 Environnement octaédrique de l'oxyde et du métal de transition [1].

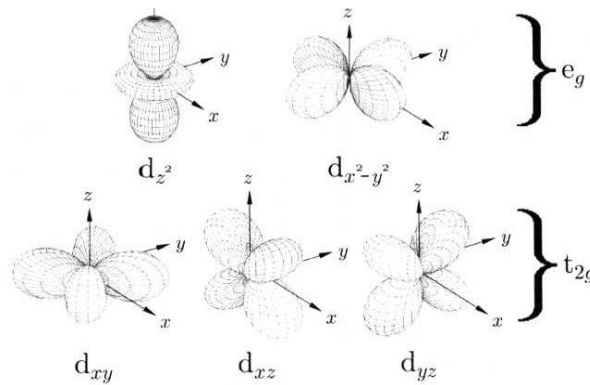


Figure IV.2 Distribution angulaire de l'orbitale d dans les métaux de transition [1].

IV.1 Détails de calculs

Afin de connaître la configuration magnétique la plus stable, les résultats obtenus des propriétés électroniques et magnétiques de l'oxyde NiO lors de la substitution par des éléments magnétiques Ti, Fe et Nd notamment $Ni_{1-x}Ti_xO$, $Ni_{1-x}Fe_xO$ et $Ni_{1-x}Nd_xO$ seront globalement exposés dans ce chapitre. Ces trois atomes magnétiques de substitution diffèrent l'un de l'autre et leurs configurations électroniques sont: Ti : $[Ar]4s^23d^2$, Fe : $[Ar]4s^23d^6$ et Nd : $[Xe]6s^24f^4$.

Essentiellement, l'ensemble de nos calculs des propriétés électroniques et magnétiques ont été réalisés par la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémenté dans le code Wien2K [8]. Nous utilisons l'approximation GGA-PBEsol et le potentiel modifié par Back – Johnson GGA-mBJ [9] pour le traitement des composés binaires NiO, TiO et FeO ainsi que les alliages ternaires de NiO substitué par les métaux de transition Ti et Fe. Concernant le NdO et le $Ni_{1-x}Nd_xO$, le paramètre d'Hubbard (U) est nécessaire pour l'analyse de l'état f dans les propriétés électroniques et magnétiques. De ce fait, les approximations GGA+ U et GGA-mBJ+ U ont été

spécialement appliquées. Pour la convergence de l'énergie totale réalisée par maille, nous avons pris 500 comme nombre de points k utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin pour la maille primitive avec une énergie de coupure $R_{mt}K_{max} = 8$.

IV.2 Résultats et discussion

Avant d'analyser les propriétés électroniques et magnétiques du monoxyde NiO substitué par des atomes magnétiques (i.e., $Ni_{1-x}(Ti, Fe \text{ et } Nd)_xO$), nous examinons d'abord les propriétés électroniques et magnétiques des oxydes binaires NiO, TiO, FeO et NdO visant à connaître l'origine de la configuration magnétique (ferromagnétique ou antiferromagnétique) dans l'oxyde de nickel substitué par des éléments magnétiques. La deuxième raison est celle qui consiste à savoir l'influence des atomes magnétiques sur l'optimisation de la structure électronique et les propriétés magnétiques.

IV.2.1 Propriétés électroniques et magnétiques des composés binaires

IV.2.1.1 Structure de bande

Les structures de bandes des composés binaires étudiés dans cette partie de notre travail ont été calculées en utilisant nos valeurs des paramètres de la maille théorique qui sont obtenus par la méthode FP-LAPW. Les Figures IV. 3- IV.6 représentent les structures de bande de nos composés binaires NiO, TiO, FeO et NdO dans les deux directions de spin (majoritaire et minoritaire) selon les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin. Elles ont été effectuées par le biais des deux approximations i.e., la GGA-PBEsol et mBJ-GGA. Cette dernière approximation est utilisée pour l'amélioration des valeurs de gap afin qu'ils soient les plus proches possibles des résultats obtenus expérimentalement. Pour bien traiter l'état f dans le NdO, les approximations GGA+ U et mBJ-GGA+ U ont été également appliquées.

Les résultats obtenus par la GGA-PBEsol pour le NiO dans les deux configurations de spin majoritaire et minoritaire montrent que la valeur du gap est nulle. Ce composé est un métal antiferromagnétique où le niveau de Fermi est plein et la polarisation de spin dans ce dernier est nulle (Figure IV.3). Par ailleurs, l'approximation GGA-mBJ indique que le NiO est un isolant à un large gap indirect ($L \rightarrow \Gamma$) dans les deux directions de spin (Figure IV.3). Ce résultat est en bon accord avec les autres résultats théoriques [9, 10] et expérimentaux [11, 12]. Les valeurs de gap pour le NiO dans les deux configurations sont totalement représentées dans le Tableau IV.1. Il est évident que notre valeur de gap calculée par GGA-mBJ est en bon accord avec les résultats de Sato [11]. Toutefois, elle est surestimée en comparaison avec la valeur obtenue par Zhang [12].

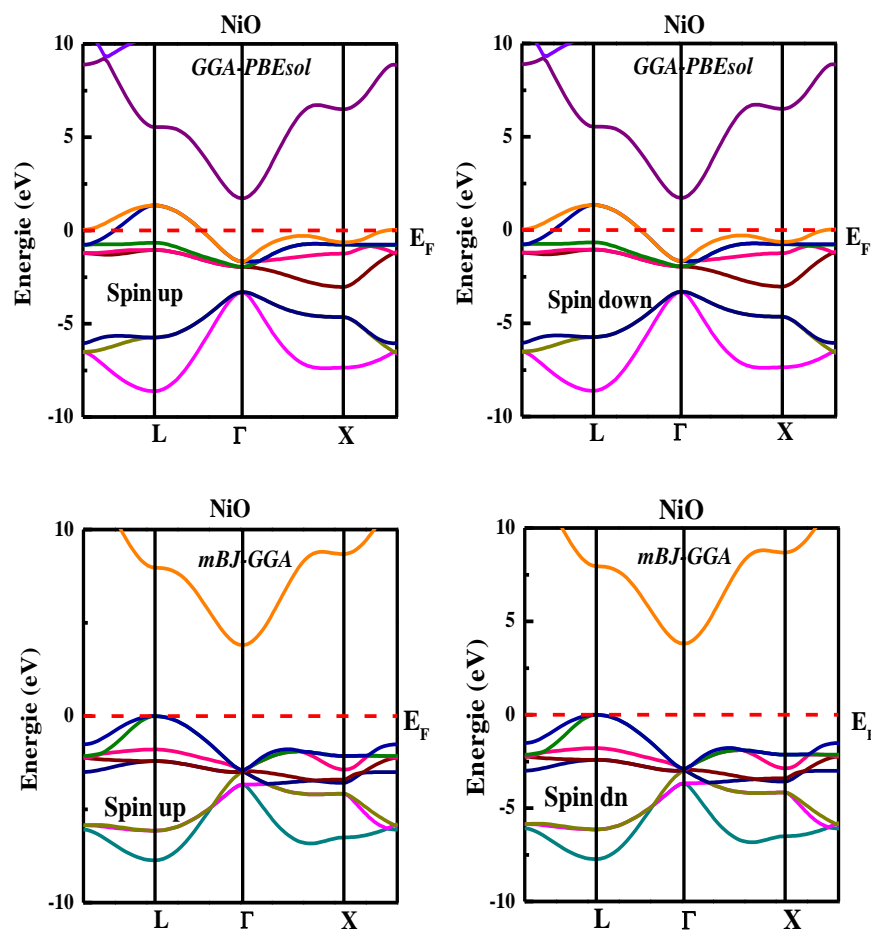


Figure IV.3 Structure de bandes électroniques pour le NiO calculées par GGA-PBEsol et par mBJ-GGA.

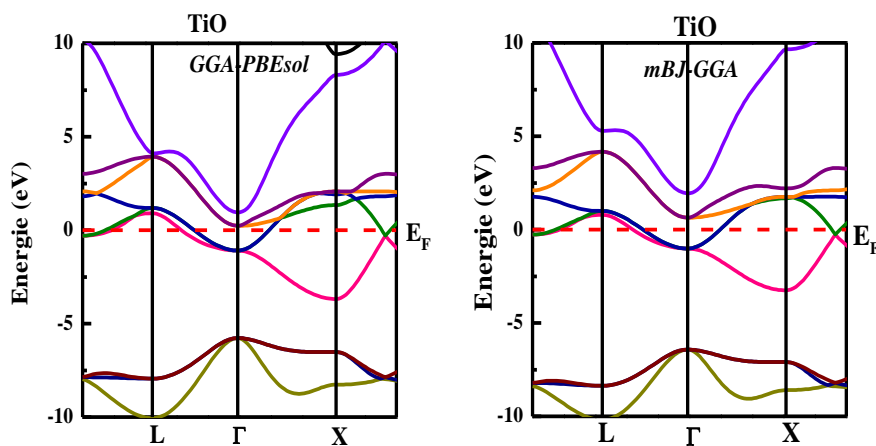


Figure IV.4 Structures de bandes pour le TiO calculées par GGA-PBEsol et par GGA-mBJ.

D'autre part, les résultats obtenus pour le TiO sont également illustrés dans la Figure IV.4. Comme ces résultats montrent clairement que le niveau de Fermi est plein, le monoxyde de Titane est donc un métal. Notre résultat concorde bien avec celui de Frandon [13].

Les Figures IV.5 et IV.6 montrent les structures de bandes du monoxyde de Fer (FeO) et du monoxyde de Néodyme (NdO). La GGA-PBEsol montre clairement que le FeO est un métal antiferromagnétique fort dans les deux directions de spin. Ce résultat est en très bon accord avec celui de Rodl [14]. En effet, nous pouvons remarquer l'homogénéité de la structure de bande du FeO dans la direction de spin majoritaire et de spin minoritaire indiquant que la polarisation de spin au niveau de Fermi est nulle. D'autre part, la GGA-mBJ identifie un autre caractère pour le FeO où ce dernier présente un large gap indirect ($L \rightarrow \Gamma$) et un niveau de Fermi totalement vide. Ainsi, le FeO est un isolant dans les deux configurations de spin (majoritaire et minoritaire). Ce résultat est en bon accord avec d'autres résultats théoriques [9, 15] et expérimentaux [16]. La valeur du gap du FeO est montrée dans tableau IV.1. Nous pouvons conclure que la valeur de gap calculée par la GGA-mBJ est en bon accord avec celle trouvée expérimentalement par Koloren [16]. En effet, les deux approximations GGA+U et GGA-mBJ+U montrent que le NdO est un métal magnétique dans les deux directions de spin. Ces résultats concordent bien avec ceux de la littérature notamment théoriques et expérimentaux [17, 18]. La polarisation de spin au niveau de Fermi calculée pour le NdO par les deux approximations GGA+U et GGA-mBJ+U est donnée dans le Tableau IV.2

IV.2.1.2 Densité d'état et moment magnétique

Les Figures IV.7- IV.10 montrent aussi bien la densité d'état DOS totale que partielle pour les monoxydes NiO, TiO, FeO et NdO obtenues par la GGA-PBEsol, GGA-mBJ, GGA+U et GGA-mBJ+U. Dans les oxydes NiO, TiO et FeO, l'état p de l'anion (O) prédomine faiblement dans la bande anti-liante au dessus de l'énergie zéro (la bande de conduction). De plus, les bandes de valence de ces composés binaires sont caractérisées essentiellement par les orbitales d des métaux de transition (Ni, Ti et Fe) et les orbitales p de l'anion (O) dans les plus haut niveaux énergétiques de cette bande. La contribution de l'état s de l'anion (O) est située dans les plus bas niveaux énergétiques. La GGA-PBEsol montre que les niveaux de Fermi de NiO et celui de FeO sont globalement occupés par l'état d du métal de transition. Il est à noter la faible contribution de l'état p de l'atome d'oxygène.

La GGA-mBJ montre que l'hybridation $p-d$ de l'anion (O) et le cation (Ni, Fe) pour les oxydes NiO et FeO existe spécifiquement au dessous du niveau de Fermi et la bande anti-liante est occupée par l'état d des atomes de transitions (Ni, Fe). Pour le TiO, son niveau de

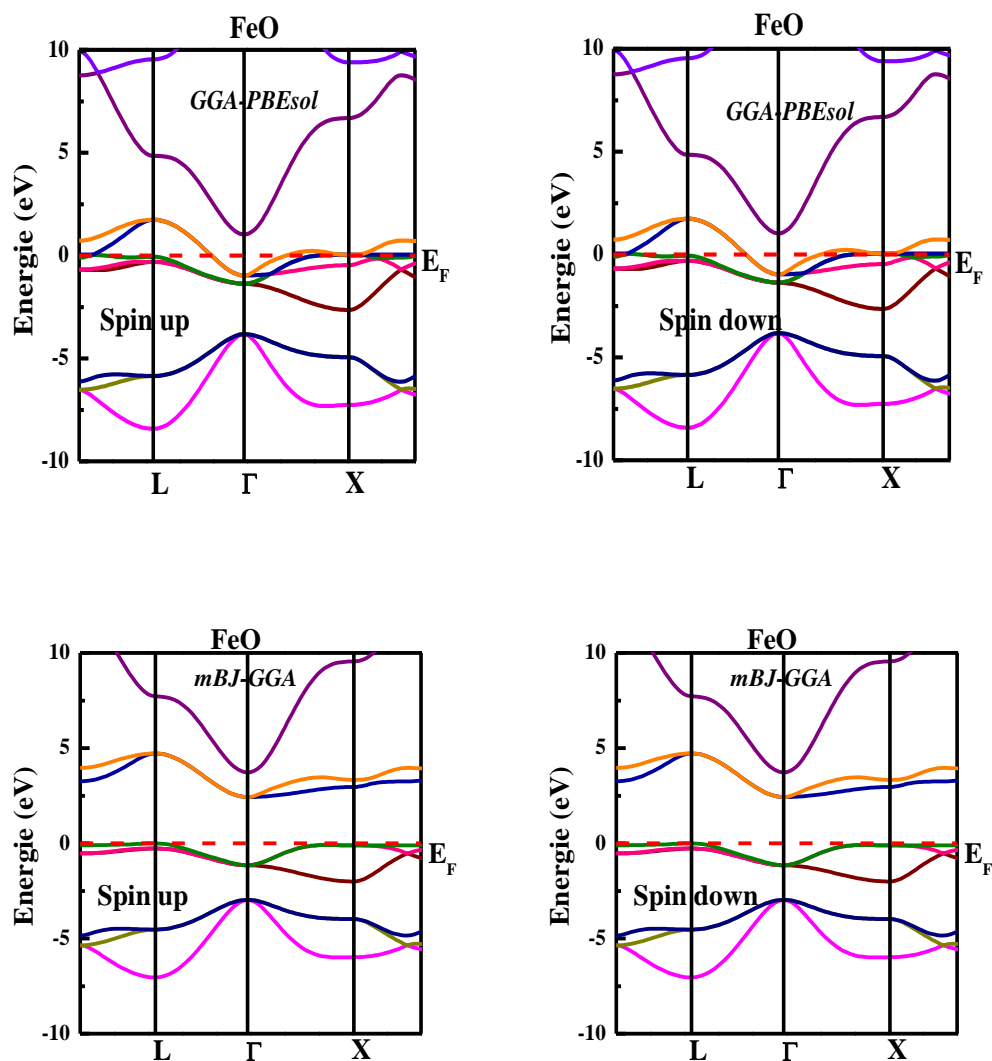


Figure IV.5 Structures de bandes électroniques de l'oxyde FeO obtenues par GGA-PBEsol et mBJ-GGA.

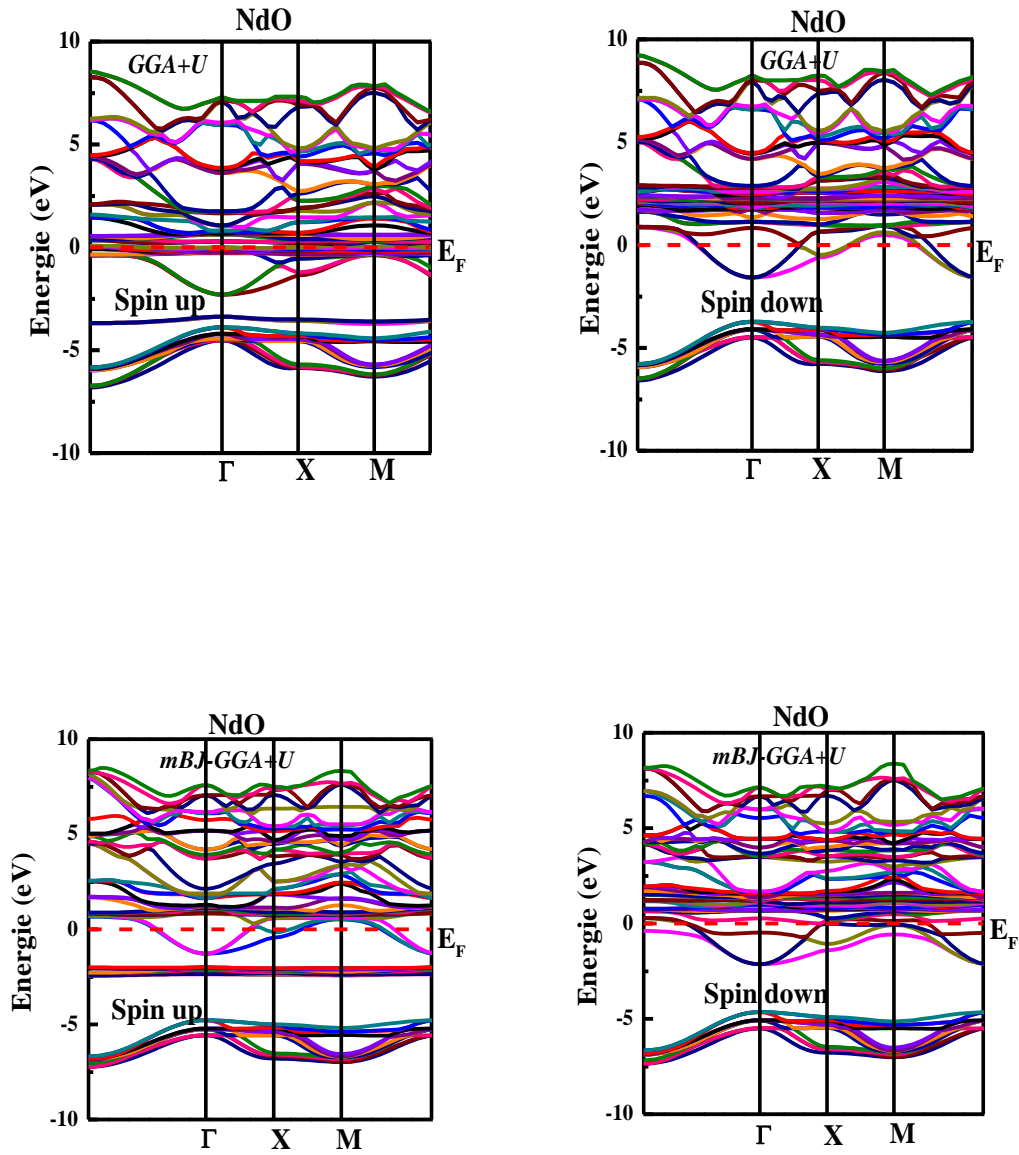


Figure IV.6 Structures de bandes de NdO calculées par GGA-mBJ et par GGA-mBJ+U.

Fermi est visiblement rempli par l'état d de l'élément titane (Ti) avec une très faible contribution de l'état p de l'atome d'oxygène (O). L'hybridation $p-d$ entre l'Oxygène et le Titane est aussi présente en bas du niveau de Fermi. En réalité, la faible hybridation entre les états de l'anion (O) et des cations (Ni, Ti et Fe) dans la bande de valence est une indication que ces composés binaires ont des caractères ioniques.

Concernant l'oxyde NdO, la GGA+ U montre que la bande de conduction du monoxyde de Néodyme est marqué par l'état f de l'élément Nd et également par le caractère p de l'atome oxygène O (Figure IV.9). D'autre part, la bande de valence de ce composé binaire se divise en deux régions principales ; la première réside au plus bas niveau énergétique identifié par l'état s - O avec une contribution de p - Nd. La deuxième zone contient la forte hybridation entre l'état f de l'élément Nd et l'état p de l'oxygène O. Cette hybridation nous permet ainsi de constater que le caractère de NdO n'est pas ionique. En outre, le niveau de Fermi est généralement occupé par les électrons de l'état p - O. la densité d'état (DOS) totale et celle partielle de NdO obtenues par GGA-mBJ+ U sont présentées dans la Figure IV.10. Évidemment, nous pouvons remarquer que le niveau de Fermi est dû à l'état f de terre rare, la bande de conduction et la faible contribution de p -O.

Des calculs de la densité d'état électronique partielle ont également été effectués. Les moments magnétiques totale et local paraissent nuls pour les composés NiO et FeO en raison des interactions antiferromagnétiques. La valeur du moment magnétique de l'oxyde NdO est tout aussi présentée dans le Tableau IV.3. Il peut provenir des interactions ferromagnétiques entre les états $4f$ de Néodyme et $2p$ d'Oxygène. Notre calcul du moment magnétique de Nd est en bon accord avec le résultat obtenu par Lopato [19]

III.2.1.3 Densité de charge électronique

La densité de charge électronique est aussi une autre façon d'étudier les propriétés électroniques de nos composés. Les Figures IV.11 et IV.12 présentent la densité de charge électronique de spin majoritaire obtenue par GGA-PBEsol et GGA+ U . De toute évidence, les liaisons de ces composés binaires TiO et FeO sont ioniques en raison du transfert de la charge des cations (Ti et Fe) vers l'anion (atome d'Oxygène) qui représente l'atome le plus électronégatif. La distribution de la charge entre le cation et l'anion donne lieu à une faible hybridation des états $2p$ - $3d$. Pour le NiO, la densité de charge dans Ni et O présente un degré de covalence bien que le transfert de deux électrons vers le Nickel (cation) prévoit un caractère ionique. Par ailleurs, nous remarquons à partir de la Figure IV.13 que la liaison entre l'atome de l'Oxygène et celui du Néodyme est de nature covalente.

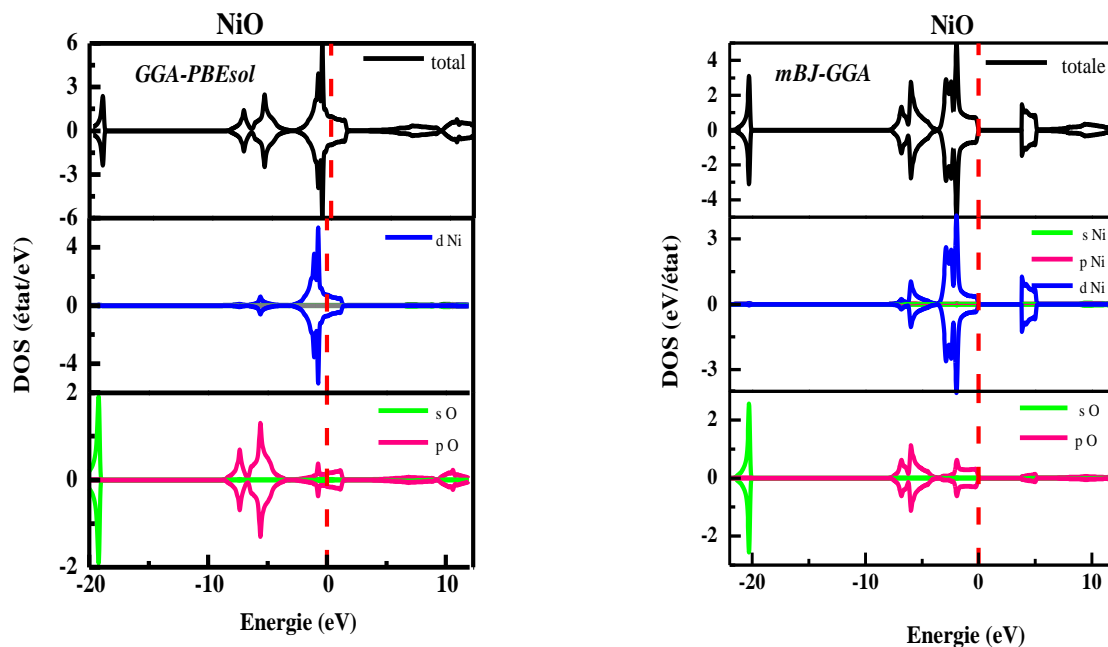


Figure IV.7 Densité d'état (DOS) totale et partielle pour NiO obtenues par la GGA-PBEsol et par mBJ-GGA.

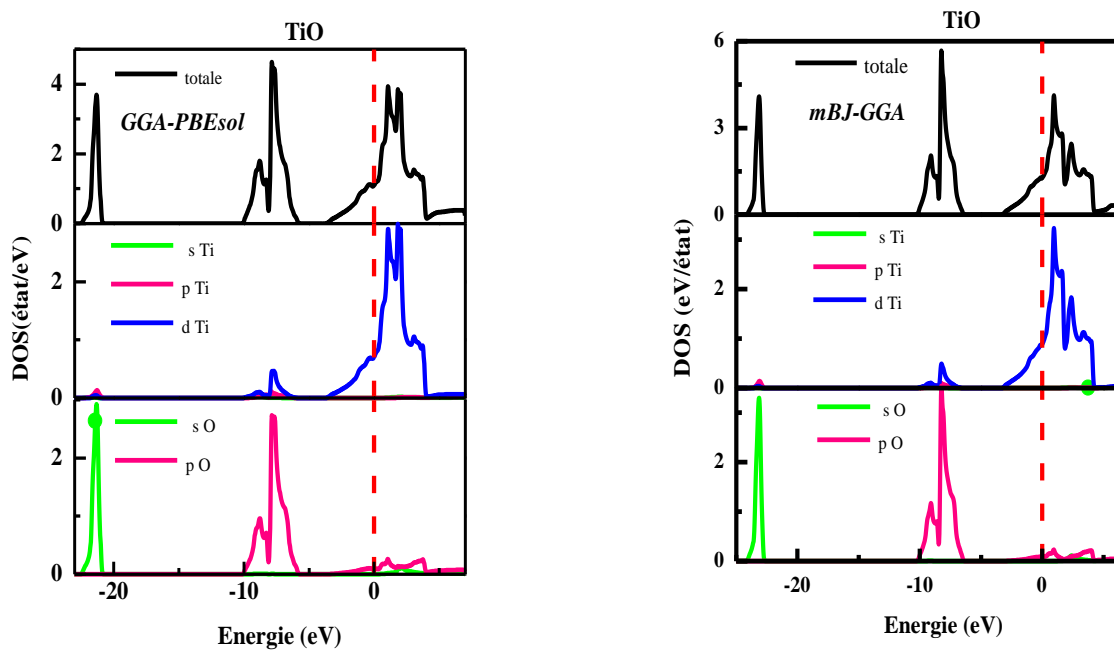


Figure IV.8 Densité d'état (DOS) totale et partielle pour TiO obtenues par GGA-PBEsol et par GGA-mBJ.

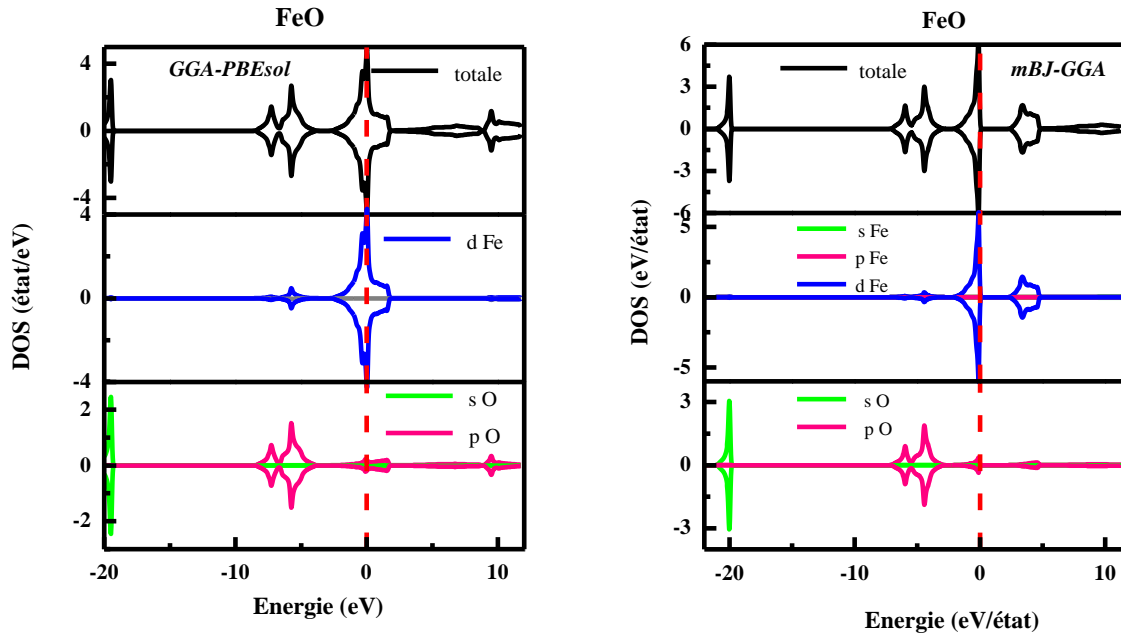


Figure IV.9 Densité d'état (DOS) totale et partielle pour FeO obtenues par GGA-PBEsol et par mBJ-GGA.

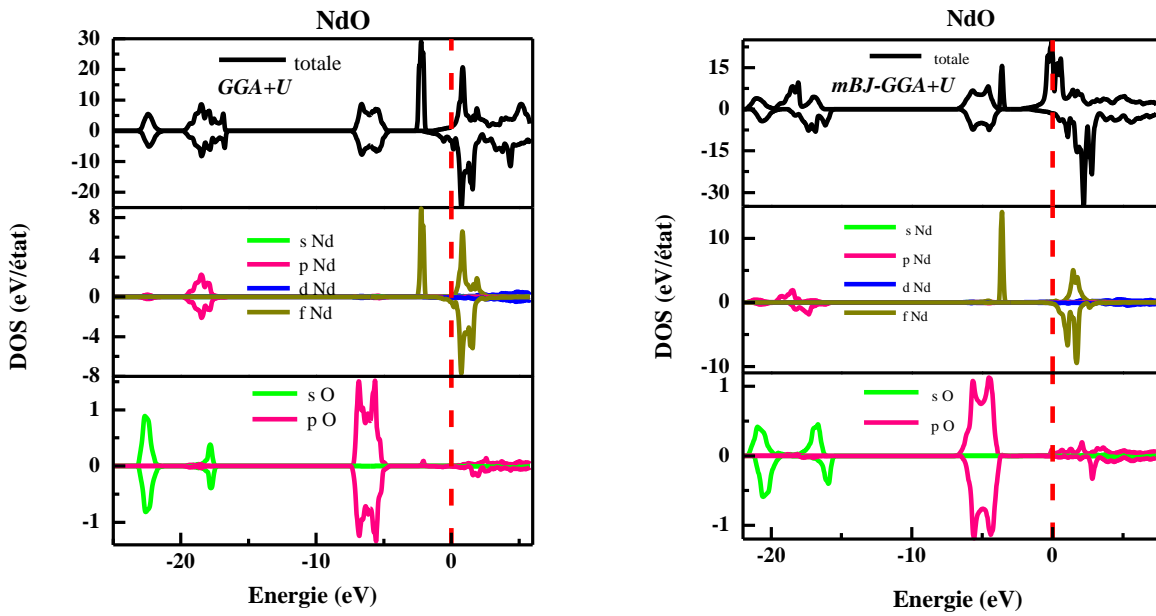


Figure IV.10 Densité d'état (DOS) totale et partielle pour NdO obtenues par GGA+U et par GGA-mBJ+U.

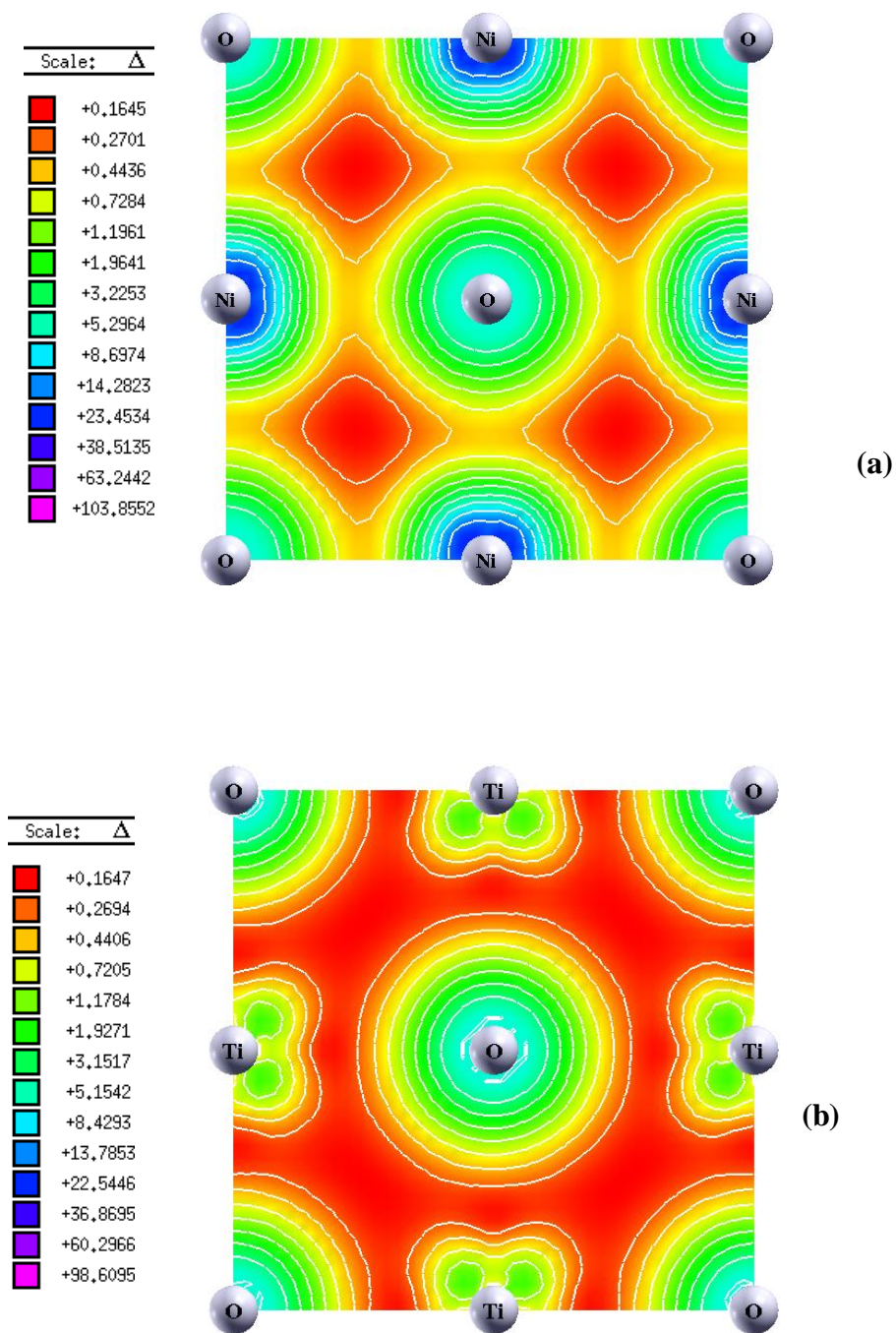


Figure IV.11 Densité de charge électronique obtenue par GGA-PBEsol : (a) pour NiO et (b) pour TiO.

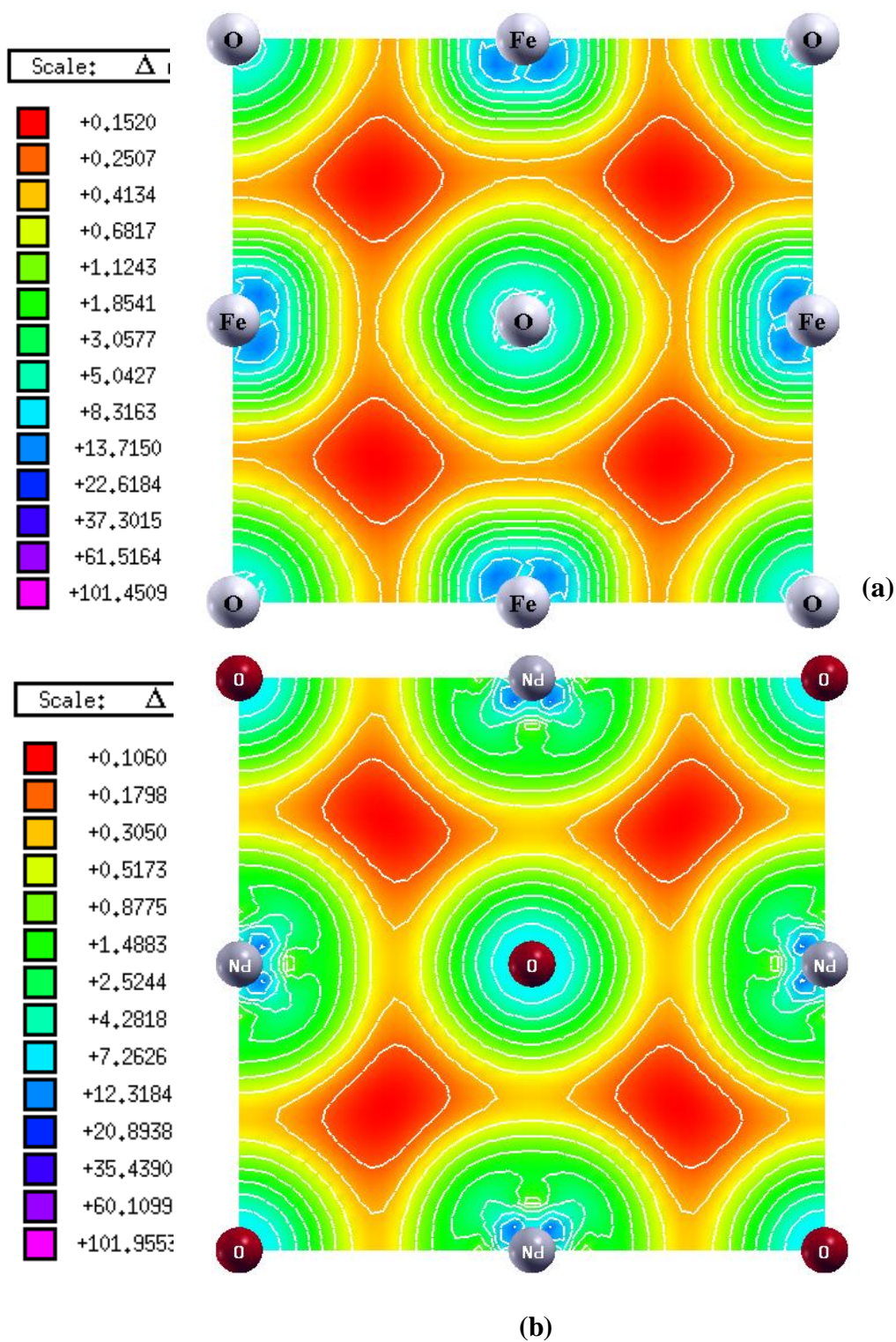


Figure IV.12 Densité de charge électronique pour FeO et NdO.

IV.2.2 Propriétés électroniques et magnétiques de $\text{Ni}_{1-x}(\text{Ti}, \text{Fe})_x\text{O}$

IV.2.2.1 Structure de bande

Dans cette partie, nous étudierons la structure de bande électronique de nos matériaux $\text{Ni}_{1-x}(\text{Ti}, \text{Fe})_x\text{O}$ à différentes compositions x . Les paramètres de réseau sont optimisés dans la configuration la plus stable (FM ou AFM) suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin d'une maille cubique pour les spins majoritaires et minoritaires. Le calcul de la structure de bande a été réalisé par l'approximation GGA-PBEsol et le potentiel modifié par Back-Johnson GGA-mBJ.

La Figure IV.13 présente les structures de bandes des compositions $\text{Ni}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) calculées par l'approximation GGA-PBEsol. Il est visible que, les structures de bandes sont caractérisées par trois régions de valence: la première occupe la région la plus basse autour de -20 eV, la deuxième domine entre les énergies -10 et -5.7 eV et la troisième de -5 eV jusqu'au niveau de Fermi. D'autre part, la Figure IV.14 montre les structures de bandes de $\text{Ni}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ obtenues par le potentiel GGA-mBJ. Visiblement, la GGA et la GGA-mBJ donnent des caractères différents pour le $\text{Ni}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$. Ainsi, la GGA indique que ces alliages sont des métaux AFM forts dans les deux directions de spin (spin haut et spin bas) à $x=0.25, 0.5$ et 0.75 . Par ailleurs, la GGA- mBJ prédit un large gap indirect ($\Gamma \rightarrow \text{R}$) pour $x=0.25$ et un petit gap indirect ($\Gamma \rightarrow \text{R}$) pour la concentration $x=0.5$ dans les spins minoritaire. Du côté de spins majoritaires, nous pouvons remarquer que la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent et la valeur du gap est nulle. Ceci montre que ces alliages sont des semi-métaux AFM. Toutefois, pour la concentration $x=0.75$ le matériau a un caractère métallique. Les structures de bande dans les deux directions de spin ont également été étudiées pour $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) dans cette partie. La Figure IV.15 présente les structures de bande de nos matériaux calculées via l'approximation GGA-PBEsol. Il est visible que les caractères de ces alliages dans les spins majoritaires et les spins minoritaires sont différents. La bande de valence dans les spins hauts a trois zones. La première est situé à environ -20 eV, la deuxième s'étale entre -9 et -4.7 eV alors que la dernière se situe entre -4.5 eV et le niveau de Fermi. Les résultats obtenus de ces alliages montrent la présence d'un gap indirect ($\Gamma \rightarrow \text{R}$) dans les spins minoritaires et un caractère métallique au niveau des spins majoritaires pour les concentrations $x=0.25$ et 0.5 Ceci montre alors que les alliages $\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$ et $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}$ sont des demi-métaux ferromagnétiques. Néanmoins pour la concentration $x=0.75$ le matériau $\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}$ montre un caractère métallique dans les deux configurations de spins (i.e., hauts et bas).

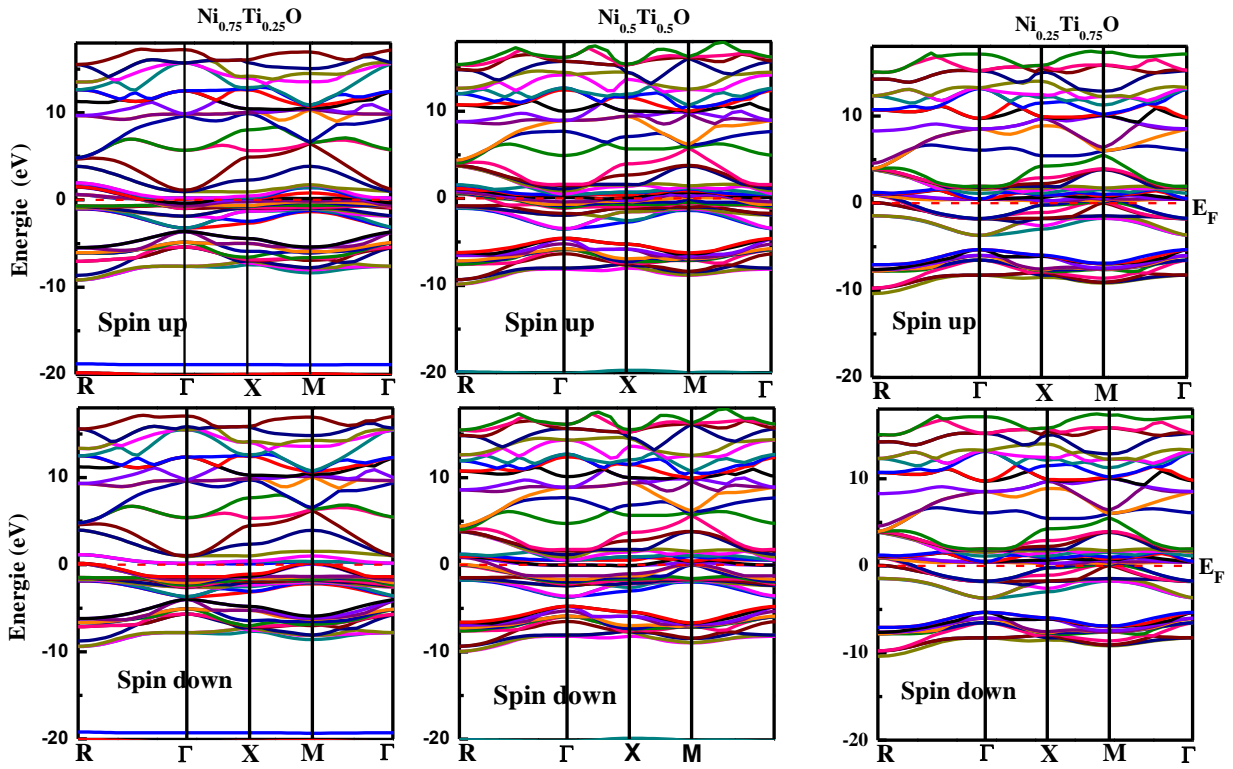


Figure IV.13 Structures de bandes calculées par la GGA-PBESol dans les deux directions de spin majoritaire et spin minoritaire.

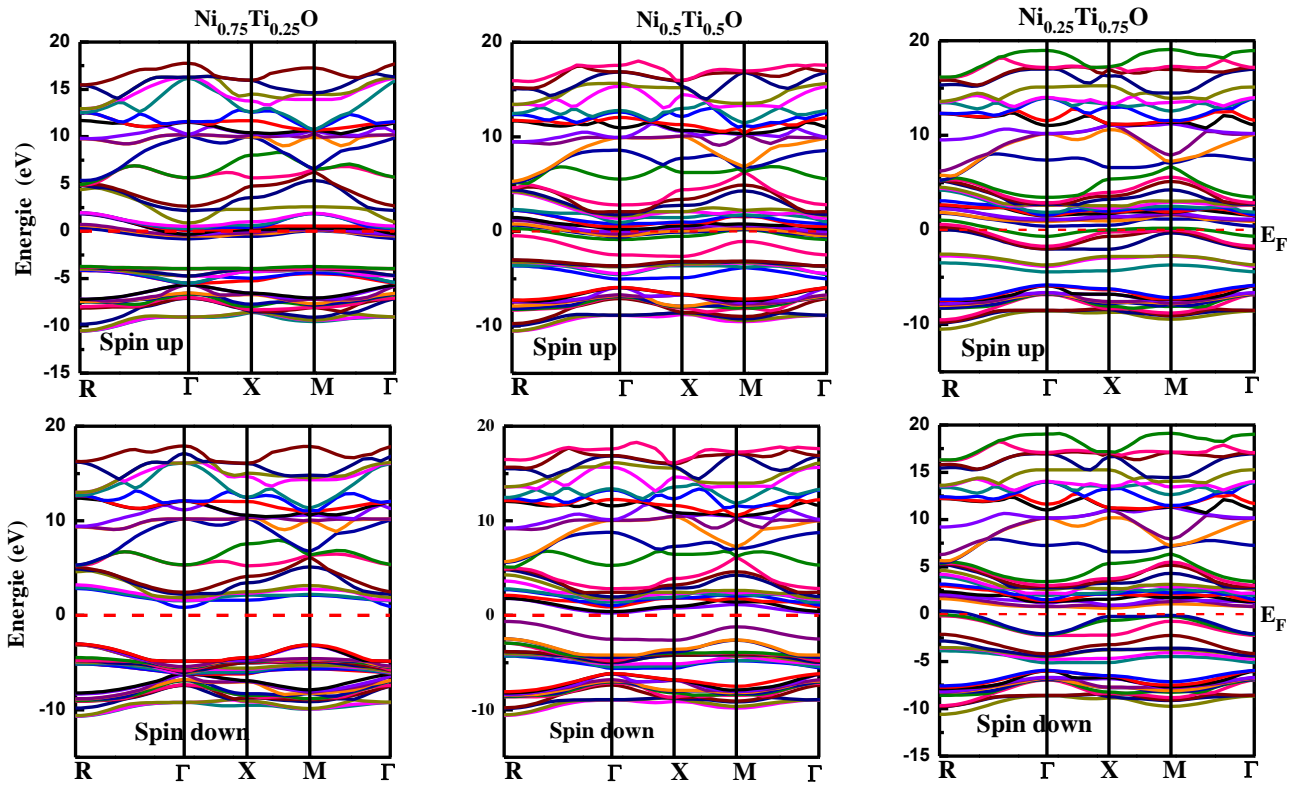


Figure IV.14 Structures de bandes calculées par la GGA-mBJ dans les deux directions de spin majoritaire et spin minoritaire.

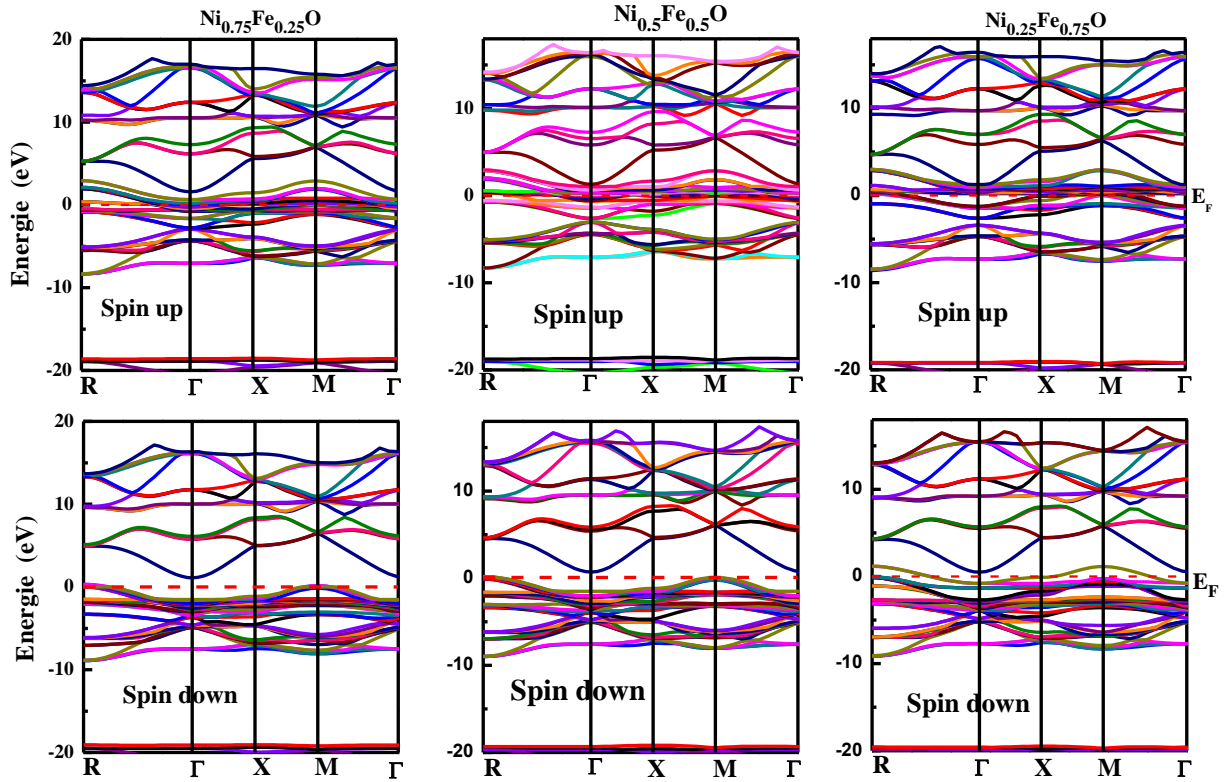


Figure IV.15 Structures de bande calculées par GGA-PBESol pour $Ni_{1-x}Fe_xO$ à différentes concentration x dans les deux configurations : spins majoritaires et spins minoritaires.

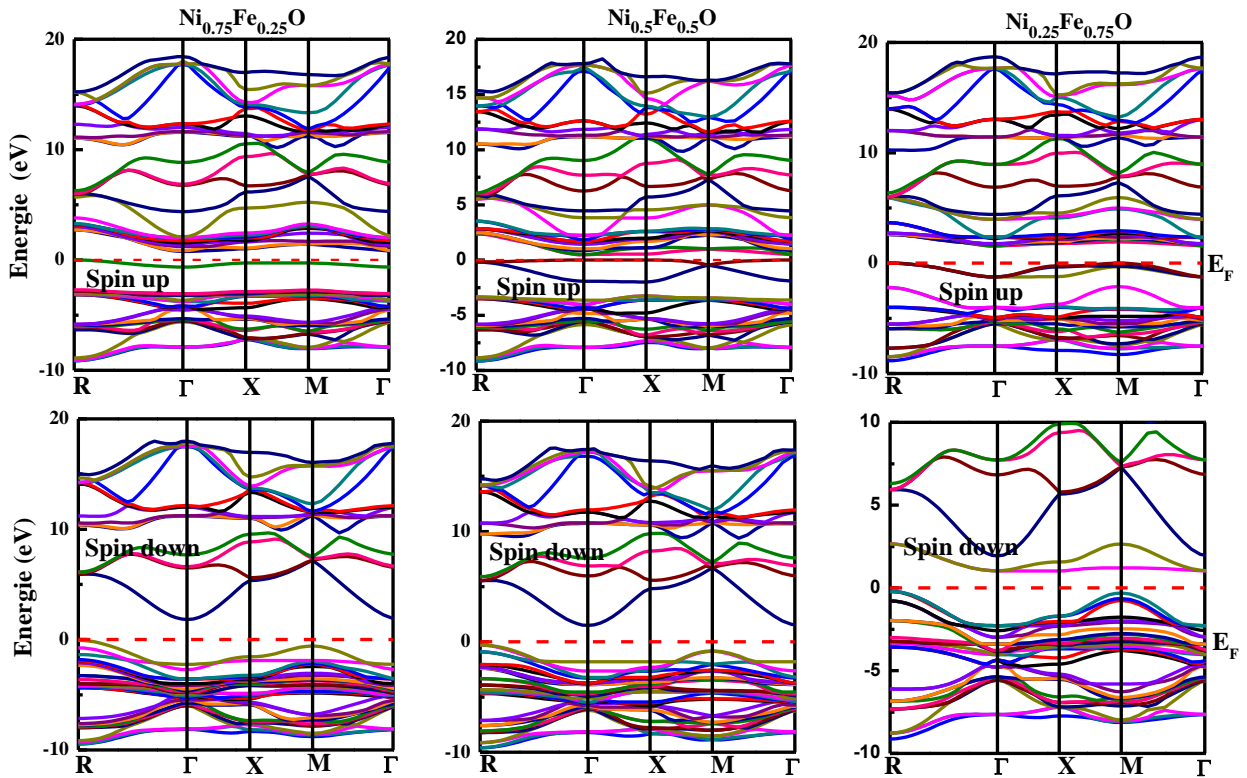


Figure IV.16 Structure de bandes calculées par la GGA-mBJ pour $Ni_{1-x}Fe_xO$ à différentes concentrations x dans les deux directions de spins majoritaires et spin minoritaires.

Tableau IV.1 Valeurs des gaps calculées par la GGA-PBEsol et GGA-mBJ pour $\text{Ni}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ et $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ à différentes concentration x dans les deux directions spin haut et bas.

<i>Alliages</i>	<i>Approximations</i>	E_g (eV)		<i>Constantes d'échange</i>	
		E_g^\uparrow	E_g^\downarrow	$N_{0\alpha}$	$N_{0\beta}$
NiO					
	GGA-PBEsol	-	-	-	-
	GGA-mBJ	3.80	3.80	-	-
	Autre calcul	4.16 [9], 0.5 [10]			
	Expérimental	3.8 [11], 3.68 [12]			
Ni _{0.75} Fe _{0.25} O					
	GGA-PBEsol	-	1.09	-0.53	0.2
	GGA-mBJ	0.77	1.88	-0.58	0.035
Ni _{0.5} Fe _{0.5} O					
	GGA-PBEsol	-	0.511	-0.384	0.10
	GGA-mBJ	0.46	1.78	-0.57	-0.16
Ni _{0.25} Fe _{0.75} O					
	GGA-PBEsol	-	-	-	-
	GGA-mBJ	1.56	1.24	-0.3	-0.11
FeO					
	GGA-PBEsol	-	-	-	-
	GGA-mBJ	2.42	2.42	-	-
	Autre calcul	0.0, 2.2 [9], 2.8 [15]			
	Expérimental	2.4 [16]			
Ni _{0.75} Ti _{0.25} O					
	GGA-PBEsol	-	-	-	-
	GGA-mBJ	-	3.85	-	-
Ni _{0.5} Ti _{0.5} O					
	GGA-PBEsol	-	-	-	-
	GGA-mBJ	-	0.883	-	-
Ni _{0.25} Ti _{0.75} O					
	GGA-PBEsol	-	-	-	-
	GGA-mBJ	-	-	-	-

Par ailleurs, la Figure IV.16 présente les structures de bande de spins polarisés obtenus par le potentiel GGA- mBJ. Nous remarquons que les alliages $Ni_{1-x}Fe_xO$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) ont des gaps dans la direction des spins majoritaires et minoritaires. Ceci montre bien que les alliages sont des semi conducteurs dans les deux directions. Le Tableau VI.1 renferme les valeurs des bandes interdites de $Ni_{1-x}Fe_xO$ et $Ni_{1-x}Ti_xO$ dans les deux directions. Il est visible qu'il y a un écart entre les valeurs de gaps obtenues par GGA-PBEsol et celles obtenues par GGA-mBJ. Le potentiel modifié par Backe et Johnson [9] a donné des résultats très proches de celles déduites de l'expérience [11, 16]. Il faut noter que la GGA-mBJ a apporté une modification qui apparait surtout dans les plus bas niveaux de la bande de conduction et les plus hauts niveaux de la bande de valence. D'autre part, les résultats obtenus et résumé au niveau du Tableau IV.1 montrent que les valeurs de gaps diminuent avec l'augmentation de la concentration des atomes substitués jusque à devenir nulles. Cette diminution de l'énergie de la bande interdite va être expliquée par l'étude de la densité d'état électronique (DOS).

IV.2.2.3 Densité d'état

Pour étudier les propriétés électroniques, nous faisons souvent recours à la densité d'états (DOS). Ainsi, pour interpréter le caractère exact de la structure de bandes nous allons étudier la densité d'état électronique totale et partielle de $Ni_{1-x}(Ti, Fe)_xO$. La Figure IV.17 donne les résultats prédits de la densité d'état totale et partielle de $Ni_{1-x}Ti_xO$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) calculés par la GGA-PBEsol. Il est visible que l'état d de l'atome Ti est généralement dominant au niveau de Fermi jusqu' à la bande de conduction. Toutefois, Il faut noter une petite contribution de l'état d de Ni qui occupe totalement les niveaux les plus hauts de la bande de valence. Nos résultats montrent qu'il y a un bon accord avec les résultats théoriques [11]. Nous pouvons également remarquer spécifiquement au niveau de Fermi une forte hybridation entre les états liant t_{2g} de Ti et e_g de Ni dans les deux directions de spin haut et bas. En outre, le niveau le plus bas de la bande de valence est visiblement occupé par l'état s de l'oxygène où la petite hybridation entre les états $3d$ des métaux transition (Ni et Ti) et l'état $2p$ de l'oxygène est manifestement apparente au milieu de cette bande.

Les résultats obtenus pour les densités d'états totales et partielles de $Ni_{1-x}Ti_xO$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) sont calculées par le potentiel modifier GGA-PBEsol. Elles sont présentées sur la figure IV.18. Évidemment, la modification de la GGA-mBJ a spécialement un effet sur le caractère de nos alliages dans la direction de spin bas où le niveau de Fermi est complètement vide. Nous remarquons également que la bande de valence de ces alliages se divisent en deux

régions principales ; la première est occupée par l'état $2p$ de l'atome d'oxygène et quelque contribution de l'état $3d$ i.e., exactement l'état liant e_g des métaux de transition (Ti et Ni) tandis que l'autre zone se distingue seulement par les états liants t_{2g} et e_g de Ni. Pour ce qui est de la direction de spins majoritaires nous constatons qu'il y a une hybridation de l'état $3d$ de Ti et l'état $3d$ de Ni où la faible interaction entre les états liant t_{2g} de Ti et le e_g de Ni assure l'interaction d'échange direct entre les orbitales des atomes magnétiques au niveau de Fermi pour les deux concentrations $x=0.25$ et 0.5 . D'autre part la concentration $x=0.75$ manifeste un caractère différent de celui des deux autres concentrations. Ce caractère métallique est suite à l'interaction $3d-3d$ des métaux de transition Ti et Ni au niveau de Fermi dans les spins minoritaires. L'état $3d$ de Ti occupe seulement le niveau de Fermi jusqu'à la bande de conduction dans la direction opposée.

De même, les densités d'états totales et partielles de $Ni_{1-x}Fe_xO$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) calculées par la GGA-PBEsol sont présentées dans la Figure IV.19. Il apparaît clairement que le NiO substitué par le fer introduit de nouveaux états électroniques dans le gap engendrant la nature semi-métallique de ces matériaux pour les concentrations $x=0.25$ et 0.5 . En revanche, nous pouvons constater que la bande de valence de ces alliages dans les trois concentrations, dans la direction de spins majoritaires, se compose globalement de trois régions principales : la première se situe au plus bas niveau énergétique autour de -20 eV et qui est dominée totalement par l'état s de l'oxygène. La deuxième région se situe par contre dans l'intervalle énergétique -8 et -3.2 eV et est caractérisée par l'état $2p$ d'anion O^{2-} avec une faible contribution des états $3d$ de Ni et Fe. La dernière région se caractérise quant à elle par les niveaux énergétiques les plus hauts de la bande de valence et elle réside entre -2 eV jusqu'au niveau de Fermi. Elle est aussi due à l'état $3d$ du cation Ni^{2+} . Dans l'autre direction, nous pouvons remarquer que les états $3d$ des cations Fe^{+2} et Ni^{+2} spécialement les états liants $t_{2g}e_g$ de Fe^{+2} , $t_{2g}e_g$ de Ni^{+2} et $2p$ de O sont hybridés dans le niveau le plus haut de la bande de valence ce qui justifie l'interaction d'échange dans cette direction. De plus, le niveau de Fermi suivant la direction de spins majoritaires est visiblement composé des états t_{2g} de Fe et une légère contribution de l'état e_g de Ni et $2p$ de l'oxygène. L'interaction d'échange existe aussi et assure l'inhomogénéité dans les états de valence et le caractère ferromagnétique de ces alliages. Comme dans la bande de conduction, nous pouvons également voir une légère contribution de l'état $2p$ de l'oxygène et $3d$ du fer.

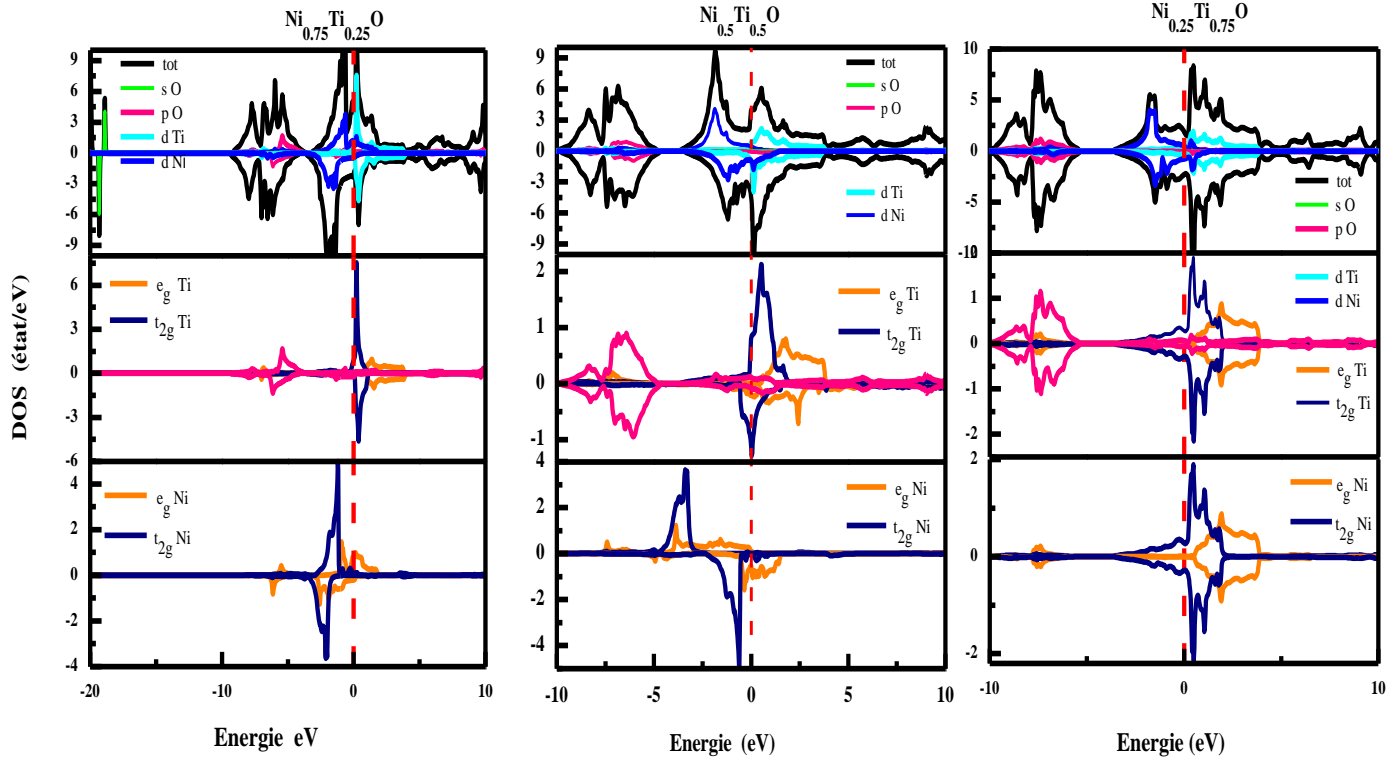


Figure IV.17 Densités d'états (DOS) totales et partielles de $\text{Ni}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) calculées par GGA-PBESol.

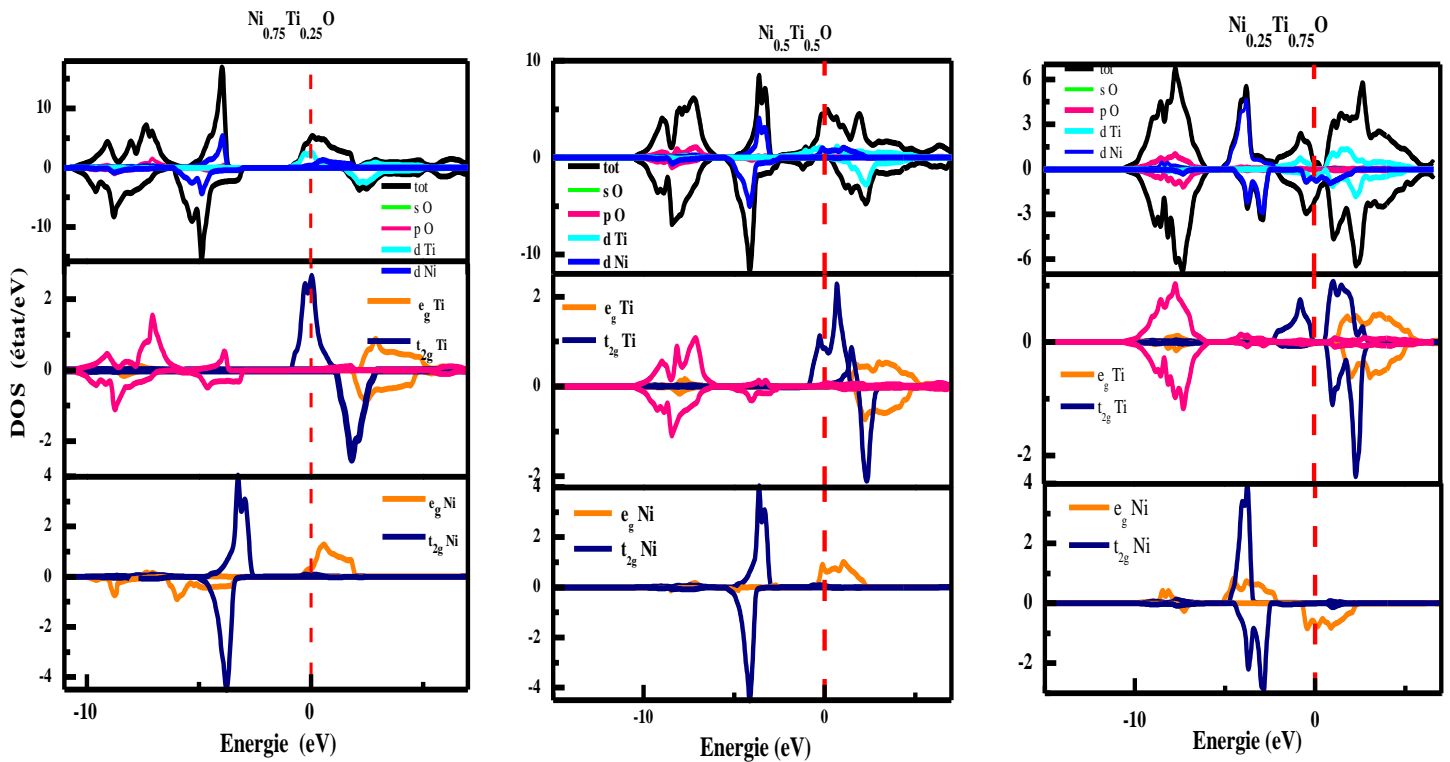


Figure IV.18 Densités d'états (DOS) totales et partielles de $\text{Ni}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) calculées par GGA-mBJ.

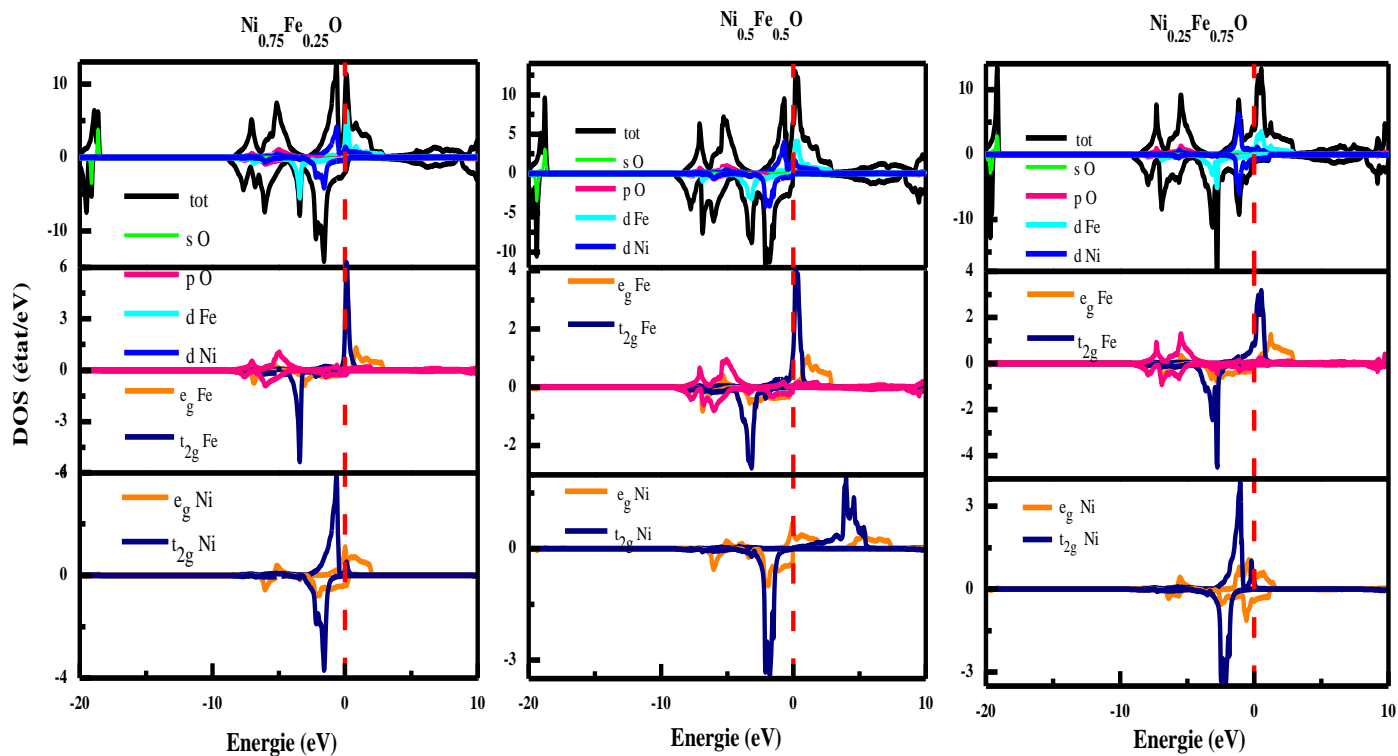


Figure IV.19 Densités d'états (DOS) totales et partielles de $Ni_{1-x}Fe_xO$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) calculées par GGA-PBEsol.

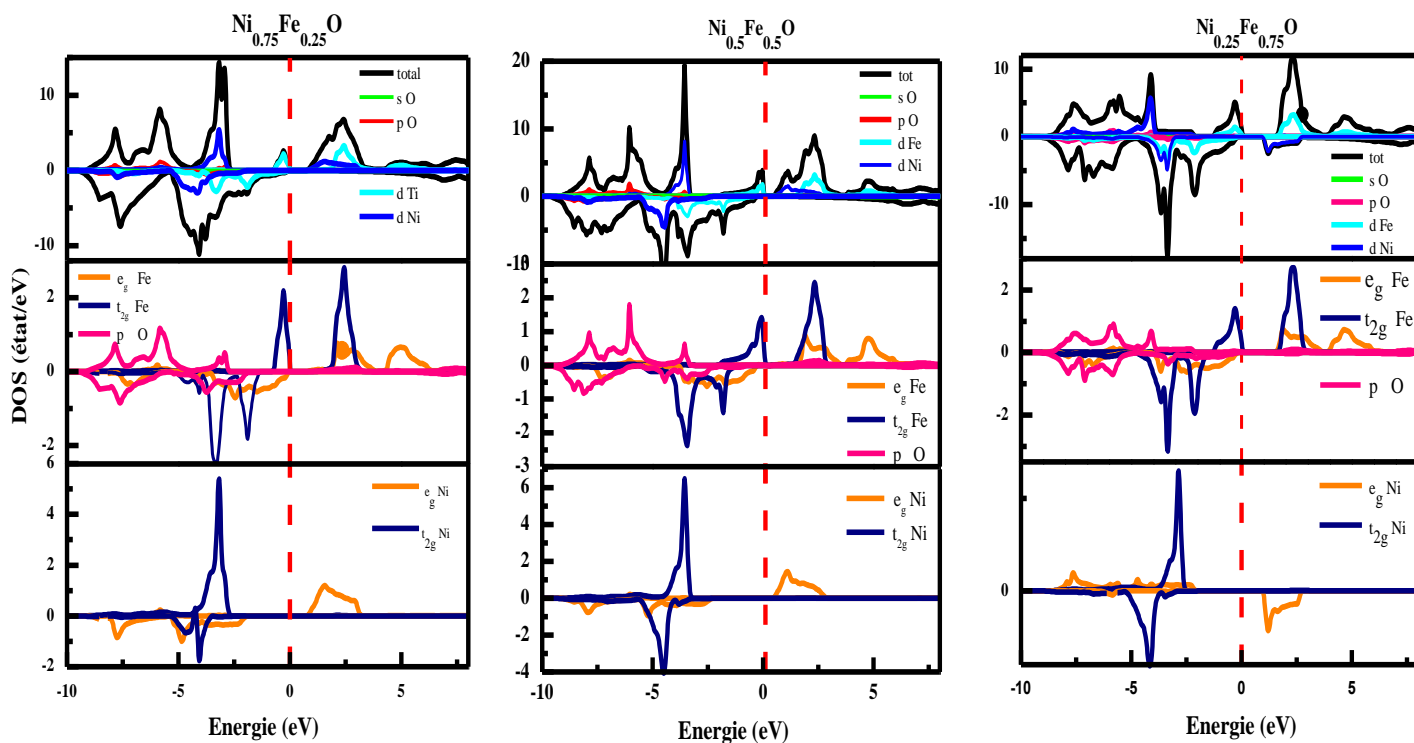
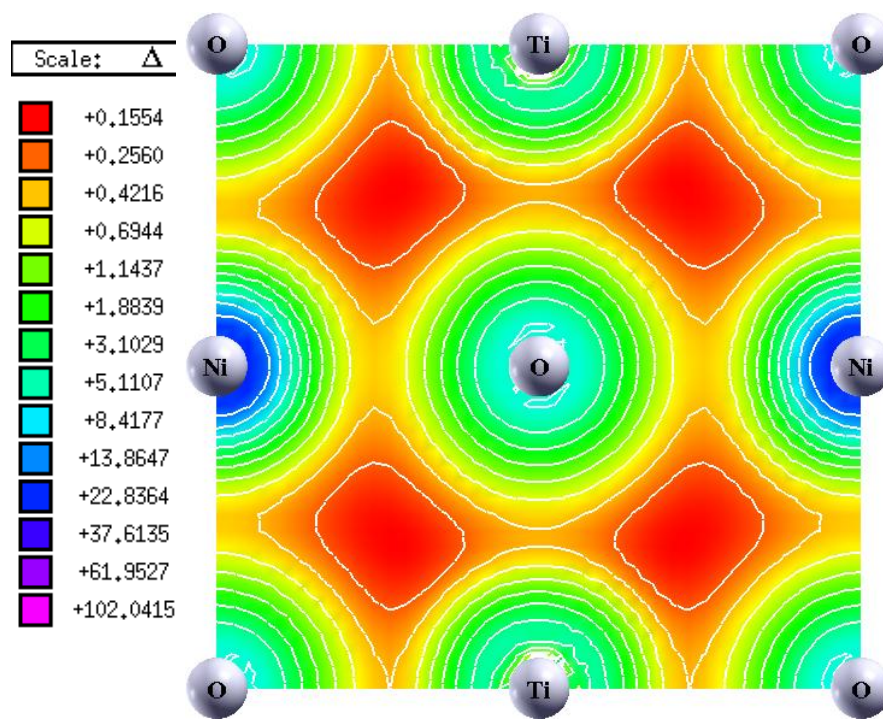


Figure IV.20 Densités d'états (DOS) totales et partielles de $Ni_{1-x}Fe_xO$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) calculées par GGA-mBJ.

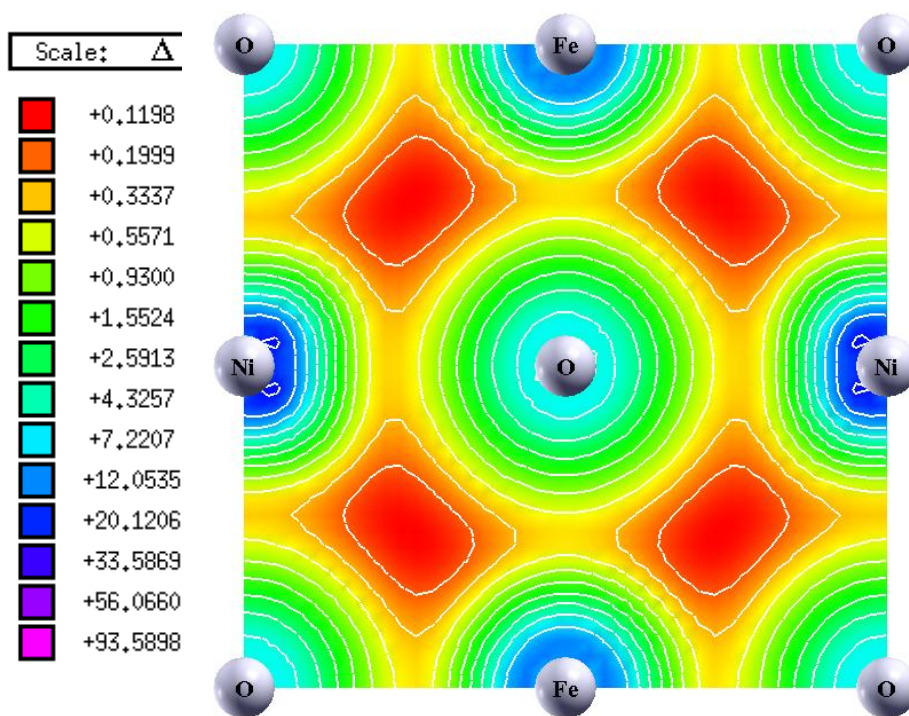
La Figure IV.20 présente les densités d'états électroniques totales et partielles de $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.7). Il faut savoir que la GGA-mBJ corrige habituellement les valeurs de la bande interdite et donne des valeurs proches de celles expérimentales. Nous pouvons remarquer que ces derniers alliages ont un caractère semi conducteur proche des isolants. Ils ont des gaps différents dans les deux directions et le niveau de Fermi est totalement vide. En effet, la bande de valence de ces alliages dans les trois concentrations, comporte deux zones principales qui sont caractérisées par les interactions d'échange en raison de l'hybridation de l'état $2p$ de l'anion O et les états $3d$ des métaux de transition. Il est également à constater aussi l'inhomogénéité des états de valence dans les deux directions.

IV.2.2.4 Densité de charge

Le mécanisme de la liaison chimique dans un matériau est basé théoriquement sur l'étude de la densité de charge électronique. La Figure IV.21 présente la densité de charge électronique calculée par la GGA-PBEsol dans la direction de spin haut pour $\text{Ni}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ et $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ à $x=0.5$ selon le plan (011). Les résultats obtenus pour nos alliages montrent une homogénéité au niveau de la densité de charge dans les deux directions de spin. En outre, la Figure IV.21(a) montre que la liaison Ti-O est de caractère ionique dû au degré de charge et le transfert de charge entre le cation (Ti) et l'anion (O) et la liaison Ni-O a plutôt un caractère covalent. Pour le FeO, la Figure IV.21 (b) montre que les liaisons Fe-O et Ni-O de ce matériau sont covalentes. Ce résultat montre l'effet d'hybridation entre les états $2p$ de l'Oxygène et $3d$ des métaux de transition (Ni et Fe). Par conséquent, les résultats de la densité de charge sont ainsi similaires à ceux de la densité d'état. Ceci peut partiellement expliquer les valeurs très élevés du module de compression. D'autre part, l'augmentation de la densité de charge entre les atomes des métaux de transition (Ni, Ti et Fe) et l'atome d'Oxygène est due à la distance qui les séparent induisant les chevauchements entre les sphères atomiques.



(a)



(b)

Figure IV.21 Densités de charges électroniques pour : (a) $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ et (b) $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}$.

IV.2.2.5 Propriétés magnétiques

Au niveau de cette partie, nous avons calculé le moment magnétique de spin total de nos matériaux $Ni_{1-x}(Ti, Fe)_xO$ et le moment magnétique de spin local de chaque élément par cellule unité, en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA-PBEsol et son potentiel modifié GGA-mBJ pour comprendre les interactions magnétiques résultant de la proportion de ces substances. Le Tableau IV.2 donne les résultats obtenus concernant le moment magnétique de spin. Les valeurs du moment magnétique de Ti et Ni dans $Ni_{1-x}Ti_xO$ à $x=0.5$ sont en bonne accord avec le calcul de Klaa *et. al.* [20]. La valeur du moment magnétique totale dans nos alliages provient principalement des ions de transition Fe^{+2} et Ni^{+2} et la faible contribution de l'ion O^{-2} pour $Ni_{1-x}Fe_xO$ sans oublier la contribution presque négligeable de Ti^{+2} et la zone interstitiel dans $Ni_{1-x}Ti_xO$. Ces résultats sont susceptibles de donner lieu à un alignement ferromagnétique entre les électrons premiers voisins de l'oxygène et les électrons de l'état $3d$ de Fer. En outre, comme le montre la Figure IV.19, les orbitales $3d$ de Fer, $3d$ de Nickel et $2p$ d'Oxygène s'hybride dans la bande de valence, proche du niveau de Fermi. L'hybridation $p-d$ dans la bande de valence est une indication que le couplage d'échange existe.

D'un autre côté, on remarqué que l'augmentation de concentration de Ti dans $Ni_{1-x}Ti_xO$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) fait décroître le moment magnétique total de ces alliages, alors que cette dernière augmente de 9.32 à 12 (μ_B /cellule unité) lorsque la concentration de Fe est crue dans le $Ni_{1-x}Fe_xO$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$). La variation du moment magnétique local de chaque élément en fonction de la concentration des atomes substitués x , est illustrée dans la Figure IV.22. Nous pouvons constater que les valeurs du moment magnétique de spin de Fe, Ni, Ti et O sont presque constantes. Ceci est dû au nombre des électrons libre dans la bande de valence de chaque élément. Les résultats obtenus pour les atomes de transitions Fe et Ni sont en bon accord avec ceux de Klaa *et. a l.* [21]. En effet, l'augmentation de la valeur du moment magnétique total de ces alliages est introduite en raison des interactions d'échange entre les éléments magnétiques. Les constantes d'échange ont été calculées par les relations suivantes [22]:

$$N_{\alpha} = \frac{\Delta E_c}{x \langle S \rangle} \qquad N_{\beta} = \frac{\Delta E_v}{x \langle S \rangle} \qquad \text{IV.2}$$

Nous identifions ΔE_c et ΔE_v comme suit:

$$\Delta E_c = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow \quad \text{IV.3}$$

$$\Delta E_v = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow \quad \text{IV.4}$$

Où x représente la concentration d'atomes substitués. $\langle S \rangle$ est la moitié de la valeur de son moment magnétique. Les valeurs de nos calculs pour les constantes d'échanges sont présentées dans Tableau IV.1. La valeur négative de $N_{0\beta}$ montre que le potentiel effectif du spin minoritaire est plus attractif que celui du spin majoritaire. De plus, comme nos alliages $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ à $x=0.25, 0.5, 0.75$ étudiés par GGA-PBEsol sont des demi-métaux ferromagnétiques, nous avons d'abord calculé la polarisation de spin au niveau de Fermi. Cette dernière est donnée par la relation suivante :

$$P = \frac{n^\uparrow - n^\downarrow}{n^\uparrow + n^\downarrow} \quad \text{IV.5}$$

Les résultats de la polarisation de spin obtenus pour nos alliages sont présentés dans le Tableau IV.2. Il est bien clair que la valeur de la polarisation de nos alliages diminue avec l'augmentation du nombre d'atomes substitués.

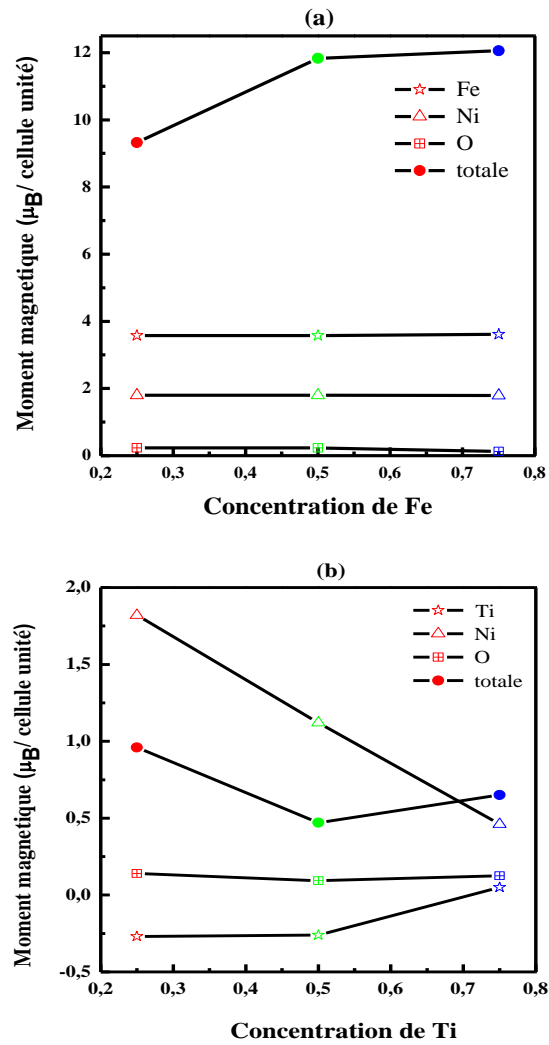


Figure IV.22 Variation du moment magnétique local et total en fonction de la concentration des atomes substitués.

Chapitre IV : Propriétés Electroniques et magnétiques

Tableau IV.2 Calcul du moment magnétique et polarisation de spin au niveau de Fermi pour $Ni_{1-x}Ti_xO$ et $Ni_{1-x}Fe_xO$.

Matériaux	Approximation s	Moment magnétiques (μ_B / cellule unité)					$T_{C/N}$ (K)	P%
		M_{Ni}	$M_{Fe, Ti}$	M_O	M_{inter}	M_{total}		
x=0								
NiO								
	GGA-PBEsol	0.0	-	0.0	0.0	0.0		
	GGA-mBJ	0.0	-	0.0		0.0 [23]		
	Autre cals						523[23] 530[20]	
x=0.25								
Ni ₃ Fe ₁ O ₄								
	GGA-PBEsol	1.30	3.70	0.33	0.082	9.32		63.5%
	GGA-mBJ	1.80	3.58	0.23	0.063	10.00		-
x=0.5								
Ni ₂ Fe ₂ O ₄								
	GGA-PBEsol	1.38	3.63	0.32	0.43	11.83		61.5%
	GGA-mBJ	1.81	3.58	0.23	0.22	12.00		-
x=0.75								
Ni ₁ Fe ₃ O ₄								
	GGA-PBEsol	-0.18	3.56	0.22	0.52	12.06		56.9%
	GGA-mBJ	-1.79	3.61	0.12	0.33	10.00		-
x=1								
FeO								
	GGA-PBEsol		0.0	0.0	0.0	0.0		
	GGA-mBJ		0.0	0.0	0.0	0.0		
	Autre cal					0.0 [24]	198[25]	
x=0.25								
Ni ₃ Ti ₁ O ₄								
	GGA-PBEsol	0.12	-0.27	0.14	0.03	0.96		32.7%
	GGA-mBJ	0.70	-0.29	-0.14	0.44	0.0001		100%
x=0.5								
Ni ₂ Ti ₂ O ₄								
	GGA-PBEsol	0.82	-0.26	0.094	-0.12	0.47		4.20%
	GGA-mBJ	1.52	-0.21	0.10	-0.39	0.002		99%
	Autre cal	±0.90 [20]	±0.34 [20]					
x=0.75								
Ni ₁ Ti ₃ O ₄								
	GGA-PBEsol	0.46	0.05	0.125	0.03	0.65		9.30%
	GGA-mBJ	1.39	0.26	0.1	0.04	0.73		63%

IV.2.3 Propriétés électroniques et magnétiques de $\text{Ni}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}$

Nous allons dans ce qui suit étudier les propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage $\text{Ni}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}$ à $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ afin d'en déterminer la structure et la configuration magnétique la plus stable.

III.2.3.1 Structure de bande

Les structures de bandes électroniques pour les spins majoritaires et les spins minoritaires de l'alliage $\text{Ni}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}$ à $x= 0.25, 0.5$ et 0.75 obtenus par la GGA+ U et GGA-mBJ + U sont respectivement illustrées par les Figures IV.23 et IV.24. Elles montrent que la structure et la nature du matériau $\text{Ni}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{O}$ sont différentes de celles dans le reste des compositions. L'investigation par GGA+ U indique (voir Figure IV.23) que le matériau $\text{Ni}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{O}$ est un métal antiferromagnétique dans les deux directions de spin. Toutefois l'analyse par GGA-mBJ+ U montre que ce matériau a un large gap indirect ($E_g=2.873\text{eV}$) centré aux points ($\Gamma \rightarrow \text{R}$) dans la direction de spin minoritaire et le niveau de Fermi dans l'autre direction est totalement occupé. Ainsi, la composition $\text{Ni}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{O}$ est semi métallique et de nature antiferromagnétique. Pour les deux compositions restantes i.e., les concentrations $x=0.5$ et 0.75 , nous pouvons remarquer (Figure IV.23) une inhomogénéité dans les structures de bandes dans la direction de spin haut et spin bas. D'emblée, on peut dire que ces matériaux sont des métaux dans les deux directions. La Figure IV.24 montre que l'étude par GGA-mBJ+ U montre que le niveau de Fermi de $\text{Ni}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{O}$ et $\text{Ni}_{0.25}\text{Nd}_{0.75}\text{O}$ sont totalement occupés dans les spins majoritaires et minoritaires. Ce résultat est la confirmation que ces matériaux sont des métaux ferromagnétiques forts. En revanche, nous pouvons remarquer dans les structures de bandes de $\text{Ni}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}$ à $x= 0.25, 0.5$ et 0.75 que la bande de valence se divise en deux régions : la première réside au niveau des plus basses énergies tandis que l'autre se situe dans les plus hauts niveaux énergétiques i.e., entre -9 eV et le niveau de Fermi.

IV.2.3.2 Densité d'état électronique

Nous présentons d'abord la densité d'état totale et partielle de $\text{Ni}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}$ à $x= 0.25, 0.5$ et 0.75 en utilisant les approximations GGA+ U et GGA-mBJ+ U . La Figure IV.25 présente la densité d'état totale et celle partielle de nos alliages obtenus par GGA+ U . Il est évident que le niveau de Fermi de spins majoritaires et spins minoritaires de ces matériaux sont occupés par

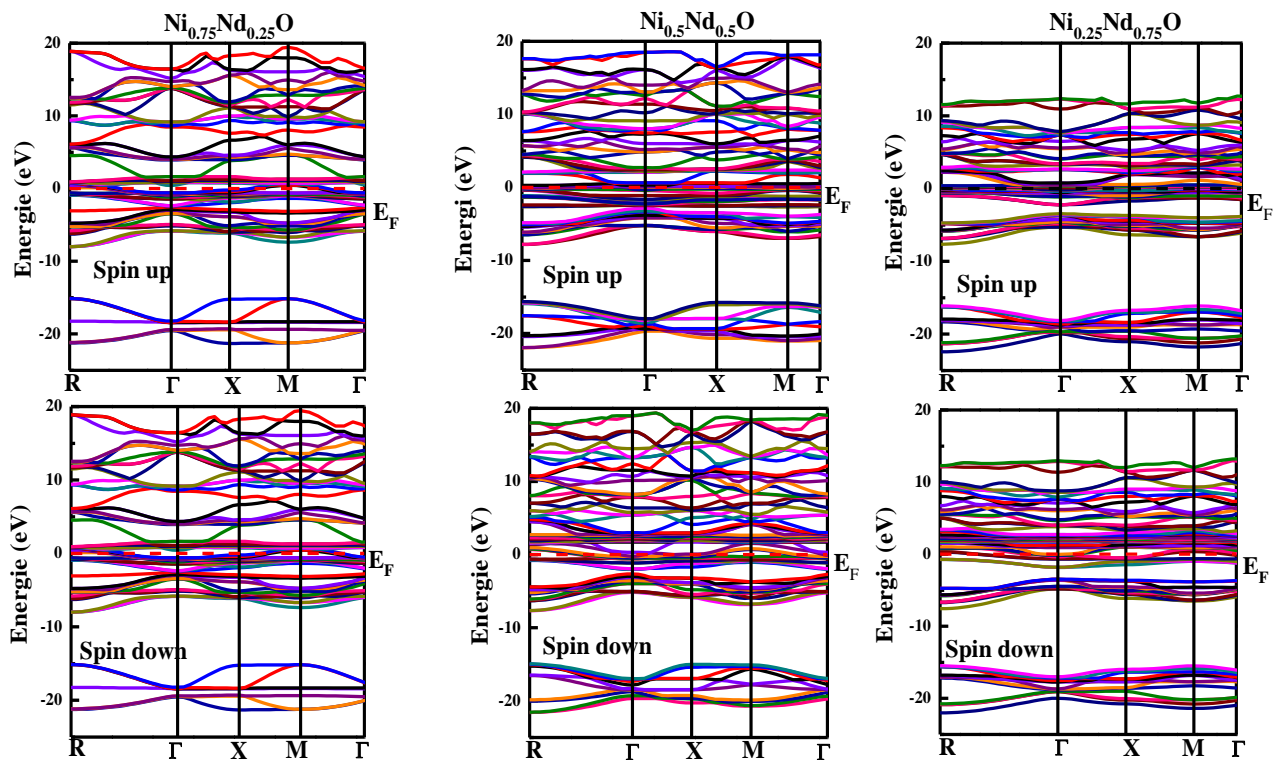


Figure IV.23 Structures de bandes obtenues par GGA+U.

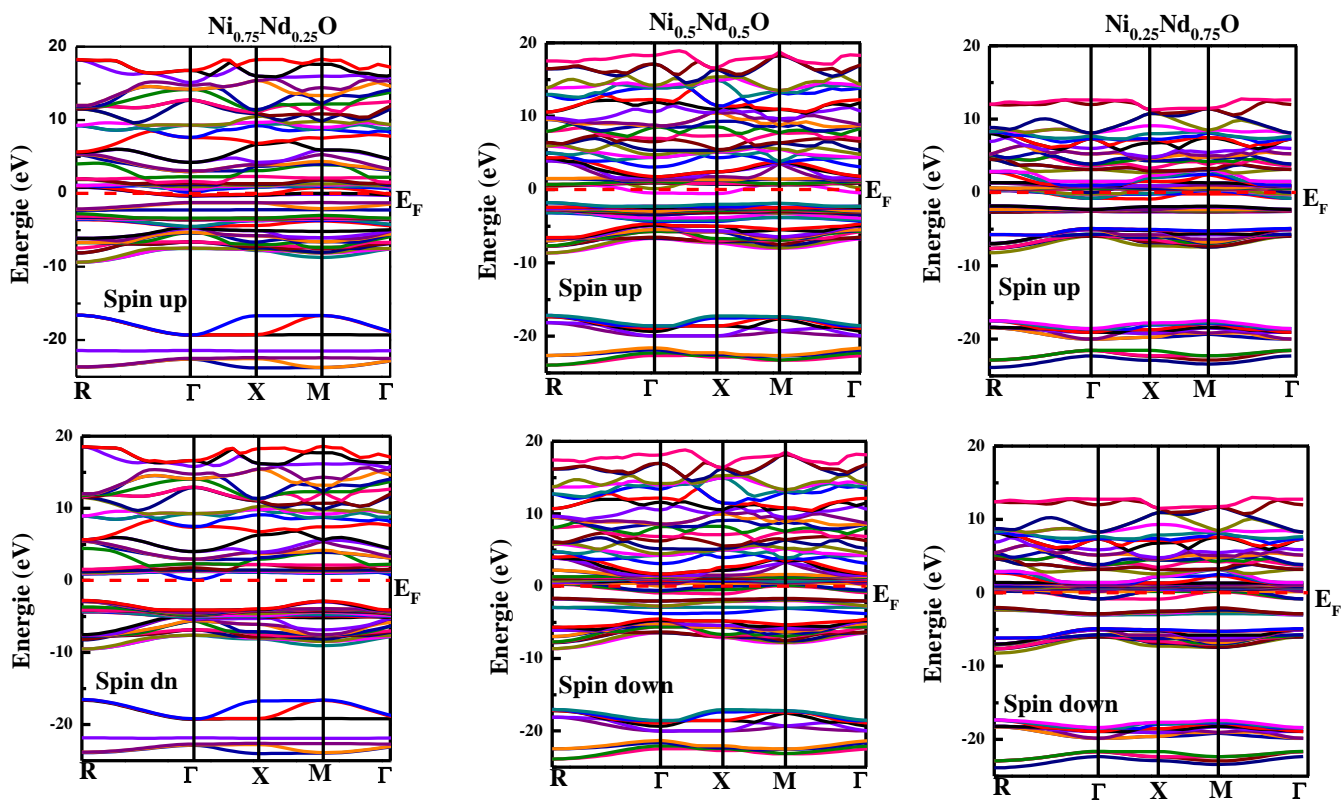


Figure IV.24 Structures de bandes obtenues par GGA-mBJ+U.

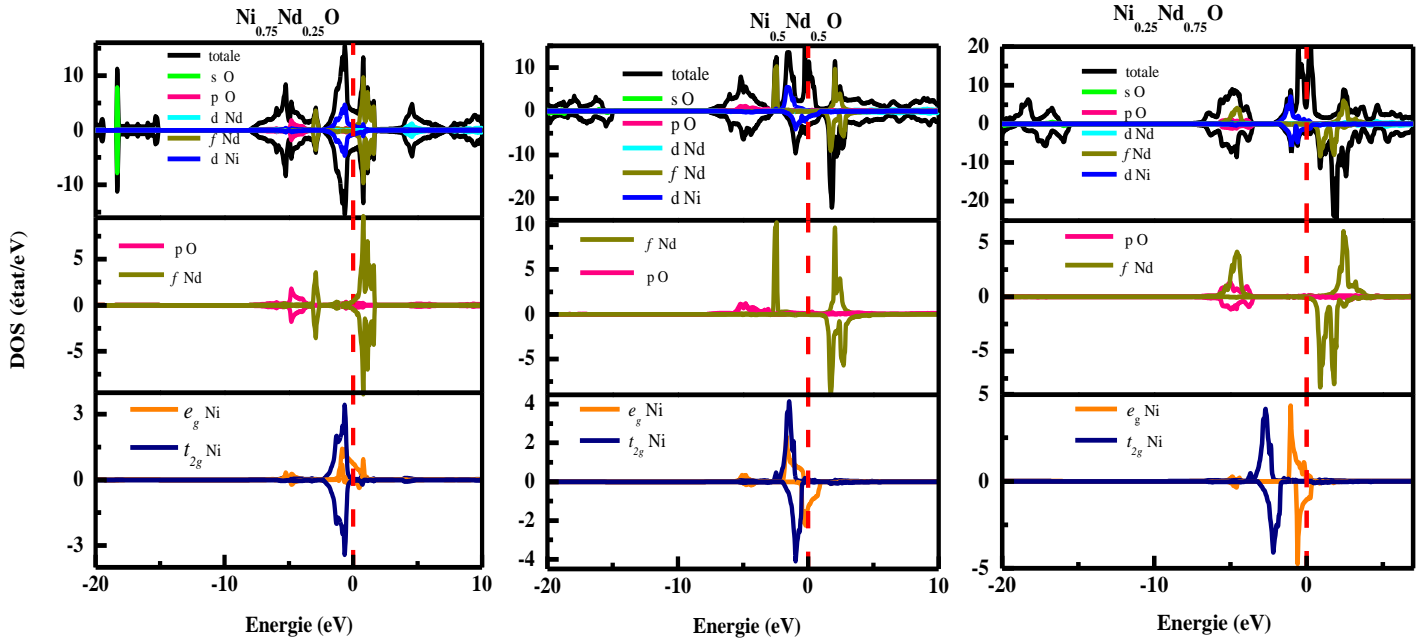


Figure IV.25 Densités d'états de $Ni_{1-x}Nd_xO$ obtenues par GGA+U.

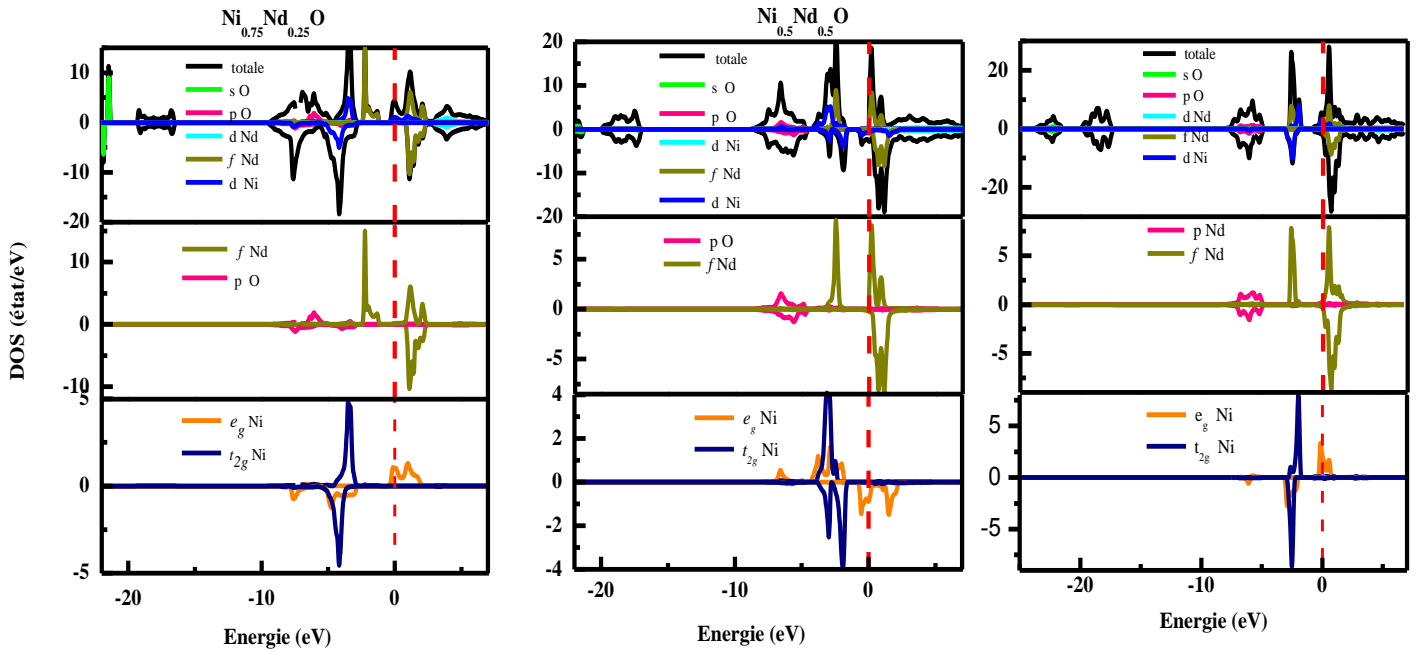


Figure IV.26 Densités d'états de $Ni_{1-x}Nd_xO$ obtenues par GGA-mBJ+U.

l'état d - Ni avec une très faible contribution de l'états p -O et celle de l'orbitale f -Nd. D'autre part, les niveaux énergétiques les plus bas de la bande de valence de spins majoritaires et spins minoritaires sont totalement dominés par l'existence de l'état s -O. La forte hybridation entre l'état $2p$ de l'anion (O) et l'état localisé $4f$ du cation terre rare (Nd) est clairement située autour de -8eV .

L'état d - Ni est visiblement situé dans les niveaux énergétiques les plus hauts de la bande de valence jusqu'au niveau de Fermi. Ce résultat indique que les électrons de la bande de valence de ces matériaux sont non localisés et des interactions d'échange direct sont ainsi présentes. Pour ce qui est de la bande anti-liante (la bande de conduction), elle réside essentiellement au dessus du niveau de Fermi pour chaque alliage et est caractérisé généralement par l'état f du cation Nd.

La Figure IV.26 montre la densité d'état totale et partielle pour $\text{Ni}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}$ à $x=0.25, 0.5$ calculées par GGA-mBJ+U. Nous pouvons constater que le niveau de Fermi de spin majoritaire pour $\text{Ni}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{O}$ est totalement formé par l'état $3d$ i.e., exactement e_g de Ni. Dans l'autre direction de spin le niveau de Fermi est totalement vide avec une large distance de 2.873eV entre la plus basse énergie de la bande de conduction et le plus haut niveau de la bande de valence. En revanche, pour la concentration $x=0.5$ et 0.75 le niveau de Fermi dans les deux configurations de spin majoritaire et minoritaire est totalement plein. De plus, le niveau de Fermi dans la direction de spin haut de $\text{Ni}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{O}$ est totalement plein par l'orbitale $4f$ de l'élément de terre rare alors que dans la direction opposée de spin ce niveau énergétique est caractérisé par une hybridation entre l'état $3d$ - Ni et $4f$ - Nd. Pour la concentration $x=0.75$, le niveau de Fermi de spin majoritaire est également plein et occupé par les états $3d$ - Ni et $4f$ - Nd. Dans la configuration de spin minoritaire, seulement l'état $3d$ - Ni réside dans ce niveau énergétique. Nous pouvons conclure que $\text{Ni}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{O}$ et $\text{Ni}_{0.25}\text{Nd}_{0.75}\text{O}$ sont des métaux ferromagnétiques forts. D'autre part, la bande de valence de ces trois alliages est formée de trois régions ; la région des plus basses énergies est caractérisée par l'orbitale s -O alors que l'état $2p$ -O est plutôt situé autour de -8eV . En revanche, les niveaux les plus hauts de la bande de valence sont caractérisés par les états $3d$ - Ni, $4f$ - Nd et partiellement l'état liant t_{2g} qui se produit lors de l'explosion de l'état $3d$ - Ni et s'hybride fortement avec l'état $4f$ de l'élément de terre rare. Ce résultat confirme l'existence de l'interaction d'échange directe entre les atomes magnétiques. Dans la bande de conduction, l'état $4f$ - Nd est dominant avec de faibles contributions de l'état $5d$ de terre rare et de Ni et de l'état $2p$ - O.

IV.2.3.4 Densité de charge électronique

Pour explorer les liaisons chimiques dans l'alliage $Ni_{1-x}Nd_xO$, nous étudierons dans cette partie la densité de charge selon le plan (011). La Figure IV.27 montre la densité de charge obtenue par GGA+ U pour $Ni_{0.5}Nd_{0.5}O$ de spin majoritaire. Notre calcul donne une homogénéité dans les deux directions de spin. Le degré de la densité de charge dans la Figure IV.27 indique que la liaison Nd- O est de caractère covalent assurant l'existence de l'état $d-Ni$ et $f-Nd$ dans le niveau de Fermi. Ce résultat est en bon accord avec les résultats obtenus lors de l'étude de la densité d'état dans la partie précédente. De plus, le transfert de charge entre l'anion (O) et le cation (Ni) où l'atome d'oxygène a une plus forte électronégativité que le nickel donne un caractère ionique de liaison Ni- O. D'autre part, le degré de densité de charge entre l'oxygène et le nickel indique que cette liaison est de caractère covalent. Donc la liaison Ni- O n'est ni purement ionique ni purement covalente.

IV.2.3.5 Propriétés magnétiques

Dans cette partie l'investigation concerne le calcul du moment magnétique total et local de chaque élément et également la polarisation de spin au niveau de fermi en utilisant les deux approximations GGA+ U et GGA-mBJ+ U . Le Tableau III.3 montre les valeurs du moment magnétiques total et local de $Ni_{0.75}Nd_{0.25}O$ ainsi que ceux des alliages $Ni_{0.5}Nd_{0.5}O$ et $Ni_{0.25}Nd_{0.75}O$. En effet, le $Ni_{0.75}Nd_{0.25}O$ a un moment magnétique total et local nul. Ce résultat s'explique peut être par la nature de la configuration antiparallèle des spins. Il faut signaler que ce matériau est plus stable dans la phase antiferromagnétique. D'autre part, nous remarquons que le moment magnétique totale de $Ni_{0.5}Nd_{0.5}O$ et $Ni_{0.25}Nd_{0.75}O$ sont principalement dus à l'atome terre rare (Nd : $5d, 4f$) et secondairement au métal de transition (Ni : $3d$). Il y a également une très faible contribution presque négligeable de l'atome non-magnétique oxygène (O : $2p$) et la zone interstitielle. En outre, le signe négatif du moment magnétique de l'atome d'oxygène et de l'atome de nickel confirme les interactions ferromagnétiques entre les spins. La Figure IV.28 donne les variations du moment magnétique total et local qui sont obtenues par GGA+ U en fonction de la concentration x . Comme il fallait s'y attendre la valeur du moment magnétique totale augmente avec l'augmentation des de la quantité des atomes de terre rare (Nd). D'autre part, lorsque l'inhomogénéité au niveau de Fermi existe entre la direction de spin majoritaire et minoritaire le calcul de la polarisation de spin se fait selon la relation III.5. Ainsi, le Tableau III.3 donne les valeurs de polarisation obtenues théoriquement aussi bien par l'approximation GGA+ U que par GGA-mBJ+ U .

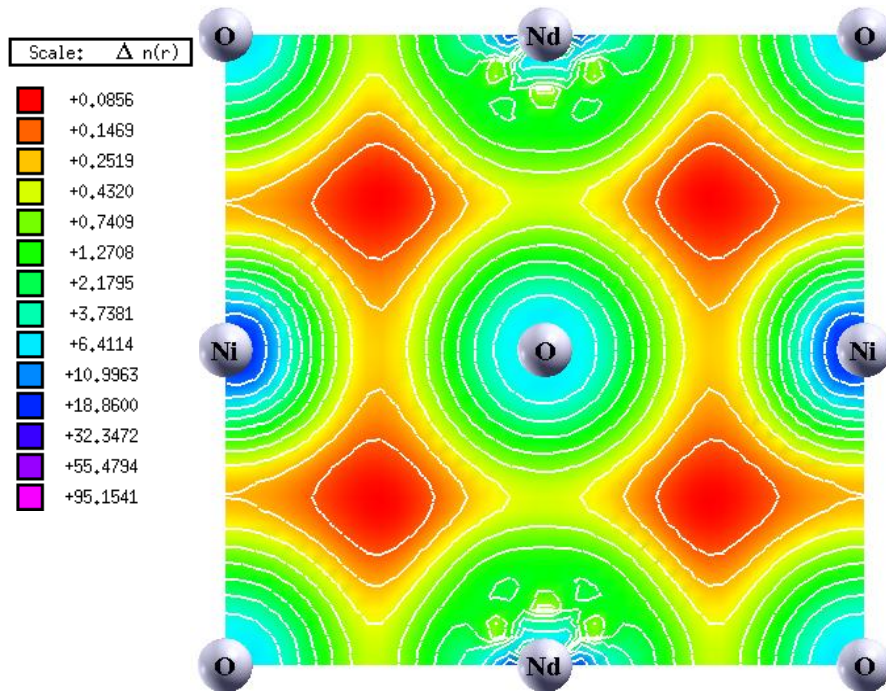


Figure IV.27 Densité de charge obtenue par GGA+U pour $\text{Ni}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{O}$.

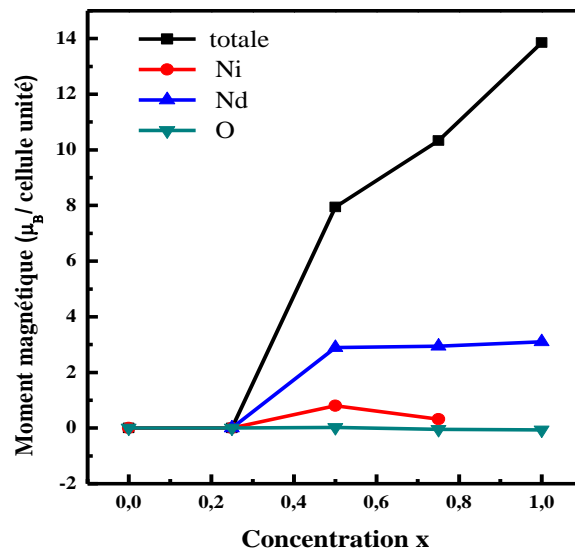


Figure IV.28 Variation du moment magnétique total et local en fonction de la concentration des atomes Nd.

Tableau IV.3 : Calcul du moment magnétique et de la polarisation de spin au niveau de fermi pour $Ni_{1-x}Nd_xO$.

Matériaux	Approximation	Moment magnétiques (μ_B / cellule unité)					$T_{C, N}$ (K)	P%
		M_{Ni}	M_{Nd}	M_O	M_{inter}	M_{tot}		
$Ni_{0.75}Nd_{0.25}O$								
	GGA+U	0	0	0	0	0		
	mBJ+U	0	0	0	0	0		100
$Ni_{0.5}Nd_{0.5}O$								
	GGA+U	0.80	2.89	0.022	0.4	7.95		46.35
	mBJ+U	1.23	2.76	0.1	-0.13	8.20		28.2
$Ni_{0.25}Nd_{0.75}O$								
	GGA+U	0.32	2.94	-0.05	0.84	10.33		33
	mBJ+U	-1.02	2.85	-0.03	-	8.77		29
					0.356			
Nd O								
	GGA+U	-	3.00	-0.07	0.47	13.86	36 [18]	
	mBJ+U	-	2.58	0.054	-0.64	9.48		

Conclusion

Dans le but d'étudier les propriétés électroniques et magnétiques des alliages ternaires $Ni_{1-x}(Ti, Fe, Nd)_xO$, nous avons choisi un super-cellule de huit atomes. La méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW) basée sur la (DFT) a été appliquée avec l'utilisation de l'approximation GGA-PBEsol et le potentiel modifié par Back-Johnson (mBJ). D'autre part, la constante d'Hubbard U est aussi appliquée au niveau de ce travail pour bien traiter l'état $4f$ de terre rare. L'analyse des propriétés magnétiques et électroniques tels que la structure de bande, la densité d'états et la densité de charge de nos alliages ont été obtenues par GGA-mBJ+ U et GGA+ U . L'analyse a montré que :

-les composés binaires NiO et FeO sont des isolants antiferromagnétiques et leurs liaisons de nature ioniques. Toutefois, il a été montré que le NdO est un métal ferromagnétique où le moment magnétique de Nd est égal à $3\mu_B$ /cellule unité.

- les deux compositions $Ni_{1-x}Ti_xO$ à $x=0.25$ et 0.5 sont de natures différentes. Le premier composé est un demi-métal alors que le second est un métal. Le demi-métal a un caractère antiferromagnétique et le moment magnétique total de spin est nul. Les liaisons entre les cations et les anions sont de nature ionique.

-Le $Ni_{1-x}Fe_xO$ à $x=0.25$ et 0.5 est un semi-conducteur presque isolant. Le moment magnétique total est principalement engendré l'élément de transition et l'hybridation $2p-3d$ existe faiblement et confirme les interactions d'échange entre l'orbitale de l'atome d'oxygène (O) non magnétique et l'élément magnétique fer (Fe). Les liaisons entre les cations (Ni, Fe) et l'anion (O) sont covalentes.

-l'alliage $Ni_{1-x}Nd_xO$ à $x=0.5$ et 0.75 est un métal ferromagnétique. Pour $x=0.25$ le matériau est demi-métal de caractère antiferromagnétique. Le moment magnétique total de $Ni_{0.5}Nd_{0.5}O$ et $Ni_{0.25}Nd_{0.75}O$ est principalement dû à l'élément Nd et Ni.

References

- [1] S. Blundell, Oxford master series in condensed matter physics, (2001) 45- 47.
- [2] H. van Leuken and R. A. de Groot, Phys. Rev. Lett. 74 (1995)1171- 1173.
- [3] R. A. de Groot, Physica B. 172 (1991) 45- 50.
- [4] P. Weiss, J. Phys. Theor appl. 6 (1907) 661- 690.
- [5] J. H. Van Vleck, Phys. Rev. 41 (1932) 208- 215.
- [6] W. G. Penney and R. Schlapp, Phys. Rev. 41 (1932) 194-207.
- [7] R. Schlapp and W. G. Penney, Phys. Rev. B. 42 (1932) 666-686.
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Hadsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, Vienne university of technology, Vienne Austria (2008).
- [9] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [10] T. Bredow and A. R. Gerson, Phys. Rev. B 61 (2000) 5194- 5201.
- [11] H. Sato, T. Minami, S. Takata and T. Yamada, Thin Solid Films. 236 (1993) 27- 31.
- [12] Z. Zhang, Y. Zhao and M. Zhu, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 033101- 033103.
- [13] J. Frandon, B. Brousseau et F. Pradal, J. de Phys. I. 39 (1978) 839- 846.
- [14] C. Rodl, F. Fuchs, J. Furthmuller and F. Bechstedt, Phys. Rev. B. 79(2009)235114- 23122.
- [15] J. R. Koloren and L. Mitas, Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 185502- 185506.
- [16] H.K Bowen, D. Adler and B.H. Aufer, J. Solid. State. Chem. 12 (1975) 355- 359.
- [17] J.M. Leger, N. Yacoubi and J. Loriers, J. Solid State Chem. 36 (1981) 261- 270.
- [18] G. Krill, M. F. Ravet, J. P. Kappler, L. Abadli, J.M. Leger, N. Yacoubi and C. Loriers, Solid Sate Commun. 33 (1980) 351- 353.
- [19] L. M. Lopato, A. V Shevchenko, A. E. Kushchevskii and S. G Tresvyatakii, Inorg. Mater. 10 (1974)1276- 1281.
- [20] K. Klaa, S. Labidi, R. Masror, A. Jabar, M. Labidi, A. Amara, A. Drici, E. K. Hlil and M. Ellouze, Phase Transitions, 2018.
- [21] K. Klaa, S. Labidi, A. Benerjee, S. Chakraborti, M. Labid, A. Amara, M. Bououdina and R. Ahuja, J. Magn. Magn. Mater. 475 (2019)44-53.
- [22] W. Mac, M. Herbich, A. Twardowski, Y. Shapira and M. Demianuk, Acta. Phys. Pol. A. 88 (1995) 845- 848.
- [23] J. Wang, J. Cai, Y. H. Lin and C. W. Nan, Phys. Rev. Lett. 87 (2005) 202501- 202503
- [24] J. Badro, V. V. Struzhkin, J. Shu, R. J.Hemley and H. K. Mao, Physi. Rev. Lett. 83 (1999) 4101- 4104.
- [25] K. Mori, M. Yamazaki, T. Hiraki, H. Matsuyama and K. Koike, Phys. Rev. B. 72 (2005) 014418.

Conclusion générale

Les monoxydes des métaux de transitions et ceux des terres rares ainsi que leurs alliages ont de nos jours une importance réelle dans les applications technologiques. Effectivement, ils sont largement utilisés dans l'industrie (spintronique, électronique, céramique).

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude *ab initio* des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du matériau NiO et la substitution des éléments Ti, Fe et Nd en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW). Elle est basée essentiellement sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémentée dans le code WIEN2K. L'approximation de gradient généralisé (GGA), le potentiel modifié (mBJ-GGA) et la GGA+U ont été aussi appliqués pour déterminer les propriétés physiques de nos matériaux. Nous nous sommes également intéressés à l'étude de l'effet de la température et de la pression sur les paramètres cristallographiques et sur les grandeurs thermodynamiques des composés binaires en appliquant le modèle Quasi-Harmonique de Debye.

Dans la première partie de nos résultats, nous avons réalisé une série de calculs du premier principe pour déterminer l'état magnétique de chaque matériau. Nous avons pris en considération seulement les deux phases, ferromagnétique et antiferromagnétique dans le cas de la structure NaCl qui représente la phase la plus stable de nos matériaux. À partir de l'optimisation de l'énergie totale, nous avons mis en évidence la phase magnétique stable de chaque matériau. Les résultats obtenus montrent que les alliages $\text{Ni}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ pour toutes les concentrations ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) sont stables dans l'état antiferromagnétique et les $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ sont des matériaux ferromagnétiques pour toutes les concentrations sauf pour $x=0$ et $x=1$. Par ailleurs la substitution de l'élément de terre rare Nd dans NiO montre des caractères différents. Le matériau est stable dans l'état antiferromagnétique à $x=0.25$ alors que pour les concentrations $x=0.5$ et 0.75 le matériau est ferromagnétique. Nos résultats pour les composés binaires NiO, TiO, FeO, NdO et pour le $\text{Ni}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ sont en bon accord avec la littérature. Nous avons ainsi, calculé les paramètres cristallographiques tels que les paramètres de réseau et les modules de compression des composés binaires et des alliages ternaires. Nous avons tout aussi présenté l'effet de la concentration sur les deux paramètres précédents (paramètre de la maille et le module de la compression) et avons vérifié si leurs variations obéissent respectivement à la loi de Vegard et à celle de la dépendance linéaire de la concentration (LCD). Les valeurs du paramètre de réseau ont donné une faible déviation positive par rapport à la loi de Vegard par contre les valeurs obtenues pour le module de compression ont monté

un écart et un large facteur de désordre par rapport à la loi de la dépendance linéaire de la concentration (LCD).

Dans la deuxième partie de nos résultats, nous avons présenté une étude générale sur les propriétés thermodynamiques des composés binaires via le model Quasi- Harmonique de Debye. Le calcul de l'enthalpie de formation de tous les matériaux binaires et ternaires, a été aussi effectué dans cette partie et les valeurs négatives de l'enthalpie de formation sont une indication de la stabilité des phases de nos matériaux. En effet, les résultats obtenus ont bien indiqué que la température accroît les paramètres de structure alors que la pression les diminue montrant que leurs effets sont opposés. Cependant, nous avons conclu que les grandeurs thermodynamiques telles que la capacité calorifique, coefficient de dilatation thermique, température de Debye et le désordre du système augmentent avec l'augmentation de la température et diminuent avec la croissance de la pression. Il est à constater que tous nos matériaux binaires ont de hautes températures de Debye. En absence de résultats théoriques et expérimentaux concernant ce paramètre, cette propriété n'a pu être comparée.

Les propriétés électroniques et magnétiques des alliages $Ni_{1-x}(Ti, Fe)_xO$ ont été étudiées par le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) et le potentiel modifié (mBJ- GGA). Pour bien traiter les états f de l'élément terre rare dans $Ni_{1-x}Nd_xO$, nous avons employé la (GGA+U) et le potentiel modifié (mBJ-GGA+U). D'après l'étude des structures de bande et des densités d'états électroniques des matériaux $Ni_{1-x}(Ti, Fe)_xO$ il a été constaté qu'ils ont différentes caractéristiques. L'analyse de $Ni_{1-x}Ti_xO$ par mBJ- GGA montre que ces matériaux sont des demi-métaux antiferromagnétiques à $x=0.25$ et 0.5 . Par ailleurs l'alliage $Ni_{1-x}Fe_xO$ est un demi- métal ferromagnétique à $x=0.75$. L'étude par GGA montre également que l'alliage $Ni_{1-x}Fe_xO$ présente un caractère demi-métal et ferromagnétique. Ces propriétés corroborent le fait que ces matériaux peuvent être utilisés dans le domaine de l'électronique de spin. L'étude de la structure de bande pour la composition $x=0.25$ de l'alliage $Ni_{1-x}Nd_xO$ présente un caractère demi-métal antiferromagnétique. Toutefois, les autres compositions montrent un caractère métallique mais ferromagnétique. La densité de charge électronique révèle aussi que les liaisons entre les anions et les cations sont covalentes. Nous pouvons conclure que le moment magnétique total des alliages $Ni_{1-x}Fe_xO$ est dû principalement aux atomes de transition. Les constantes d'échanges N_α et N_β ont été aussi calculées pour montrer l'hybridation des états $2p$ et $3d$ et pour confirmer l'existence des interactions d'échange entre l'orbitale de l'atome d'oxygène (O) non magnétique et celle de l'atome magnétique de fer (Fe). Les moments

magnétiques aussi bien total que local de l'alliage $\text{Ni}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}$ sont présentés. Il est à constater que ces derniers proviennent principalement de l'atome de terre rare Nd et celui de métaux de transition Ni.

Finalement, nous pouvons conclure que les matériaux étudiés $\text{Ni}_{1-x}(\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Nd})_x\text{O}$ ont des applications dans le domaine de l'électronique de spin. Comme perspective, Il serait intéressant d'étudier les propriétés mécaniques, thermodynamiques de ces alliages et notamment calculer les températures de transition des phases magnétiques.

Travaux scientifique

Publications Internationales

1. **K. Klaa**, S. Labidi, R. Masrour, A. Jabar, M. Labidi, A. Amara, A. Drici, E.K. Hlil, phase transitions Article in Press (2018)
2. S. Labidi, J. Zeroual, M. Labidi, **K. Klaa**, and R. Bensalem, Solid State Phenomena, 257(2017) pp 123-126 www.scientific.net/SSP.257.123
3. **Kaltoum Klaa**, Salima Labidi, Amitava Benerjee, Sudip Chakraborty, Malika Labidi, Abdelaziz Amara, Mouhamed Bououdina and Rajeev Ahuja, Journal Magnetism and Magnetic material, 475(2019) pp 44- 53.

Communications Internationales

1. **K. Klaa**, S. Labidi, M. Labidi and R. Bensalem
5th International Workshop Smart Materials and Structures (5th SM&S), Marrakech, MOROCCO, 9-12 September 2015. “Structural, electronic and thermal properties of wurtzite ZnO.”
2. **K. Klaa**, S. Labidi, J. Zeroual and M. Labidi
1st International Workshop on the thermodynamics of metallic alloys WITAM'2015, Batna(Algeria), November 17-18, 2015, “Density Functional study on the stability and Mechanical properties of Zn_{1-x}Ca_xS ternary alloys.”
3. M. Labidi, J. Zeroual, S. Labidi, **K. Klaa**, and R. Bensalem
International conference on Statistical Physics, Statphys 26, Lyon (france) July, 18th to 22nd, 2016.
First-principles study of the electronic energy bands and state density of Rock-salt Zn_{1-x}Sr_xO ternary alloys.
4. S Labidi, J. Zeroual, M. Labidi, **K. Klaa** and R. Bensalem
20th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements” SCTE-2016, Zaragoza (Spain), April 11th to 15th, 2016 “Calculation of structural and thermal properties of orthorhombic TiB .”
5. M. Labidi, S. Labidi, **K. Klaa** and R. Bensalem
20th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements SCTE-2016,

Zaragoza (Spain), April 11th to 15th, 2016 “Ab-initio investigation of structural, electronic and thermal properties of of $Sr_xCa_{1-x}Se$ ternery alloys.”

6. **K. Klaa**, S. Labidi, M. Bououdina and M. Labidi

3rd International symposium on materials and sustainable development, 07 th to 08 th, 2017
“Investigation of electronic structure and magnetic properties of cubic $LaFeO_3$ phase.”

7. Stage de deux mois dans laboratoire de la théorie de la matière condensé, Université Uppsala, Suède.