

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Centre Universitaire - Belhadj Bouchaib - d'Ain Témouchent



Institut des Sciences

Département de sciences de la matière

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme Master

Filière : Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Thème :

L'effet du couplage spin-orbit dans le demi-Heusler $TiIrSb$: étude *ab-initio*

Soutenu le : 16.09.2020

Par : Mohamed BENALLAL

Devant le jury composé de :

Djillali BENSALD	MCA	CUBB-Ain Témouchent	Président
Mohamed DINE EL HANNANI	MCB	CUBB-Ain Témouchent	Examineur
Kamel DEMMOUCHE	MCA	CUBB-Ain Témouchent	Encadrant

Année Universitaire : 2019 - 2020

Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude ab-initio de l'effet de l'interaction spin-orbit (SOC) sur les propriétés structurales, électroniques du half-Heusler *TiIrSb* à 18-électrons de valence. Nous avons appliqué la méthode des pseudo potentiel PP, et qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) en utilisant trois approximations de l'échange -corrélation XC: l'approximation du Perdew-Burke-Ernzerh (PBE), de Hubbard PBE+U et meta-GGA la fonctionnelle SCAN.

l'effet sur les propriétés structurales telles que les paramètres du réseau est très faible et en bon accord avec les données expérimentales.

L'inclusion du couplage spin-orbit induit une diminution de l'énergie du gap de ce matériau mais préserve la nature du gap indirect de ce matériau.

Mots clés : Half-Heusler, DFT ,PBE, SCAN, SOC.

Abstract

Our aim is the study of the effect of the spin-orbit coupling (SOC) on the structural and electronic properties of the half-Heusler 18-valence electrons compound *TiIrSb*. We performed first principle calculations to this end.

We applied the pseudopotential method based on density functional theory (DFT) within three approximations of the exchange -correlation XC, namely: PBE, PBE+U and SCAN meta+GGA approximations.

The effect of the spin-orbit coupling is almost negligible on the structural properties such as lattice parameters but the values are in good agreement with experimental results.

The band structure calculations within spin-orbit coupling show a decrease of the band gap value but the nature of the gap is still indirect at the same locations compared to calculations without SOC.

Keywords: Half-Heusler, DFT ,hybride SCAN, SOC.

الملخص

يهدف هذا البحث إلى دراسة تأثير الارتباط المداري-الدوار على الخصائص الهيكلية و الإلكترونية للمركب نصف-هويسلر *TiIrSb*.

أجرينا حسابات المبدأ الأول باستعمال نظرية الدالة الوظيفية للكثافة بتقريب التبادل و التفاعل باستخدام PBE , PBE+U و SCAN .

تأثير الارتباط المداري-الدوار على الخصائص الهيكلية لكنه على توافق مع النتائج التجريبية.

أما تأثير الارتباط المداري-الدوار على الخصائص الإلكترونية يبين أن هناك تقليص فجوة الطاقة لشبه الموصل *TiIrSb* إلا أنها تحافظ على طبيعة الفجوة غير المباشرة وموضعها في الفضاء العكسي.

الكلمات المفتاحية: شبه هويسلر , DFT, PBE, SCAN, SOC.

Table des matières

Introduction générale	1
1. Généralités sur les alliages Heusler :	4
1.1. Introduction :	4
1.2. Les alliages Heusler :	4
1.3. Structure cristalline des composés Heusler :	6
1.4. Half-Heusler TiIrSb	7
2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	9
2.1. Introduction	9
2.2. L'équation de Schrödinger et la fonction d'onde	10
2.2.1. L'approximation de Born-oppenheimer	11
2.2.2. L'approximation de Hartree-Fock	12
2.3. La Théorie de la fonctionnelle de la densité	13
2.3.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	14
2.3.2. Les équations de kohn-Sham	15
2.3.3. La solution des équations de Kohn-Sham à une particule	16
2.4. Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation (XC)	18
2.4.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :	18
2.4.2. L'approche LDA + U : un simple Hubbard	21
2.4.3. L'approximation de la densité locale de Spin L(S)DA	26

2.4.4.	La méthode LSDA + U	28
2.4.5.	L'approximation du gradient généralisé (GGA) :	31
a.	L'approximation du Perdew, Burck et Ernzerhof (PBE) :	33
2.4.6.	L'approximation du Meta - gradient généralisé (Meta-GGA) :	33
2.4.7.	L'approximation du Heyd-Scuseria-Ernzerhof(HSE06) ou fonctionnelles hybrides :	34
2.5.	La méthode du pseudopotentiel (PP)	35
2.5.1.	Introduction :	35
2.5.2.	Du potentiel au pseudopotentiel :	37
2.5.3.	Pseudopotentiel à norme conservée (NCPP) :	38
2.5.4.	Pseudopotentiel Ultra soft (USPP) :	40
2.6.	Interaction ou couplage spin-orbit (SOC)	41
2.6.1.	Énergie de moment magnétique	41
2.7.	Théorie des bandes d'énergie étroites	46
2.7.1.	Exemple : chaîne 1D d'atomes d'hydrogène	47
2.8.	Structure des bandes	48
2.8.1.	Zone de Brillouin :	48
2.8.2.	Statistique de Fermi-Dirac	49
2.8.3.	La notion du gap direct et indirect dans un semi-conducteur :	51
2.9.	Plateformes de calculs :	52
3.	Résultats et discussions :	53
3.1.	Introduction :	53
3.2.	Description de la structure :	53
3.3.	Méthodes et détails des calculs :	54
3.4.	Tests de convergences de l'énergie cinétique coupure(E_{cut}) pour les ondes planes :	56
3.5.	Tests de convergences pour k-points spéciaux de ZB :	56

3.6. Propriétés structurales :	57
3.7. Propriétés électroniques et structure de bandes :	61
Conclusion générale	67
Bibliographie	69

Introduction générale

Le monde à présent est devant un grand déficit pour rechercher des ressources d'énergie alternatives comme les matériaux thermoélectriques utilisés dans le domaine de l'énergie solaire. Ces matériaux et à travers les effets thermoélectriques permet la conversion de l'énergie thermique vers l'énergie électrique. Ce qui améliore le confort et les condition de la vie humaine et toute espèce sur terre.

Les alliages Heusler et plus particulièrement les half-Heusler sont des matériaux représentant une grande attractivité aux chercheurs scientifiques à cause de leurs stabilité à haute température ce qui le rend comme des matériaux thermoélectriques potentiels.

Les alliages Heusler complets (full-Heusler) sont décrits par la formule A_2BX , où A et B sont des métaux de transition et X est un élément principal du groupe sp . Selon les sites atomiques occupés par les atomes A , B et X dans la maille élémentaire, l'alliage peut adopter différentes structures avec un désordre atomique chimique ou atomique. Les alliages Heusler de la phase totalement ordonnée $L2_1$ se transforment en structure $B2$ (lorsque les atomes B et X sont complètement désordonnés). De plus, ils forment une structure $A2$, lorsque un ordre complètement aléatoire entre tous les sites A , B et X se produit. Ce désordre chimique affecte fortement la plupart de leurs propriétés physiques.

Les alliages Heusler demi (half-Heusler) sont décrits par la formule ABX , où A et B sont des métaux de transition et X est un élément principal du groupe sp . Une classe intéressante de cette famille découverte récemment [2, 1] appelée la famille ABX à 18-électrons de valence a eu un grand intérêt à cause des propriétés semiconducteurs,

thermoélectriques et piezoélectriques des matériaux de cette famille. Depuis leurs découvertes des études expérimentales ainsi que théorique ont été réalisées pour examiner l'application de ces matériaux dans différents domaines.

Notre contribution dans ce travail est l'étude ab-initio de l'effet du **couplage spin-orbit (SOC)** d'un half-Heusler de cette famille à 18 électrons de valence qui est le *TiIrSb*. Cette étude se base sur l'utilisation de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour examiner l'effet de l'interaction spin-orbit sur les propriétés structurales et électroniques de ce matériaux. Le calcul mené ici utilise plusieurs approximations de la fonctionnelle de l'échange-corrélation XC qui sont :

1. L'approximation GGA du Perdew Burke Ernzerh (PBE).
2. La fonctionnelle Meta-GGA Strongly Constrained and Appropriately Normed (SCAN).
3. L'approximation GGA+U où U est le potentiel de Hubbard (PBE).

SCAN est une approximation promoteuse dans l'étude des semiconducteurs [4]. Ici dans cette étude de *TiIrSb* on s'attend d'avoir des résultats fiables au coût de calcul qui utilise GGA et afin d'obtenir une grande précision de ces caractéristiques structurales, nous ajoutons à ces approximations que nous avons mentionnées précédemment avec et sans l'inclusion de l'effet spin-orbit pour comparaison. Ce travail est structuré comme suit :

1. Dans le premier chapitre on donne une bref généralité sur les alliages Heusler : l'objectif est de définir ces alliages, expliquer leurs structures et introduire le matériau TiIrSb à 18-électrons de valence.
2. Dans le chapitre 2 nous présentons le contenu des bases théoriques nécessaires utilisées dans ce travail, particulièrement la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que les approches de l'échange-corrélation considérées, notamment PBE, PBE+U et la fonctionnelle meta-GGA SCAN, nous présentons avec un peu de détails la théorie de la fonctionnelle de la densité puis nous expliquons la méthodes du pseudo-potentiel PP. Nous introduisons par la suite la méthode la de calcul

utilisée dans notre travail, en l'occurrence le calcul de la structure électronique des bandes.

3. Les résultats du calcul réalisé dans ce travail sont discutés dans le chapitre 3.
4. Et enfin la dernière section est consacrée pour résumer les résultats et donner la conclusion générale tout en traçant des perspectives pour la continuation de ce travail.

Ce document a été rédigé en utilisant l'éditeur des textes scientifiques L^AT_EX.

1. Généralités sur les alliages Heusler :

1.1. Introduction :

La théorie de la structure électronique a récemment été utilisée pour proposer des composés hypothétiques dans des structures cristallines présumées nouveaux matériaux fonctionnels utiles. Les matériaux fonctionnels comprennent les conducteurs transparents nécessaires dans cellules solaires, les diodes électroluminescentes et des écrans plats ,qui représentent les fonctionnalités généralement contre-indiquées de la transparence optique (généralement associée à des métaux optiquement opaques). Habituellement, ces matériaux hypothétiques sont métastables, même s'ils ont une longue durée de vie utile sur le plan technologique. Pourtant, dans d'autres cas, suggéré les composés hypothétiques peuvent avoir une énergie beaucoup plus élevée que leurs structures cristallines à plus basse énergie ou leur phases concurrents, rendant leur synthèse et leur éventuelle stabilité de l'appareil discutables. Décalage des recherches précédentes sur le dopage à grande distance les oxydes de métaux se concentrent sur les composés ABX de $TiIrSb$, $TaIrSn$ et $ZrIrSb$ nouvellement prédits, jamais synthétisés auparavant appelé « structure tétraédrique remplie» (parfois appelée Half-Heusler).

1.2. Les alliages Heusler :

Un alliage Heusler est un alliage métallique ferromagnétique basé sur une phase de Heusler, une phase intermétallique de composition particulière, de structure cristallographique

X₂YZ Heusler compounds

H																	He		
2.20																			
Li	Be													B	C	N	O	F	Ne
0.98	1.57													2.04	2.55	3.04	3.44	3.98	
Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl	Ar
0.93	1.31													1.61	1.90	2.19	2.58	3.16	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
0.82	1.00	1.36	1.54	1.63	1.66	1.58	1.63	1.66	1.91	1.90	1.63	1.61	2.01	2.18	2.55	2.96	3.00		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
0.82	0.95	1.22	1.33	1.60	2.16	1.90	2.20	2.28	2.20	1.93	1.69	1.78	1.95	2.05	2.10	2.56	2.60		
Cs	Ba	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
0.79	0.89	1.30	1.50	1.70	1.90	2.20	2.20	2.20	2.40	1.90	1.80	1.90	1.90	2.00	2.20				
Fr	Ra																		
0.70	0.90																		
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
		1.10	1.12	1.13	1.14	1.13	1.17	1.20	1.20	1.10	1.22	1.23	1.24	1.25	1.10	1.27			
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			
		1.10	1.30	1.50	1.70	1.30	1.20	1.13	1.28	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30			

TABLE 1.1. – Combinaisons majeurs pour la formation des alliages Heusler [6]

cubique à faces centrées. Ils sont ferromagnétiques, bien qu'aucun de leurs éléments magnétiques voisins. Ces derniers sont habituellement des ions manganèse, situés au centre de la maille cubique, et qui portent la plus grande partie du moment magnétique de l'alliage.

Depuis la découverte de la demi-métallicité ferromagnétique des alliages Heusler, ces derniers sont devenus intéressants dans la recherche pour les applications l'électronique de spin (spintronique) [3]. Le terme alliages Heusler est attribué à un groupe de composés qui contient à peu près 3000 composés identifiés. Ces composés remarquables ont été découverts la première fois par Fritz Heusler en 1903 tandis qu'il travaillait sur le ferromagnétisme de l'alliage Cu_2MnAl [5]. Grâce à un large éventail de propriétés ces composés peuvent avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres.

Ils se divisent en deux groupes : demi-Heusler avec une formule chimique XYZ et les alliages Heusler complets avec une composition X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III à V. Les principales combinaisons des alliages Heusler sont présentées dans le tableau 1.1.

Étonnamment, les propriétés de nombreux composés Heusler comme la magnétisation

peuvent être prédites en comptant simplement le nombre d'électrons de valance [7].

Les alliages Heusler ferromagnétiques semi-métalliques sont des semi-conducteurs selon une orientation du spin, alors qu'ils sont métalliques pour l'orientation opposée du spin.

Ces composés montrent une complète polarisation de spin pour les électrons de conduction, ce qui les rend matériaux plus adaptés pour les applications technologiques en spintronique.

Les alliages Heusler ont continuellement attiré l'intérêt en raison de leurs températures de curie élevées [8]. Actuellement, ils sont utilisés les jonctions tunnel magnétiques[9].

1.3. Structure cristalline des composés Heusler :

Les alliages d'Heusler sont classés en deux familles en fonction de leur composition chimique. La première famille est la famille des Full-Heuslers. Les alliages appartenant à cette famille ont une formule chimique de la forme X_2YZ [10][11], où X est souvent un métal de transition comme Cu, Ni ou Co, Y est souvent Mn ou Fe, et Z est souvent un semi-conducteur. La deuxième famille est la famille des Half-Heusler (demi-Heusler). Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ. La maille cristalline des alliages Heusler est cubique. Dans le cas des Full-Heusler, elle est formée par quatre mailles cubiques faces centrées (deux mailles d'atomes X, une d'atomes Y et une d'atomes Z). Un schéma des mailles d'un full-Heusler et d'un half Heusler sont présentées sur la figure 1.1. Une nouvelle classification se fait en fonction de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline. Les atomes peuvent s'arranger sous plusieurs phases cristallographiques différentes. La première phase, est la phase $L2_1$ où tous les atomes sont parfaitement arrangés. La deuxième phase, est la phase $B2$ où les sites correspondants aux atomes Y et Z sont occupés de façon aléatoire par ces deux atomes. L'interchange de l'atome X avec Y forme la troisième phase $D0_3$. Finalement, la quatrième phase, est la phase $A2$ où tous les sites atomiques sont occupés aléatoirement par les trois types d'atomes. Les phases sont représentées sur la figure 1.2. L'ordre cristallographique

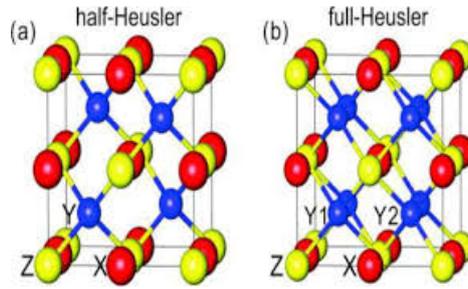


FIGURE 1.1. – Structure cristalline de Half Heusler alliage XYZ(a) et de Full Heusler alliage X₂YZ (b).

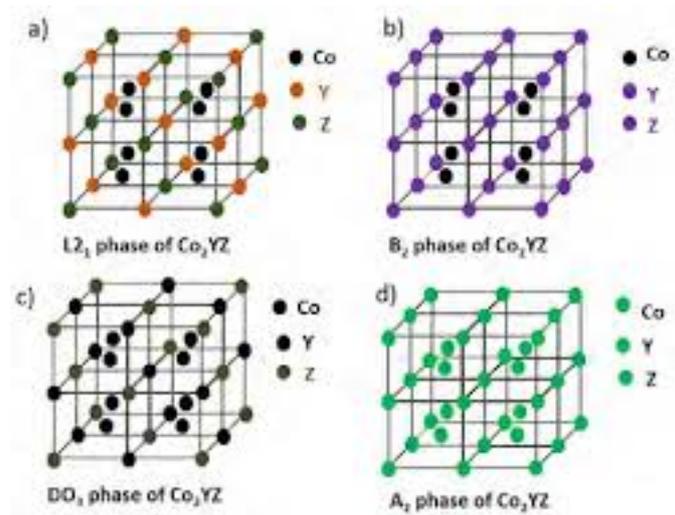


FIGURE 1.2. – Différentes phases cristallographique de Heusler.

peut modifier significativement les propriétés magnétique des alliages Heusler comme l'aimantation à saturation ou la température de curie.

1.4. Half-Heusler TiIrSb

TiIrSb est un alliage ternaire half-Heusler avec 18 électrons de valence. Il se cristallise dans la structure cubique de type LiAlSi (ABX dans la figure 1.3) avec le groupe spacial 216 :F-43m. Ils ont été synthétisés récemment (en 2015) où ils ont une énergie de gap relativement petite qui leur donne le caractère semiconducteur. Il est transparent avec

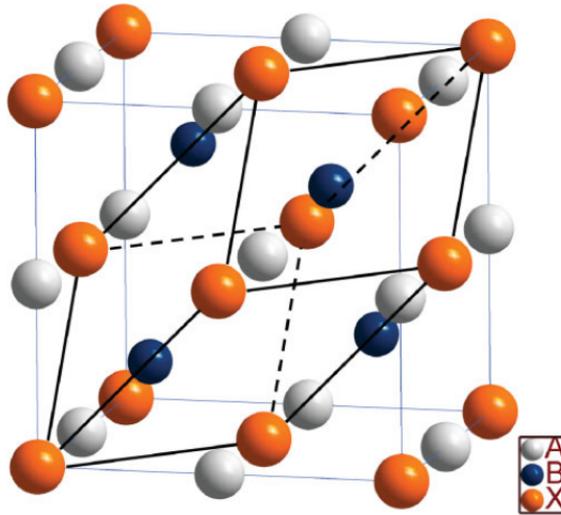


FIGURE 1.3. – La structure cubique de HH TiIrSb.

des propriétés thermoélectriques intéressantes [2, 1]. Ce matériau peut servir dans les applications des ressources énergies par la conversion de la chaleur en électricité. Les positions occupées sont Ti : $4a(0,0,0)$, Ir : $4b(1/4,1/4,1/4)$, Sb : $4c(1/2,1/2,1/2)$.

La contribution de l'interaction spin-orbit aux propriétés physiques de ce matériau peut être examinée par les méthodes ab-initio.

2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

2.1. Introduction

La description quantique d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte (équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par divers approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce "problème à plusieurs corps " en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile.

Qu'est ce que la DFT ?

La DFT est une méthode de modélisation de la mécanique quantique de calcul utilisée en physique, pour étudier la structure électronique (principalement l'état fondamental) des systèmes à plusieurs corps une méthode plus moderne et probablement aussi plus puissante : la méthode fonctionnelle de la densité (DFT).

2.2. L'équation de Schrödinger et la fonction d'onde

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique quantique exige la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (2.1)$$

où :

E : Énergie totale du système

ψ : fonction d'onde (fonction propre)

H : l'opération Hamiltonien donné par la relation suivants :

$$H = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{n-n} \quad (2.2)$$

Dans la quelle les termes \hat{T}_n , \hat{T}_e , \hat{V}_{e-e} , \hat{V}_{e-n} et \hat{V}_{n-n} correspondent à :

\hat{T}_n :est l'énergie cinétique des noyaux

\hat{T}_e :est l'énergie cinétique des électrons

\hat{V}_{e-e} : l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons

\hat{V}_{e-n} : l'énergie potentielle d'attraction noyaux- électrons

\hat{V}_{n-n} : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux

Donc l'opérateur Hamiltonien du système peut être décomposé en deux contribution, cinétique et potentielle. La partie cinétique est constituée de deux termes (T_e) pour les électrons et (T_n) pour les noyaux. Au niveau des contributions à l'énergie potentielle, l'interaction électrostatiques entre électrons et les noyaux (V_{e-n}) est attractive, alors que les interactions électrostatiques entre électrons (V_{e-e}) et entre noyaux (V_{n-n}) sont répulsives.

La solution de l'équation 2.1 conduit à la résolution d'un problème à N corps. Il est

hors de question de résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres approximatifs acceptables, nous avons besoin de faire des approximations.

2.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer [12] ont proposé de simplifier l'équation de Schrödinger en considérant la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux. Pour l'atome d'hydrogène dont le noyau est le plus léger, ce dernier est 1836 fois plus lourd que l'électron.

Les noyaux se déplacent donc très lentement par rapport aux électrons et donc en première approximation, ils s'adaptent instantanément aux déplacements des noyaux. Born et Oppenheimer négligent l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} \quad (2.3)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'*adiabatique* car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement T_n , et V_{n-n} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

$$H^e = \sum_i \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 / |\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} + 1/2 \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 / |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.4)$$

On a donc réduit la complexité du problème. Mais la solution de l'équation 2.4 reste toujours difficile. il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

2.2.2. L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen créée par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créée par les autres électrons et noyaux.

Cela permet de remplacer le potentiel du type $\frac{1}{r_{ij}}$ qui dépend des coordonnées des deux électrons par une expression définissant l'interaction électronique qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé.

Alors on peut écrire :

$$H = \sum_i H_i \quad (2.5)$$

avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \quad (2.6)$$

Tel que :

$U_i(\vec{r}_i) = -\sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_k^0|}$: est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tout les noyaux (k).

\vec{R}_k^0 : la position fixe des noyaux (k)

$V_i(\vec{r}_i) = 1/2 \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: est le champ effectif de Hartree

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'ondes des électrons, et l'énergie de ce système égale à la somme des énergies de tout les électrons.

$$\psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \psi_3(\vec{r}_3) \dots \psi_N(\vec{r}_N) \quad (2.7)$$

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_N \quad (2.8)$$

En 1930, Fock [13] [14] a montré que la fonction d'onde de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli car elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconque. Il a corrigé ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde totale est donc remplacée par un déterminant de Slater de fonction mono-électronique et est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons.

En exprimant ψ à l'aide d'un déterminants de Slater [15], l'approximation de Hartree-Fock tient compte plus finement des interactions. Toute une catégorie de méthodes, dites d'interaction de configuration (CI. Configuration Interaction), s'est construite sur cette base. Elles expriment la fonction ψ à l'aide d'une combinaison linéaire de déterminants, faisant apparaître les effets de corrélation entre électrons, absents dans l'approximation de Hartree-fock. Leur objectif est d'aboutir à une solution numérique exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, le nombre de configuration augmente très rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée de ces calculs à de tous petits systèmes. Ces limitations ont été contournées en partie par la théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT), où c'est à partir de la densité électronique, et non des fonctions d'onde, que l'équation de Schrödinger est résolue. En contrepartie, l'accès aux termes d'échanges et corrélation est perdu. Seule une réintroduction pierre d'angle laquelle les succès de la DFT sont bâtis.

2.3. La Théorie de la fonctionnelle de la densité

A l'opposé de la théorie de Hartree-Fock (Hartree-Fock Approximation) décrivant des électrons individuels en interaction avec le reste des électrons et des noyaux du milieu, La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basée sur une description du système en entier de manière à constituer une meilleure approximation pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas[18] et

de Fermi [20]1927. L'utilisation de la densité électronique $\rho = |\psi|^2$ comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système existe depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais elle n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes dites de Hohenberg et Kohn[21].

2.3.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publication de Hohenberg et Kohn (1964)[21]. Ces auteurs ont démontré :

★ premièrement que l'énergie totale E d'un système de N électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E = E[\rho(r)] \quad (2.9)$$

★ deuxièmement, Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit a cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (2.10)$$

avec ρ_0 : la densité de l'état fondamental. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamentale s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r) \rho(r) d^3r \quad (2.11)$$

V_{ext} : le potentiel externe agissant sur les particules

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

$$F[\rho(r)] = \langle \psi | (T + V) | \psi \rangle \quad (2.12)$$

►Remarque : par ces théorèmes, Hohenberg et Kohn déplacent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multi électronique.

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

2.3.2. Les équations de kohn-Sham

Kohn et Sham proposent une réécriture de $F[\rho]$ en trois termes [22] :

$$F[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2.13)$$

où les deux premiers sont calculables et explicables par des approximations simples et le troisièmes E_{XC} contient tous les éléments compliqué et difficiles à évaluer.

E_H ou bien énergie de Hartree est associée à l'auto-interaction de chaque électron et définie par :

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r') \rho(r)}{|r - r'|} d^3r' d^3r \quad (2.14)$$

T_s est le terme cinétique d'un système fictif d'électrons non interagissant plongés dans un potentiel effectif qui est celui du système réel soit :

$$V_{eff} = (V_H + V_{XC} + V_{EXT})[\rho(r)] \quad (2.15)$$

L'hamiltonien s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (2.16)$$

La densité d'état s'écrivant alors :

$$\rho(r) = \sum_i f_i |\phi_i(r)|^2 \quad (2.17)$$

où f_i et ϕ_i sont respectivement le nombre d'occupation et la valeur propre associés à l'état ϕ_i . Le terme dit énergie d'échange et de corrélation E_{XC} est défini grâce au potentiel associé.

$$E_{XC} = \frac{\partial V_{XC}[\rho]}{\partial n(r)} \quad (2.18)$$

$$V_{XC} = (V_{e-e} - V_H)[\rho] + (T - T_s)[\rho] \quad (2.19)$$

Il est seul à ne pouvoir être traité exactement. Le terme « d'échange » provient de la nécessité pour un système contenant des fermions d'avoir des fonctions d'ondes antisymétriques vis-à-vis de l'échange de n'importe quelle paire de fermions de même nature (par exemple deux électrons).

Cette anti symétrie à son tour aboutit à une séparation spatiale entre fonctions d'ondes des électrons de même spin qui contribue à l'énergie du système. De manière générale, les fonctions des électrons sont spatialement séparées à cause des interactions coulombiennes entre les électrons. L'énergie associée est dite de corrélation électronique. Les équations 2.16, 2.17 et 2.18 sont appelées équations de Kohn-Sham.

2.3.3. La solution des équations de Kohn-Sham à une particule

Kohn et Sham; afin de contourner la difficulté à écrire les termes E_X et T comme des fonctionnelle de la densité $\phi(r)$, vont introduire un système de particule équivalent,

sans interaction, et dont l'état fondamentale est caractérisées en tout point par la même équation de la forme :

$$H_s = \sum_j -\frac{1}{2\Delta_j} + V_{eff}(r_j) \quad (2.20)$$

où nous avons fait apparaître le potentiel extérieur V_{eff} .

La fonction d'onde d'un tel système peut se mettre sous la forme du produit de N fonction individuelle. Ces fonctions individuelles permettent de déterminer la densité électronique en tout point de l'espace. Les orbitales de Kohn et Sham sont d'écrites par :

$$\phi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (2.21)$$

où ϕ_α sont les fonctions de basse, et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients du développement. La résolution des équations de $K - S$ pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution des équations de $K - S$ se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure Fig.2.1.

Pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T_s(\rho)$, on utilise les valeurs propres de la particule ionique :

$$E(\rho) = E_{ii}[\rho] + \sum \varepsilon_i + E_{XC}[\rho] + \int \rho(r) \left(V_{XC}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right) d^3r. \quad (2.22)$$

La somme est calculée sur les orbitales occupées ρ , V_H , V_{XC} sont données par l'équation séculaire : $(H - \varepsilon_i s) = 0$ (H représente la matrice Hamiltonien et s la matrice de recouvrement).

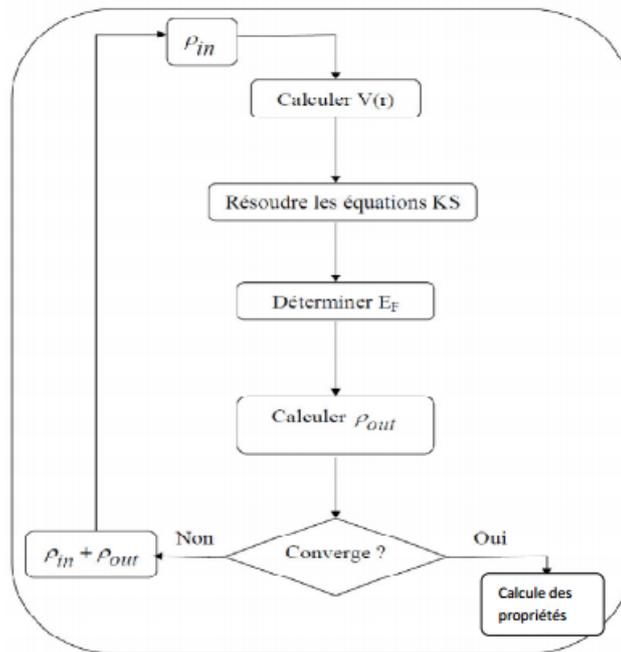


FIGURE 2.1. – Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

2.4. Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation (XC)

La fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$ a été développée dans la littérature suivant plusieurs approximations, parmi lesquelles on cite les suivants :

2.4.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

La première approximation qui été envisagée consiste à définir une référence pour laquelle nous disposons d'une expression aussi précise que possible de la fonctionnelle en question, et la forme la plus simple est celle de la densité locale (LDA, Local Spin-Density Approximation). L'idée de LDA est de remplacer la densité électrique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. En d'autres termes, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charges d'un gaz non-homogène a une den-

sité similaire de charges d'un gaz homogène. Elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$.

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{XC}(\rho(r)) d^3r. \quad (2.23)$$

Avec

$$\epsilon_{xc}(r) = \epsilon_{xc}^{hom} \rho(r) \quad (2.24)$$

Où $\epsilon_{xc}^{hom} \rho(r)$ est la densité homogène d'un gaz d'électrons. Elle peut être constante, mais dans la plupart des cas, elle est déterminée par des procédures de paramétrisation comme

celle de Wigner (1938) [23], de Kohn-Sham, de Hedin et al (1971) [79], de Vosko et al (1980) [17] ou de Perdew et al (1981) [16].

$\epsilon_{xc}(r)$ peut être divisée en deux contributions :

$$\epsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] = \epsilon_x[\rho(r)] + \epsilon_c[\rho(r)] \quad (2.25)$$

Modèle de Ceperley et Alder :

$E_{xc}(r)$ étant la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac, elle est donnée par :

$$\epsilon_{xc} = -c_x \left(\rho(r)^{\frac{1}{3}} \right) \quad (2.26)$$

ou

$$c_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.27)$$

Le potentiel d'échange est donné par l'expression :

$$v_x = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{\frac{1}{3}} \quad (2.28)$$

$\epsilon_x \rho(r)$ étant la fonctionnelle d'énergie de corrélation paramétrée

Ceperley et Alder [19] ont utilisé dans leur approche l'énergie de corrélation paramétrée par Perdew et Zunger [24] pour effectuer un calcul Monté-Carlo. Ainsi en considérant :

$$r_s = \left[\frac{3}{4\pi\rho} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.29)$$

ou r_s est la distance inter-électronique moyenne exprimée en unité atomique.

On obtient le potentiel de corrélation V_c

1. pour $r_s < 1$

$$V_c = 0.0311 \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0013 r_s (\ln(r_s)) - 0.084 r_s \quad (2.30)$$

2. pour $r_s \geq 1$

$$V_c = -0.1423 \frac{1 + 1.2284\sqrt{s} + 0.444\sqrt{s}}{(1 + 1.0529\sqrt{s} + 0.334)^2} \quad (2.31)$$

Les avantages offerts par le modèle de Ceperley et Alder paramétrisé par Perdew et Zunger par rapport aux autres approches, aux motifs suivants sont :

- Les résultats sont basés sur un échantillonnage stochastique d'une solution exacte de l'interaction d'un gaz d'électrons.
- Leurs résultats interpolés par Perdew et Zunger donnent des résultats satisfaisant dans les limites de faible densité,
- Une extension à la polarisation de spin est possible.

Modèle de Hedin et Lundqvist :

Une des approximations les plus utilisées est celle de Hedin et Lundqvist [25]. Dans ce modèle les termes d'échange et de corrélation sont déterminés séparément, le terme d'échange est défini par :

$$\epsilon_x = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}} = \frac{-3e^2}{4\pi a r_s} \quad (2.32)$$

Où r_s est le paramètre du gaz d'électrons vérifiant la condition :

$$\frac{4\pi}{3} (r_s a_b)^3 = \frac{1}{\rho} \quad (2.33)$$

Le terme du potentiel d'échange devient :

$$V_x r_s = \epsilon_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\epsilon_x(r_s)}{dr} = \frac{3}{4} \epsilon_x(r_s) \quad (2.34)$$

L'énergie de corrélation résultante de Hedin-Lundqvist a la forme :

$$\epsilon_c r_s = -\frac{ce^2}{2} \left[(1+x)^3 \log \left(1 + \frac{1}{x} \right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (2.35)$$

Avec: $x = \frac{r_s}{A}$ $A = 21$ et $c = 0.045$

Le potentiel de corrélation est

$$V_c(r_s) = \epsilon_c(r_s) - \frac{r_s d\epsilon_c(r_s)}{3dr_s} - \frac{ce^2}{2} \log \left(1 + \frac{1}{x} \right) \quad (2.36)$$

2.4.2. L'approche LDA + U : un simple Hubbard

En fait, la plupart fonctionnelles approximatifs de corrélation d'échange (xc) couramment utilisées telles que la densité locale L'approximation (LDA) [26], ou l'approximation du gradient généralisé (GGA), échoue de façon assez dramatique dans la prédiction du caractère isolant de ces matériaux et fournit également une assez mauvaise représentation d'autres propriétés physiques, y compris leur structure cristalline d'équilibre, leur moments magnétiques, leur spectre vibratoire, etc. En général, ces problèmes peuvent être tracés retour à la tendance de la plupart des fonctionnelles xc approximatifs à sur-délocaliser les électrons de valence et de sur-stabiliser les états fondamentaux métalliques. Autres inexactitudes de fonctionnalités xc approximatifs telles que le compte rendu imprécis de l'interaction d'échange et le résultat incomplet qui en résulte annulation de l'auto-interaction électronique contenue dans Coulomb classique (densité-densité)

les intégrales peuvent parfois concourir à une délocalisation excessive des états électroniques. L'un des modèles les plus simples qui ont été formulés pour rationaliser (quoique de manière semi-quantitative façon) la physique des matériaux corrélés, est le modèle de Hubbard [27][28] dont le formalisme de seconde quantification en espace réel est idéalement adapté pour décrire des systèmes avec des électrons localisés sur des atomes orbitales. Dans sa plus simple incarnation à une bande, le Hamiltonien de Hubbard peut s'écrire suit :

$$H_{Hub} = t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \left(c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + h.c \right) + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \quad (2.37)$$

où $\langle i, j \rangle$ désigne les sites atomiques les plus proches voisins, $c_{i,\sigma}^\dagger, c_{j,\sigma}$ et $n_{i,\sigma}$ sont une création électronique,

annihilation et opérateurs de nombre d'électrons de spin σ sur le site i . Quand les électrons sont fortement localisés, leur mouvement est décrit par un processus de "saut" d'un site atomique à ses voisins (premier terme de l'équation (2.37)) dont l'amplitude t est proportionnelle à la dispersion (la bande passante) du états électroniques de valence et représente le terme d'une seule particule de l'énergie totale. En vertu de la forte localisation, la répulsion de Coulomb n'est prise en compte qu'entre électrons sur le même atome par un terme proportionnel au produit du nombre d'occupants de l'atome déclare sur le même site, dont la force est U (le «Hubbard U »). L'amplitude de saut et la répulsion Coulomb sur site représente l'ensemble minimal de paramètres nécessaires pour capturer physique des isolateurs Mott. En effet, dans ces systèmes, le caractère isolant du sol l'état émerge lorsque les termes de l'énergie d'une particule (généralement minimisés par la délocalisation électronique sur des états plus étendus) [29] sont surmontés par des interactions coulombiennes à courte portée (le coût énergétique de l'occupation double d'un même site) : $t \ll U$. En d'autres termes, le système devient isolant (même dans des conditions de demi-remplissage, lorsque la théorie des bandes prédirait un métal)

lorsque les électrons ne peuvent pas sauter parce qu'ils n'ont pas suffisamment d'énergie pour surmonter la répulsion des autres électrons sur les sites voisins. Par conséquent, l'équilibre entre U et t contrôle le comportement de ces systèmes et le caractère de leur état fondamental électronique. Tandis que le régime dominé par les termes d'une seule particule de l'énergie ($t \gg U$) est généralement bien décrit par DFT approximative, l'opposé ($t \ll U$) est beaucoup plus problématique.

Le LDA + U (par ce nom, j'indique une correction «+ U» appliquée à un DFT approximatif générique fonctionnels, pas nécessairement LDA) est l'une des approches correctives les plus simples formulées pour améliorer la précision des fonctions DFT dans la description de l'état fondamental de la corrélation systèmes[30][31]. L'idée sur laquelle il se base est assez simple et consiste à utiliser le Hubbard Hamiltonien pour décrire les états électroniques «fortement corrélés» (typiquement, d ou f localisés) orbitales), tandis que le reste des électrons de valence sont traités au niveau d'approximation «standard». Dans LDA + U, l'énergie totale d'un système peut s'écrire comme suit :

$$E_{LDA+U}[\rho(r)] = E_{LDA}[\rho(r)] + E_{Hub}[\{m m^{I\sigma}\}] - E_{dc}[\{n^{I\sigma}\}]. \quad (2.38)$$

Dans cette équation, E_{Hub} est le terme qui contient les interactions électron-électron modélisées dans le Hamiltonien Hubbard. En raison de la nature additive de cette correction, il est nécessaire de éliminer de la fonction approximative de l'énergie DFT E_{LDA} la partie de l'énergie d'interaction déjà contenu dans E_{Hub} pour éviter les problèmes de double comptage. Cette tâche est accomplie par la soustraction du terme dit "double comptage" (dc) E_{dc} qui modélise la contribution à l'énergie DFT des électrons corrélés comme une approximation de champ moyen à E_{Hub} . En raison de l'absence d'une expansion schématique précise de l'énergie totale DFT, le terme dc n'est pas unique définis, et différentes formulations Il est important de souligner que la correction Hubbard n'est appliquée qu'aux états localisés de le système (généralement les plus affectés par les effets de corrélation). En fait, c'est une fonction de les nombres d'occupation qui sont souvent

définis comme des projections des orbitales de Kohn-Sham occupées (ψ_{kv}^σ) je sur les états d'un ensemble de base localisé (Φ^{Im}) :

$$n_{m,m'}^{I\sigma} = \sum_{k,v} f_{k,v}^\sigma \langle \psi_{k,v}^\sigma | \Phi_{m'}^I \rangle \langle \Phi_m^I | \psi_{k,v}^\sigma \rangle \quad (2.39)$$

où $f_{k,v}^\sigma$ sont les occupations de Fermi-Dirac des états de Kohn-Sham (KS) (k et v étant, respectivement, les points k et les indices de bande). En utilisant les professions définies dans l'équation. (2.39) dans le fonctionnelle de l'Eq. (2.38) correspond à la substitution des opérateurs numériques apparaissant dans l'équation. (2.37) avec leur moyenne (champ moyen) sur la variété occupée du système. Bien que cette opération est nécessaire pour utiliser le modèle Hubbard dans les implémentations actuelles de DFT, le choix du l'ensemble de base localisé n'est pas unique. Certains des choix les plus populaires, comme les orbitales atomiques ou les fonctions de Wannier localisées au maximum.

Formulations de base et approximations

— Formulation générale

Dans l'équ. (2.38) la structure générale de la fonction énergétique LDA + U a été introduite. je saurai discuter des implémentations les plus courantes de cette approche correctrice à partir de la plus simple et le plus général. L'approche LDA + U a été introduite pour la première fois dans les références. [32, 33]et consistait en d'une énergie fonctionnelle qui, lorsqu'elle est spécialisée dans les interactions sur site, peut s'écrire comme suit :

$$E = E_{LDA} + \sum_I \left[\frac{U^I}{2} \sum_{m,\sigma \neq m',\sigma'} n_m^{I\sigma} n_{m'}^{I\sigma'} - \frac{U^I}{2} n^I (n^I - 1) \right] \quad (2.40)$$

Dans l'équ. (2.40) $n_m^{I\sigma} = n_{mm'}^{I\sigma}$ et $n^I = \sum_{m,\sigma} n_m^{I\sigma}$, et l'indice m étiquette les états localisés du même site atomique I . Les deuxième et troisième termes du côté droit de cette équation représentent envoyé, respectivement, le Hubbard et les termes de double

comptage de l'équation. (2.38) Utiliser la définition des occupations orbitales atomiques données dans l'équation. (2.39), on peut facilement définir l'action du Hubbard potentiel de correction sur les fonctions d'onde de Kohn-Sham nécessaires au processus de minimisation :

$$V|\psi_{k,v}^\sigma\rangle = V_{LDA}|\psi_{k,v}^\sigma\rangle + \sum_{I,m} U^I \left(\frac{1}{2} - n_m^{I\sigma} \right) |\Phi_m^I\rangle \langle \Phi_m^I | \psi_{k,v}^\sigma \rangle \quad (2.41)$$

Il est important de noter que, du fait de la définition des occupations atomiques (Eq. (2.39)), le potentiel de Hubbard n'est pas local. Par conséquent, la fonction énergétique LDA + U (Eq. (2.40)) est hors de le domaine de validité du théorème de Hohenberg-Kohn [34]. Il respecte cependant les conditions du théorème de Gilbert [35]; les équations de Kohn-Sham obtenues à partir de l'équation. (2.40) donnera donc la matrice de densité unitaire de l'état fondamental du système. Comme en témoigne l'équation. (2.41), le Hubbard le potentiel est répulsif pour les orbitales inférieures à la moitié ($n_m^{I\sigma} < 1/2$), attractif pour les autres. Cette est le mécanisme par lequel la correction Hubbard décourage les occupations fractionnaires de orbitales localisées (indiquant souvent une hybridation importante avec les atomes voisins) et favorise la localisation de Mott des électrons ($n_m^{I\sigma} \rightarrow 1$). La différence entre le potentiel agissant sur les états occupés et inoccupés (dont la taille est de l'ordre de U) donne également une mesure de la fossé énergétique s'ouvrant entre leurs valeurs propres. Ainsi, conformément aux prévisions du Modèle Hubbard, le compte rendu explicite des interactions électron-électron sur site favorise l'électronique localisation et peut conduire à une bande interdite dans le spectre KS du système, à condition que le site La répulsion coulombienne prévaut sur le terme cinétique de l'énergie, minimisée par délocalisation. Bien que cela apparaisse comme une amélioration significative par rapport au résultat d'une TFD approximative, il est important de remarquer qu'une lacune n'apparaît dans la structure de la bande que si les cités entre les états (localisés) autour du niveau de Fermi sont levées. Pour atteindre

ce résultat, il est parfois nécessaire d'imposer artificiellement la symétrie du système électronique que le groupe ponctuel du cristal comme, par exemple, dans le cas de FeO [36] et CuO [37]. Cette opération correspond à la «préparation» du système dans l'un des isolants éventuellement dégénérés états (ayant des électrons localisés sur différents sous-ensembles d'orbitales), caractérisés par un espace fini dans la structure des bandes du spectre KS correspondant.

Pour les systèmes magnétique, La LDA doit être étendue à l'approximation de la Densité Locale de spin (LSDA : Local Spin Density Approximation),

2.4.3. L'approximation de la densité locale de Spin L(S)DA

La généralisation de la (LDA) au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit naturellement à la (LSDA) ou S désigne le spin électronique. Pour les systèmes magnétiques, les propriétés de l'état fondamental sont dues à la différence de population des niveaux de spin haut et bas. Pour décrire ces systèmes, on a recours à l'approximation de la densité locale polarisée en spin (LSDA). La (LSDA) utilise le même principe que la (LDA) en différenciant les populations électroniques de spin haut et bas par des densités $\rho \uparrow$ et $\rho \downarrow$ dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation. L'énergie d'échange-corrélation est alors décrite par une fonctionnelle qui dépend à la fois des densités de spin haut et de spin bas

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r \downarrow), \rho(r \uparrow)) d^3r. \quad (2.42)$$

Dans la LSDA, l'énergie d'échange et de corrélation est composée deux termes :

$$\varepsilon_{xc}\rho(r) = \varepsilon_x\rho(r) + \varepsilon_c\rho(r). \quad (2.43)$$

où $\varepsilon_x\rho(r)$ l'énergie d'échange, $\varepsilon_c\rho(r)$ l'énergie de corrélation .

De qui nous avons déjà parlé en LDA

Il y a donc deux équations de Kohn-Sham, qui sont de la forme

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + V_{eff \uparrow} \right] \psi_i = \epsilon \uparrow \psi_i \quad (2.44)$$

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + V_{eff \downarrow} \right] \psi_i = \epsilon_i \downarrow \psi_i \quad (2.45)$$

Avec

$$V_{\uparrow eff} [\rho(r)] = V_{ext} [\rho(r)] + V_H [\rho(r)] + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_{\uparrow}} [\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] \quad (2.46)$$

Et

$$V_{\downarrow eff} [\rho(r)] = V_{ext} [\rho(r)] + V_H [\rho(r)] + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_{\downarrow}} [\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] \quad (2.47)$$

On peut ensuite définir l'aimantation M en tout point r de l'espace, laquelle est donnée par la différence entre les densités de spin haut et de spin bas

$$M(r) = \rho_{\uparrow}(r) - \rho_{\downarrow}(r) \quad (2.48)$$

La (L(S)DA) décrit correctement les systèmes physiques dont la densité électronique varie faiblement, comme dans le cas des métaux alcalins mais donne des résultats moins convaincants pour les isolants et les semi-conducteurs. L'application de la (LDA) à ces systèmes conduit à une sous-estimation de la valeur de la bande interdite, ce qui est un défaut bien connu de la DFT [38][39]. La (L(S)DA) est particulièrement insuffisante pour décrire correctement les systèmes fortement corrélés. Pour ces systèmes, des techniques ont été élaborées.

2.4.4. La méthode LSDA + U

La description de systèmes fortement corrélés est une tâche difficile. Densité conventionnelle calculs de la théorie fonctionnelle (DFT), en utilisant la fonction de corrélation d'échange locale / semi-locale als, ne peut pas vraiment capturer de fortes localisations Mott [40]; Isolants Mott traités avec ces échanges-corrélation-fonctionnels et sans ordre magnétique à longue portée, montrent un état fondamental métallique. Au fil des ans, de nombreuses idées ont été développées pour traiter des systèmes fortement corrélés. Parmi eux, les plus importants dans le cadre du DFT sont le spin local corrigé par auto-interaction approximation de la densité (SIC-LSDA) [41], fonctionnelles hybrides [42] et LSDA+U. Hors de ces Les méthodes LSDA+U sont particulièrement utiles car elles sont moins exigeantes en termes de calcul et donc peut facilement être utilisé pour de plus grands systèmes d'intérêt moderne. De plus, avec LSDA+U, est possible d'augmenter systématiquement la résistance de la répulsion U sur site afin de gagner un aperçu de l'effet des corrélations de Coulomb. L'énergie totale dans la méthode LSDA+U se compose de l'énergie totale du LSDA plus un terme «semblable à Hubbard» [43] :

$$E^{LSDA+U} = E^{LSDA}[\rho] + \frac{1}{2} \sum_I \sum_{\sigma} \sum_{\{m_i\}} [n_{m_1 m_3}^{I\sigma} n_{m_2 m_4}^{I-\sigma} \langle I, m_1 m_2 | \hat{v} | I, m_3 m_4 \rangle \quad (2.49)$$

$$- n_{m_1 m_3}^{I\sigma} n_{m_2 m_4}^{I\sigma} (\langle I, m_1 m_2 | \hat{v} | I, m_4 m_3 \rangle - \langle I, m_1 m_2 | \hat{v} | I, m_3 m_4 \rangle)]$$

où $|I, m\sigma\rangle$ sont des orbitales atomiques localisées au site du réseau I, le moment angulaire m et composante de spin σ . Les éléments de la matrice des nombres d'occupation, $n_{m_1 m_3}^{I\sigma}$, sont définis comme :

$$n_{mm'}^{I\sigma} = \sum_i^{occ} \langle \varphi_i | I, m\sigma \rangle \langle I, m'\sigma | \varphi_i \rangle. \quad (2.50)$$

Un problème majeur dans la méthode LSDA + U est que les interactions électroniques

sont déjà partiellement inclus dans l'énergie LSDA donc un simple ajout de la «Hubbard-like» terme à l'énergie LSDA conduirait à des erreurs de comptage double (DC). Par conséquent, un «DC supplémentaire» terme est soustrait de l'énergie totale LSDA +U pour éviter cette erreur. Un terme DC idéal

devrait soustraire la partie du champ moyen du terme «de type Hubbard» ; ne laissant qu'une orbite correction dépendante du potentiel LSDA indépendant de l'orbite [44]. Il n'existe aucun moyen rigoureux de construire un terme DC, les approches habituelles limite localisée (FLL), autour du champ moyen (AMF) et interpolations entre ces deux [44]. Le terme FLL-DC est dérivé de l'équation. (50) en prenant la limite des orbitales entièrement occupées, c'est-à-dire i.e $n_{mm'}^{I\sigma} = \delta_{mm'}$ et approximation des éléments de la matrice par les valeurs moyennes U^I et J^I , conduisant à la correction d'énergie suivante ($N^I = \sum_{\sigma} N^{I\sigma} = \sum_m n_{mm}^{I\sigma}$) :

$$E^{FLL-DC} = \sum_I \left[\frac{U^I}{2} N^I (N^I - 1) - \frac{J^I}{2} \sum_{\sigma} N^{I\sigma} (N^{I\sigma} - 1) \right] \quad (2.51)$$

On pourrait utiliser l'interaction Coulomb nue dans l'évaluation des éléments de matrice dans Eq. (50) et pour la détermination de U^I et J^I . Mais cela négligerait totalement le dépistage qui sont importants dans les solides. Pour l'interaction Coulomb les éléments de la matrice peut être écrit comme un produit de vrais préfacteurs a_k et intégrales de Slater F_K^I :

$$\langle I, m_1 m_2 | \hat{v} | I, m_3 m_4 \rangle = \sum_{k=0}^{2l} a_k (m_1 m_3 m_2 m_4) F_k^k, \quad (2.52)$$

$$a_k (m_1 m_3 m_2 m_4) = \left\{ \begin{array}{l} \text{si } k = 0 \text{ est impair} \\ \text{donnée par Eq. (7) dans réf.} \end{array} \right\} \quad (2.53)$$

[45] Cela signifie que seules les intégrales Slater F_K^I avec even k sont nécessaires dans Eq (53). de Slater les intégrales représentent la partie radiale de l'interaction Coulomb,

qui est principalement affectée par Les effets de dépistage. Ils sont donc remplacés par des «intégrales de Slater blindées» $\{S_0^I, S_2^I, \dots, S_{2l}^I\}$. Ces paramètres sont choisis de telle manière qu'ils permettent de nombreux corps (dépistage) effets. En pratique, ces intégrales Slater filtrées sont généralement ré-exprimées en termes de deux paramètres :

1. U^I le Coulomb moyen filtré sur la répulsion du site
2. J^I l'interaction d'échange filtrée.

Notez que le terme DC dans l'équation. (52) est déjà exprimé en termes de U^I et J^I . Si le nombre quantique orbital l est égal ou supérieur à deux, des conditions supplémentaires sont nécessaires pour carte unique entre $\{S_0, S_2, \dots, S_{2l}\}$ et $\{U^I, J^I\}$. Les TMOs sont un tel cas,

les métaux de transition ont des coquilles d partiellement remplies ($l = 2$). Pour les atomes de métaux de transition isolés le rapport de l'intégrale de Slater $\frac{F_4^I}{F_2^I}$ est constante avec une bonne précision (entre 0,62 et 0,63) [46]. Le dépistage devrait affecter F_4^I et F_2^I de manière égale, d'où la ration $\frac{S_4^I}{S_2^I} = 0.625 = \frac{5}{8}$ pour obtenir les relations : $S_0^I = U^I$, $S_2^I = \frac{113}{12} J^I$ et $S_4^I = \frac{70}{13} J^I$. 0,625 = 5 8 est utilisé Les deux principales approches pour la détermination des valeurs de U^I et J^I sont :

1. Choisir le paramètre de manière à reproduire autant d'observables expérimentaux que possible. Cette approche est fréquemment appliquée aux grands systèmes, où le calcul U^I et J^I est difficile.
2. Pour calculer les paramètres U^I et J^I ab-initio. Cela apporte le «premier principe» retour à la méthode LSDA +U. (Mais la construction d'un terme DC est encore Pas unique)

Pour un tel calcul, deux schémas sont utilisés : (50) Initialement, la valeur de U^I a été choisie basé sur un calcul LSDA contraint [47] et (2) Une méthode plus récente est la réponse linéaire approche, ce qui conduit à des valeurs plus petites de U^I par rapport à LSDA contraint [8]. La méthode LSDA +U s'est avérée capable de reproduire la structure

de bande correcte pour les isolateurs Mott [48]. Ces matériaux ont une coque d (ou f) partiellement remplie, et un d - d (ou f - f) bande interdite. L'écart est causé par une grande répulsion Coulomb sur place qui divise le d (ou f) bandes dans une bande Hubbard inférieure (occupée) et supérieure (inoccupée). Ce mécanisme est capturé par la méthode LSDA +U. Les bandes avec principalement un caractère d (ou f) sont décalées en baisse d'énergie si $n_{mm}^{I\sigma} > 0,5$ et déplacé vers le haut si $n_{mm}^{I\sigma} < 0,5$. L'ampleur de l'énergie le décalage est proportionnel à la valeur de U. En augmentant la répulsion de Coulomb, le d (ou f) les états autour du niveau de Fermi sont déplacés vers le haut ou vers le bas et un écart s'ouvre. Cela peut être vu sur la figure (1) pour les quatre TMOs, qui sont des isolateurs Mott prototypiques. Non seulement les propriétés de l'état fondamental comme l'écart, le moment magnétique ou la distribution de charge sont effectués par le U, aussi des excitations comme les magnons ou les phonons changent [49]. Dans la Fig.2.2 le spectre de magnons pour trois TMOs est montré. Les énergies des magnons sont supprimées avec augmentation de U, qui est due à une meilleure localisation des charges autour des atomes de métaux de transition [50].

2.4.5. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Une autre approximation très intéressante est l'approximation du gradient généralisé (GGA)[51] Cette dernière considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient, une expression similaire à l'équation (23) est utilisée, mais avec $\epsilon_x(\rho)$ remplacé par une fonction locale de la densité et de la grandeur de son gradient $\epsilon_x(\rho|\nabla\rho|)$

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (2.54)$$

La fonctionnelle de type GGA. D'une manière générale, elle donnent des résultats meilleurs que la LDA. Par contre, elle sous-estiment les énergies de liaisons, et surestiment

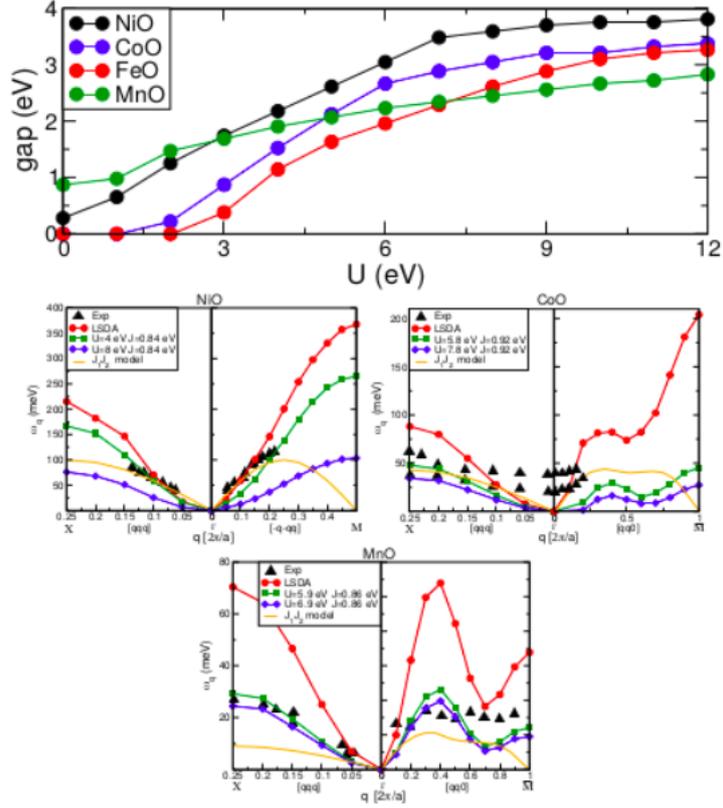


FIGURE 2.2. – (en haut) Ouverture d'un espace dû à la répulsion coulombienne sur site dans les TMO. (Bas) Magnon spectre pour NiO, CoO et MnO. Les résultats LSDA sont affichés avec des cercles rouges, les deux valeurs différentes de U avec des carrés verts et des diamants bleus, expérimental avec des triangles noirs et le $J_1 J_2$ résultats avec une ligne orange.

les longueurs de liaisons. Une des fonctionnelles GGA les plus utilisées actuellement en physique du solide est la fonctionnelle PBE de Perdew, Burke, Ernzerhof[51].

Dans plusieurs cas la GGA donne des améliorations par rapport à la LDA, en particulier lorsque les propriétés dépendant des détails de densité locale[52], comme les systèmes magnétiques. Les calculs GGA nous donnent l'état fondamental correct [53]. En générale la LSDA a une mauvaise réputation concernant le calcul des propriétés magnétiques [54]. C'est pour cette raison que nos calculs sont basés sur la GGA[55].

a. L'approximation du Perdew, Burck et Ernzerhof (PBE) :

L'approximation PBE [56] est la nouvelle version de l'approximation GGA dont l'énergie d'échange peut être déterminée comme une intégrale de la densité d'échange :

$$E_x^{PBE}[\rho] = \int dr \rho(r) \varepsilon_x^{PBE}(\rho(r), s(r)). \quad (2.55)$$

où $s = |\nabla| (2K_F \rho)$ est la réduction de gradient avec $K_F = (3\pi^2 \rho)^{1/3}$

$$\varepsilon_x^{PBE}(\rho(r), s(r)) = \varepsilon_x^{LDA}(\rho(r)) F_x^{PBE}(s(r)). \quad (2.56)$$

$$F_x^{PBE}(s) = -8/9 \int y dy J^{PBE}(s, y) \quad (2.57)$$

où $J^{PBE}(s, y)$ est la partie d'échange de la fonctionnelle PBE

2.4.6. L'approximation du Meta - gradient généralisé (Meta-GGA) :

Dans l'approximation GGA la fonctionnelle ε_{xc} qui est utilisée pour le calcul de l'énergie échange-corrélation (E_{XC}) dépend de la densité ρ et de son gradient. La fonctionnelle meta-GGA inclue en plus la deuxième dérivée de la densité ρ . Hors les fonctionnelles meta-GGA développées récemment incluent un terme correspondant à la densité de l'énergie cinétique τ dans la formule de ε_{xc} qui contient la densité ρ et de son gradient $\nabla\rho$. La densité de l'énergie cinétique τ est :

$$\tau = \sum_i^{occ} |\nabla\psi_i|^2 \quad (2.58)$$

où ψ_i sont les états 1-particule de Kohn-Sham et la sommation est sur tous les états occupés.

L'énergie XC correspondante s'écrit

$$E_{XC}^{MGGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r), \tau(r)] d^3r. \quad (2.59)$$

La fonctionnelle Meta-GGA dépend donc explicitement des orbitals KS. Pour certains système MGGA peut s'avérer moins exacte par rapport à GGA standard. Il est donc nécessaire de construire différentes MGGA plus fiables comme le cas de la fonctionnelle SCAN.

La fonctionnelle : « strongly constrained and appropriately normed » (SCAN)

Les fonctionnelles MGGA ont la particularité de reproduire de bons résultats pour un nombre large de systèmes par rapport à GGA. Ainsi elles permettent de réduire énormément le temps de calcul par rapport aux fonctionnelles hybrides. Par exemple MGGA permet une bonne estimation de l'énergie du gap par rapport à GGA qui sous-estime énormément sa valeur. SCAN est une fonctionnelle qui satisfait *toutes* les contraintes exactes de MGGA [57]. Le terme de la densité de l'énergie cinétique τ 2.58 permet de définir une quantité sans dimension α donnée par :

$$\alpha(r) = (\tau(r) - \tau^W(r)) / \tau^{unif}$$

où τ^W et τ^{unif} sont le terme de Weizsacker et la limite de la densité uniforme[57].

L'énergie d'échange-corrélation E_{XC} s'exprime donc par la densité, son gradient et du coefficient α .

2.4.7. L'approximation du Heyd-Scuseria-Ernzerhof(HSE06) ou fonctionnelles hybrides :

Les nouvelles fonctionnelles hybrides utilisent l'échange et corrélation de la fonctionnelle PBE. Le nouveau système hybride peut être exprimé sous forme linéaire en utilisant

un coefficient de mélange $\alpha = 1/4$ obtenu à partir de la théorie de perturbation [58].

$$E_{xc}^{PBE0} = \alpha E_x^{HF} + (1 - \alpha) E_x^{PBE} + E_c^{PBE} \quad (2.60)$$

Où E_{xc}^{PBE0} est l'échange et corrélation de PBE, E_x^{PBE} est la partie d'échange de PBE, E_c^{PBE} est la partie corrélation de PBE et E_x^{HF} est l'échange de HF (Hartree-Fock). Il est important de tenir compte de L'échange de la fonctionnelle PBE0 :

$$E_{xc}^{PBE0} = \alpha E_x^{HF} + (1 - \alpha) E_x^{PBE} \quad (2.61)$$

En outre chaque composante de fonctionnelle d'échange est divisée en courte portée (Short Range) et longue portée (Long Range). En utilisant le paramètre de Hartree-Fock $\omega = 0.15$ les longues portée de PBE et les contributions d'échange HF s'annulent mutuellement et nous obtenons une nouvelle fonctionnelle hybride connue comme Heyd, Scuseria et Ernzerhof (HSE)[58] [59] et les nouvelles fonctionnelles hybrides peuvent être écrites comme suit.

$$E_{xc}^{HSE} = \alpha E_x^{HS,SR}(\omega) + (1 - \alpha) E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE} \quad (2.62)$$

Pour la fonctionnelle HSE06, les paramètres sont $\alpha = 0.25$ et $\omega = 0.207A^{-1}$, ce dernier a été déterminé par un compromis entre la vitesse et la précision d'un ensemble de molécules [58].

2.5. La méthode du pseudopotentiel (PP)

2.5.1. Introduction :

Il est bien connu que la plupart des propriétés physiques des solides dépendent des électrons de valence beaucoup plus que ceux du cœur, car les premiers sont les seuls

à intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques. Les fonctions d'onde de valence oscillent rapidement dans la région occupée par les électrons cœur et ceci est dû au potentiel ionique fort dans cette région. Ces oscillations permettent de conserver l'orthogonalité entre les fonctions d'onde du cœur et celles de valence, "condition oblige" du principe d'exclusion. L'idée fondamentale du "pseudopotentiel" est de remplacer un problème par un autre. L'application primordiale dans la structure électronique, consiste à remplacer le potentiel fort de coulomb, provenant des noyaux et des effets du cœur étroitement liés, par un potentiel ionique effectif agissant sur un ensemble de pseudo-fonction d'onde, plutôt que sur les vraies fonctions d'ondes de valence. La plupart des pseudopotentiels sont construits à partir de calculs sur l'atome isolé impliquant tous les électrons et ensuite utilisés pour déterminer les propriétés des électrons de valence dans le cas des molécules ou des solides.

✓ La technique du pseudo-potentiel, introduite pour la première fois par Fermi (1934) s'est avérée très efficace dans l'investigation et la compréhension des propriétés électroniques des solides. Hellman[60] a proposé par suite une approximation du pseudo-potentiel utilisé dans les métaux alcalins. Plusieurs autres suggestions [61] sont apparues dans la littérature des états solides mais c'est à partir des années cinquante que la théorie de la matière condensée a connu une évolution rapide. Le pseudo-potentiel a été utilisé pour la première fois en 1958 pour le calcul de la relation de dispersion $E(k)$ et a montré ses capacités pour la prédiction de plusieurs propriétés physiques[62][63].

Une variante de cette méthode appelée, méthode empirique du pseudo-potentiel, utilise les données expérimentales telles que le spectre de réflexion ou encore le spectre de la partie imaginaire du constant diélectrique. Deux variantes de cette méthode ont pris naissance :

1. la première, appelée méthode du pseudo-potentiel local, qui ne tient pas compte de l'effet du cœur ionique.
2. la seconde, appelée méthode du pseudo-potentiel non local, qui prend en considéra-

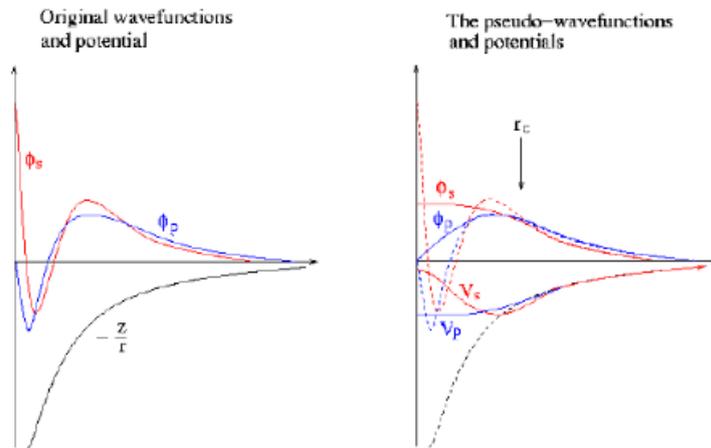


FIGURE 2.3. – Schémas représentant : (à gauche) un potentiel, les fonctions d'onde de l'état s et p correspondantes ; (à droite) les pseudopotential correspondant à chaque état ainsi que les pseudo-fonction d'onde respective. Le rayon pour lequel les fonctions et pseudo-fonction d'onde se rejoignent est désigné par r_c .

tion l'effet du cœur ionique.

2.5.2. Du potentiel au pseudopotential :

Un potentiel, une fonction d'onde de valence ainsi que les pseudopotential et pseudo-fonction d'onde correspondants sont illustrés sur la figure [64].

Le pseudopotential est idéalement construit, c'est -à-dir que les propriétés de diffusion ou les déphasages pour la pseudofonction d'onde sont identique aux propriétés de diffusion de l'ion et des électrons du cœur pour les fonctions d'onde de valence. Ceci de façon à ce que les pseudofonction d'onde n'aient pas de nœud radiaux dans la région du cœur. Pour chaque nœud que les fonctions de valence possèdent dans la région du cœur, le déphasage total produit par l'ion et les électrons du cœur sera plus grand de π que celui produit par l'ion et les électrons de valence dans la même région. A l'extérieur de la région du cœur, des deux potentiels sont identiques.

Le déphasage produit par l'ion est différent pour chaque composante du moment an-

gulaire des fonction d'onde de valance, de ce fait la diffusion par les pseudopotentiels doit être dépendante du moment angulaire. La forme générale d'un pseudopotentiel est :

$$V_{NL} = \sum_{lm} |lm\rangle V_l \langle lm|. \quad (2.63)$$

$|lm\rangle$ sont les harmoniques sphériques et V_l le pseudopotentiel pour le moment angulaire l . L'application de cet opérateur sur la fonction d'onde la décompose en harmoniques sphériques, chacune de ces dernières est multipliée par le pseudopotentiel ψ_l^{ps} .

Un pseudopotentiel qui utilise le même potentiel pour toutes les composantes du moment angulaire des fonctions d'onde, est appelé un pseudopotentiel local, ce dernier est uniquement fonction d'onde de la distance du noyau. En utilise un pseudopotentiel local, il est possible de produire arbitrairement les déphasages pour chaque les différents états du moment angulaire tout en préservant la douceur et la faiblesse des pseudopotentiels. Sans cette dernière particularité du pseudopotentiel, il est difficile de développer les fonctions d'onde en utilisant un nombre raisonnable d'onde planes.

2.5.3. Pseudopotentiel à norme conservée (NCP) :

1- Les pseudopotentiels générés par un calcul sur les atomes sont nommés "ab initio" parce qu'ils ne sont pas ajustés à l'expérience. Le concept "norme conservée" occupe une place spéciale dans le développement des pseudopotentiels ab initio. car il simplifie leurs application et les rend plus précis et transférable. Dans les calculs de l'énergie totale, l'énergie d'échange-corrélation du système est fonction de la densité électronique. La condition pour laquelle cette énergie est correcte est qu'à l'extérieur de la région du cœur, les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde réelles doivent être identiques. Cette particularité ne s'applique pas seulement dans leur dépendance spatiale mais aussi dans leur amplitude[63], de telle sorte qu'elles génèrent la même densité de charge.

2- Le concept de pseudopotentiel à été étudié dans les années 1970. Les chercheurs travaillaient à reproduire, Dans une gamme d'énergie la plus large possible, le potentiel

réel dans différents environnements. Il s'agit du concept de la transférabilité : un pseudo-potentiel est construit à partir d'états atomiques pour être utilisé dans un solide. Comme l'énergie du système est une fonction de la densité, il est alors nécessaire pour la décrire précisément que la pseudo-fonction d'onde au-delà du cœur génère la même densité que la vraie fonction d'onde.

Cette idée conduit à définir un ensemble de critères nécessaires à la construction d'un bon pseudopotentiel [64].

-Pour une même configuration atomique, les énergies de valence de la pseudo-fonction d'onde et de la fonction d'onde tout électron sont égales.

-La pseudo-fonction d'onde s'identifie à la fonction d'onde tout électron au-delà d'un rayon de cœur r_c .

-La charge intégrée dans la zone de cœur est conservée :

$$\int_0^{r_c} r^2 |\varphi_{n,l}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} r^2 |\varphi_{n,l}^{p,s}(r)|^2 dr \quad (2.64)$$

Grâce au théorème de Gauss, cette propriété garantit que le potentiel électrostatique au-delà de r_c est le même pour les deux distributions de charge. C'est la condition de conservation de la norme.

En appliquant cette procédure, on aboutit à des potentiels ayant une bonne transférabilité, essentiellement grâce aux deux dernières conditions.

Vu qu'on cherche toujours à minimiser au plus le temps de calcul, on utilise des potentiels les moins durs possibles c'est à dire nécessitant le moins d'ondes planes pour assurer une convergence. Les potentiels à norme conservée obéissent au mieux à cette exigence ce qui explique leur utilisation dans cette thèse.

2.5.4. Pseudopotentiel Ultra soft (USPP) :

La pertinence du pseudo potentiel utilisé est conditionnée par deux facteurs importants, la précision et la transférabilité d'un côté et la douceur d'un autre. Les pseudo potentiels à norme conservée accomplissent le rôle de la précision, cependant ceci se fait au détriment de la douceur des pseudo-fonctions d'ondes résultantes. L'efficacité de ces derniers est compromise dans certains cas. Notamment quand il s'agit de décrire des orbitales de valence très localisées (états 1s, 2p, 3d, etc. métaux de transition), où un nombre très important de fonctions de base est nécessaire à leurs développements. Une approche différente connue sous le nom de « pseudo potentiel ultra soft », assure la précision des calculs en introduisant une transformation qui reformule le problème dans une base de fonctions lisses, augmentée par une fonction auxiliaire autour de chaque noyau, qui assure la description des variations abruptes de la densité. Blöchl [69] et Vanderbilt [66] ont établies la transformation, en 1990, de réécrire le potentiel non local qui ne vérifient pas la condition de la norme conservée. Dans des calculs impliquant des pseudo potentiels ultra soft (USPP) la condition de normalisation des fonctions propres s'écrit :

$$\langle \tilde{\psi}_i | \hat{s} | \tilde{\psi}_{i'} \rangle = \delta_{i,i'} \quad (2.65)$$

Et la densité électronique de valence est définie par :

$$n_v(r) = \sum_i^{occ} \tilde{\psi}_i^*(r) \tilde{\psi}_{i'} + \sum_{s,s'} \rho_{s,s'} \Delta Q_{s,s'}(r) \quad (2.66)$$

Où

$$\rho_{s,s'} = \sum_i^{occ} \langle \psi_i | \beta_{s'} \rangle \langle \beta_s | \psi_i \rangle \quad (2.67)$$

La solution au problème revient à minimiser l'énergie totale.

Le pseudo potentiel ultra doux apporte une nette amélioration en termes de précision

et de douceur des fonctions d'onde. Cependant cette méthode augmente la complexité du problème ainsi que le temps de calculs.

2.6. Interaction ou couplage spin-orbit (SOC)

En mécanique quantique, l'interaction spin-orbite (aussi appelée effet spin-orbite ou couplage spin-orbite) qualifie toute interaction entre le spin d'une particule et son mouvement. Le premier et le plus connu des exemples de cette interaction est la production de décalages dans les niveaux d'énergie électroniques (que l'on observe par la séparation des raies spectrales) en raison de l'interaction entre le spin de l'électron et le champ électrique nucléaire dans lequel il se meut. Un effet similaire, dû à la relation entre moment angulaire et la force nucléaire forte, se produit pour les mouvements des protons et neutrons dans le noyau atomique, conduisant à un décalage dans leurs niveaux d'énergie dans le modèle en couches du noyau. En spintronique, les effets spin-orbites pour les électrons dans les semi-conducteurs et autres matériaux sont étudiés et exploités technologiquement.

2.6.1. Énergie de moment magnétique

L'énergie d'un moment magnétique dans un champ magnétique est donnée par :

$$\Delta H = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \quad (2.68)$$

où $\boldsymbol{\mu}$ est le moment magnétique de la particule et \mathbf{B} est la valeur du champ magnétique de l'expérience.

Champ magnétique

Traisons d'abord du champ magnétique. Bien que dans le référentiel au repos du noyau, il n'y ait aucun champ magnétique, il y en a un dans le référentiel au repos de l'électron. En ne tenant pas compte pour le moment que ce référentiel ne soit pas galiléen, on traite l'équation :

$$B = \frac{v \times E}{c^2} \quad (2.69)$$

où v est la vitesse de l'électron et E est le champ électrique qu'il parcourt. Ici, dans la limite non relativiste, nous supposons que le facteur de Lorentz $\gamma \simeq 1$. Maintenant, nous savons que E est radial, nous pouvons donc réécrire $E = |E/r| \mathbf{r}$. Nous savons également que l'élan de l'électron $\mathbf{p} = m_e v$. La substitution de ceci dans et la modification de l'ordre du produit croisé donne

$$B = \frac{r \times p}{m_e c^2} \left| \frac{E}{r} \right| \quad (2.70)$$

Puis on exprime le champ électrique comme le gradient du potentiel électrique $E = -\nabla V$. On effectue ici l'approximation du champ central en considérant que le potentiel électrostatique a une symétrie sphérique, donc qu'il est fonction du seul rayon. Cette approximation est vérifiée pour l'hydrogène, et par conséquent pour les systèmes hydrogénoïdes. On peut alors dire que :

$$|E| = \frac{\partial v}{\partial r} = \frac{1}{e} \frac{\partial U(r)}{\partial r} \quad (2.71)$$

où $U = V.e$ est l'énergie potentielle de l'électron dans un champ central, et e est sa charge élémentaire. D'après la mécanique classique, le moment angulaire d'une particule est $L = r \times p$. Par substitution, on a alors :

$$B = \frac{1}{m_e c^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial U(r)}{\partial r} L \quad (2.72)$$

Il est important de noter qu'à ce moment, B est un nombre positif factorisant L , ce qui signifie que le champ magnétique est parallèle au moment angulaire orbital de la particule.

Moment magnétique de l'électron

Le moment magnétique d'un électron est :

$$\mu_s = -g_e \mu_B \frac{S}{\hbar} \quad (2.73)$$

où S est le vecteur du moment angulaire de spin, μ_B est le magnéton de Bohr et $g_s \approx 2$ est le facteur g de spin électronique. Ici, μ est une constante négative multipliée par le spin, donc le moment magnétique est antiparallèle au moment angulaire de spin.

Le potentiel spin-orbite se compose de deux parties. La partie de Larmor est connectée à l'interaction du moment magnétique de spin de l'électron avec le champ magnétique du noyau dans le cadre co-mobile de l'électron. La deuxième contribution est liée à la précession de Thomas .

Énergie d'interaction de L'armor

L'énergie d'interaction de Larmor est

$$\Delta H_L = -\mu \cdot B \quad (2.74)$$

En substituant dans cette équation des expressions pour le moment magnétique de spin et le champ magnétique, on obtient

$$\Delta H_L = \frac{2\mu_B}{\hbar m_e c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial U(r)}{\partial r} L \cdot S \quad (2.75)$$

Maintenant, nous devons prendre en compte la correction de précession de Thomas pour la trajectoire courbe de l'électron.

Énergie d'interaction avec Thomas

En 1926, Llewellyn Thomas a recalculé de manière relativiste la séparation des doublets dans la structure fine de l'atome. Taux de précession de Thomas Ω_s est liée à la fréquence angulaire du mouvement orbital ω d'une particule en rotation comme suit : [67][68][69]

$$\Omega_T = -\omega (\gamma - 1) \quad (2.76)$$

où γ est le facteur de Lorentz de la particule en mouvement. Le hamiltonien produisant la précession de spin Ω_T est donné par

$$\Delta H = \Omega_T \cdot S. \quad (2.77)$$

À la première commande en $(v/c)^2$, on obtient

$$\Delta H_T = \frac{\mu_B}{\hbar m_e c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial U(r)}{\partial r} L \cdot S. \quad (2.78)$$

Énergie d'interaction totale

Le potentiel total spin-orbite dans un potentiel électrostatique externe prend la forme

$$\Delta H \equiv \Delta H_L + \Delta H_T = \frac{\mu_B}{\hbar m_e c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial U(r)}{\partial r} L \cdot S. \quad (2.79)$$

L'effet net de la précession de Thomas est la réduction de l'énergie d'interaction de Larmor par le facteur 1/2, qui est devenu la moitié de Thomas .

Évaluer le changement d'énergie

Grâce aux approximations ci-dessus, on peut évaluer exactement le décalage en énergie dans ce modèle. Notez que L_z et S_z ne sont plus des quantités conservées. En particulier, on souhaite trouver une base qui diagonalise à la fois H_0 (hamiltonien non perturbé) et ΔH . Afin d'identifier cette base, on définit en premier lieu l'opérateur de moment

angulaire total.

$$J = S + L \quad (2.80)$$

En prenant le produit scalaire de cette expression sur elle-même, on a :

$$J^2 = L^2 + S^2 + 2L.S \quad (2.81)$$

(puisque L et S commutent), puis :

$$L.S = \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2) \quad (2.82)$$

On peut montrer que les cinq opérateurs H , J^2 , L^2 , S^2 , et J_z commutent tous les uns avec les autres ainsi qu'avec ΔH . Ainsi, la base que l'on recherche est la base propre des cinq opérateurs simultanément (donc la base dans laquelle ces cinq opérateurs sont diagonaux). Les éléments de cette base ont les cinq nombres quantiques : n (nombre quantique principal), j (nombre quantique du moment angulaire total), ℓ (nombre quantique du moment angulaire orbital), s (nombre quantique de spin) et j_z (la composante z du moment angulaire total).

Pour le calcul des énergies, on note que :

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{a^3 n^3 \ell (\ell + 1) (2\ell + 1)} \quad (2.83)$$

pour les fonctions d'ondes hydrogénoïdes (ici $a = \hbar Z a m_e c$ est le rayon de Bohr divisé par la charge nucléaire Z); et donc

$$\langle L.S \rangle = \frac{1}{2} (\langle J^2 \rangle - \langle L^2 \rangle - \langle S^2 \rangle) = \frac{\hbar^2}{2} (j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)) \quad (2.84)$$

Déplacement énergétique final

On a alors :

$$\Delta E = \frac{\beta}{2} (j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)) \quad (2.85)$$

où

$$\beta = \beta(n,\ell) = z^4 \frac{\mu_0}{4\pi} g_s \mu_B^2 \frac{1}{n^3 a^3 \ell (\ell + \frac{1}{2}) (\ell + 1)} \quad (2.86)$$

Pour le résultat relativiste exact, voir les solutions à l'équation de Dirac pour un atome d'hydrogène .

2.7. Théorie des bandes d'énergie étroites

Le modèle Hubbard introduit une interaction de contact entre des particules de spin opposé sur chaque site du réseau. Lorsque le modèle Hubbard est utilisé pour décrire les systèmes électroniques, ces interactions devraient être répulsives, résultant de l'interaction Coulomb filtrée . Cependant, des interactions attrayantes ont également été fréquemment envisagées. La physique du modèle Hubbard est déterminée par la compétition entre la force de l'intégrale de saut, qui caractérise l'énergie cinétique du système, et la force du terme d'interaction. Le modèle Hubbard peut donc expliquer la transition du métal à l'isolant dans certains systèmes en interaction. Par exemple, il a été utilisé pour décrire le métal oxydes lorsqu'ils sont chauffés, où l'augmentation correspondante de l'espacement entre les plus proches voisins réduit l'intégrale de saut au point où le potentiel sur site est dominant. De même, le modèle Hubbard peut expliquer la transition du conducteur à l'isolant dans des systèmes tels que les pyrochlores de terres rares à mesure que le numéro atomique du métal des terres rares augmente, car le paramètre du réseau augmente (ou l'angle entre les atomes peut également changer - voir Crystal

structure) à mesure que le nombre atomique des éléments des terres rares augmente, modifiant ainsi l'importance relative de l'intégrale de saut par rapport à la répulsion sur site.

2.7.1. Exemple : chaîne 1D d'atomes d'hydrogène

L'atome d'hydrogène ne possède qu'un seul électron, dans l'orbite dite s , qui peut être mis en rotation (\uparrow) ou ralenti (\downarrow). Cette orbite peut être occupée par au plus deux électrons, l'un avec spin up et l'autre down (voir le principe d'exclusion de Pauli).

Considérons maintenant une chaîne 1D d'atomes d'hydrogène. Selon la théorie des bandes, nous nous attendrions à ce que l'orbitale $1s$ forme une bande continue, qui serait exactement à moitié pleine. La chaîne 1D des atomes d'hydrogène devrait donc être un conducteur selon la théorie des bandes conventionnelle.

Mais considérons maintenant le cas où l'espacement entre les atomes d'hydrogène augmente progressivement. À un moment donné, nous nous attendons à ce que la chaîne devienne un isolant.

Exprimé en termes de modèle Hubbard, en revanche, l'hamiltonien est maintenant composé de deux termes. Le premier terme décrit l'énergie cinétique du système, paramétrée par l'intégrale de saut, t . Le deuxième terme est l'interaction sur place de la force U qui représente la répulsion électronique. Écrit en seconde notation de quantification, le Hamiltonien de Hubbard prend alors la forme

$$\hat{H} = -t \sum_{i,\sigma} \left(\hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i+1,\sigma} + \hat{c}_{i+1,\sigma} \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \right) + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} \quad (2.87)$$

où $\hat{n}_{i\sigma} = \hat{n}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma}$ est l'opérateur de densité de spin pour le spin σ sur le i -ème site. L'opérateur de densité totale est $\hat{n}_i = \hat{n}_{i\uparrow} + \hat{n}_{i\downarrow}$ et occupation de i -ème site pour la fonction d'onde Φ est $\hat{n}_i = \langle \Phi | \hat{n}_i | \Phi \rangle$. Typiquement, t est considéré comme positif, et U peut être soit positif soit négatif en général, mais est supposé être positif lorsque l'on

considère les systèmes électroniques tels que nous sommes ici.

Si nous considérons l'hamiltonien sans la contribution du second terme, il nous reste simplement la formule de liaison étroite de la théorie des bandes régulières.

Cependant, lorsque le deuxième terme est inclus, nous nous retrouvons avec un modèle plus réaliste qui prédit également une transition du conducteur à l'isolant comme le rapport d'interaction au saut, U/t , est varié. Ce rapport peut être modifié, par exemple, en augmentant l'espacement inter-atomique, ce qui diminuerait l'amplitude de t sans affecter U . Dans la limite où $U/t \geq 1$, la chaîne se résout simplement en un ensemble de moments magnétiques isolés. Si U/t n'est pas trop grand, l'intégrale de chevauchement prévoit des interactions de suréchange entre les moments magnétiques voisins, ce qui peut conduire à une variété de corrélations magnétiques intéressantes, telles que ferromagnétique, antiferromagnétique, etc. selon les paramètres du modèle. Le modèle Hubbard unidimensionnel a été résolu par Lieb et Wu en utilisant le Bethe ansatz. Des progrès essentiels ont été réalisés dans les années 1990 : une symétrie cachée a été découverte et la matrice de diffusion, les fonctions de corrélation, l'intrication thermodynamique et quantique ont été évaluées. [70]

2.8. Structure des bandes

En physique de solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des «bandes» d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bande d'énergie ou de structure de bande.

2.8.1. Zone de Brillouin :

En physique du solide, la première zone de Brillouin est définie de manière inique comme la maille primitive dans l'espace réciproque. Elle est définie par la même mé-

thode que la maille de wigner-seitz dans le réseau de Bravais, et s'identifie à celle-ci dans l'espace réciproque. l'importance de cette première zone de Brillouin provient de la description en ondes de Bloch des ondes dans un milieu périodique, dans lequel il est démontré que les solutions peuvent être complètement caractérisées par leur compartement dans cette zone.

La première zone de Brillouin d'un atome est définie comme le volume délimité par des surfaces issues de l'ensemble des points équidistants de l'atome et de ses plus proches voisin. Une autre définition possible est que la première zone de Brillouin est l'ensemble des points de l'espace-K pouvant être atteints depuis l'origine sans croiser de plan de Bragg.

Le concept de zone de Brillouin fut développé par le physicien léon Brillouin. Certains points de haute symétrie revêtent un intérêt particulier : ils sont appelés points critiques. Tous ces points sont lié par des directions, elles-mêmes décrites par des symboles. Ces descriptions sont particulièrement utilisés lors de la caractérisation des propriétés électroniques d'un solide, comme par les diagrammes de bandes électroniques 2.4.

2.8.2. Statistique de Fermi-Dirac

La valeur de l'énergie dite de Fermi E_F représente la limite entre les états libres et les occupés tels que tous les niveaux

✓ $E < E_F$ sont occupés.

✓ $E > E_F$ sont libres au zéro absolu.

L'agitation thermique des atomes donne de l'énergie aux électrons leurs permettent d'accéder aux niveaux supérieurs qui sont libres, comme dans le cas des conducteurs. Cette répartition électronique est régie par une probabilité d'occupation dite statistique de Fermi-Dirac.

Un conducteur :

À température ambiante, les électrons se répartissent autour du niveau de Fermi de

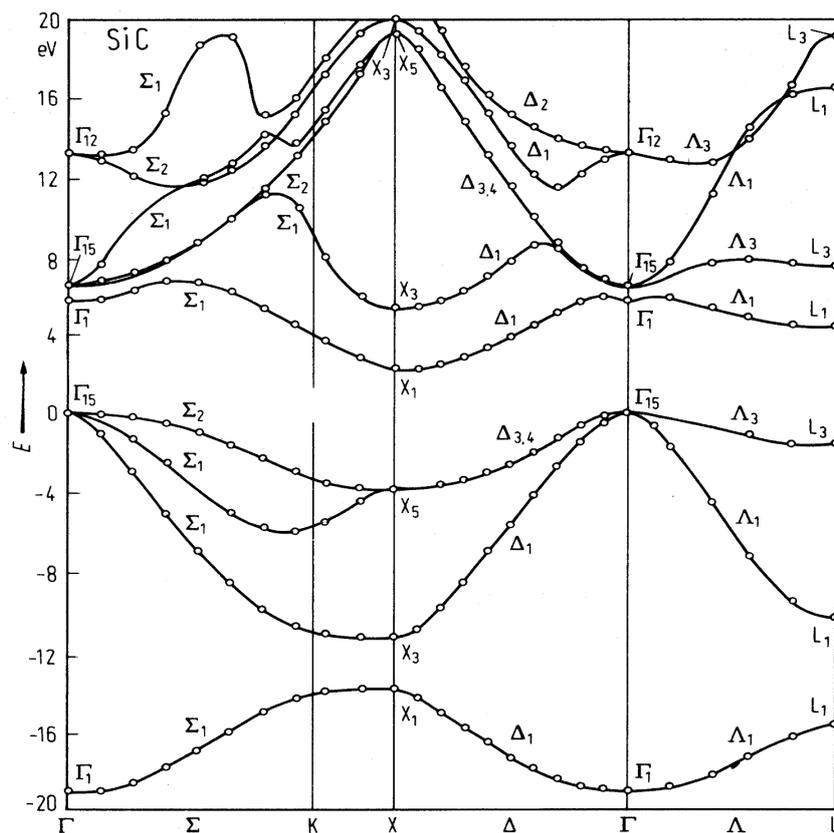


FIGURE 2.4. – Diagramme de la structure de bandes du semiconducteur 3C-SiC.

tel sorte que leurs énergie peut être accrue au dépend d'un champ électrique appliqué, dans ce cas on dit que le matériau est conducteur.

isolant :

Dans ce cas, le niveau de Fermi est situé dans la bande interdite qui est très large pour être franchie par les électrons de bas niveau énergétique, même en appliquant un champ électrique, l'énergie des électrons ne être accrue et le matériau est dit alors un isolant.

Un semi conducteur :

Pour les cas des semi conducteurs, le gap est intermédiaire de l'ordre de 1 eV. Dès que la température s'élève, certains électrons du bas niveau de la bande de valence passent à la bande de conduction laissant un trou derrière. Le niveau de Fermi a pour valeur comme suit :

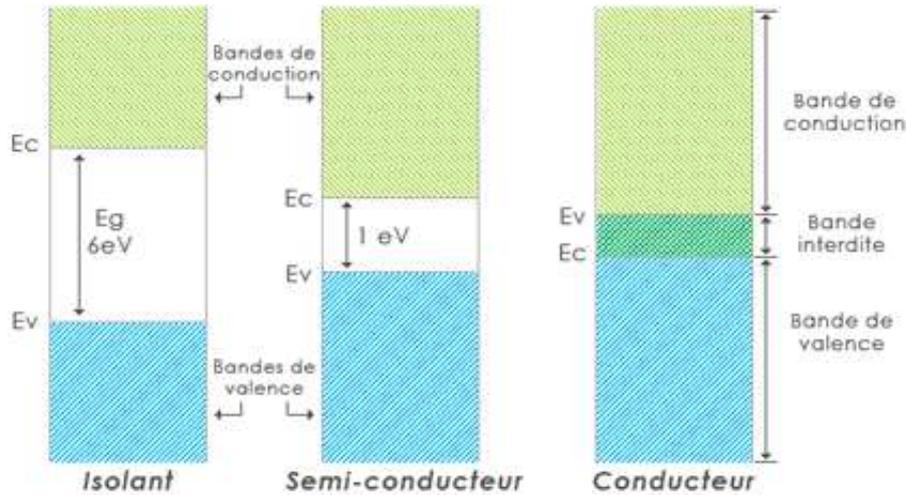


FIGURE 2.5. – La structure de bandes des matériaux.

$$E_F = \frac{E_V + E_C}{2} \quad (2.88)$$

Les différentes structures de bandes pour les matériaux sont schématisées dans la figure 2.5.

2.8.3. La notion du gap direct et indirect dans un semi-conducteur :

En physique des semiconducteurs, on appelle gap la largeur de la bande interdite, laquelle est l'intervalle d'énergies situé entre l'état de plus basse énergie de bande de conduction et l'état de plus haute énergie de la bande de valence. On parle de gap direct lorsque ces deux extremums correspondent au même quasi-moment (quantité de mouvement associée au vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin), et de gap indirect lorsque la différence entre les vecteurs d'onde de ces deux extremums est non nulle. Les matériaux à gap direct et ceux à gap indirect se comportent très différemment du point de vue optoélectronique car les porteurs de charge des matériaux à gap direct peuvent passer d'une bande à l'autre en échangeant simplement un photon, dont la quantité de mouvement est négligeable à ces niveaux d'énergie, tandis que les porteurs des matériaux à gap

interdit doivent interagir à la fois avec un phonon et avec un phonon afin de modifier leur vecteur d'onde, ce qui rend la transition bien moins probable. Un certain nombre de semiconducteurs III-V sont à gap direct.

2.9. Plateformes de calculs :

Afin d'exécuter le code ab-initio Quantum Espresso on a utilisé les systèmes suivants :

1) **PC portable** DELL, composé de :

- Intel® Core™ i3-4005U CPU @ 1.70GHz × 4
- RAM 3.8 Go.

2) **Supercalculateur** Bullx R424 (32 nœuds), chaque nœud est composé de :

- 2 Processeur Intel(R) Xeon(R) CPU X5670 x 6 core @ 2.93GHz / nœud.
- RAM 24 Go / nœud.

Le supercalculateur Bullx R424 est domicilié à l'Unité de Calcul Intensif (UCI) de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Oran Maurice Audin (ENPO) [71].

3) **Supercalculateur** Argus

Le supercalculateur Argus est domicilié au centre de Calcul de l'université Aveiro (Portugal).

3. Résultats et discussions :

3.1. Introduction :

Dans le cadre de la DFT, plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales, et de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux.

L'objectif de ce chapitre est dédié à la présentation de nos différents résultats numériques qu'on a obtenu et la discussion sur les propriétés pour le matériau $TiIrSb$ dans la phase : cubique à faces centrées. Nous mettons l'accent sur la détermination de l'état fondamental pour ce composé en se basant sur l'énergie totale.

3.2. Description de la structure :

Dans les conditions normales de température et de pression. On a étudié seulement le $TiIrSb$ dans cubique à face centré.

La structure half-heusler $TiIrSb$ peut être caractérisée par l'interpénétration de trois sous réseaux cubiques à faces centrées (cfc), dont chacun est occupé par les atomes A ,B et X. Les positions occupées sont Ti : $4a(0,0,0)$, Ir : $4b(1/4,1/4,1/4)$, Sb : $4c(1/2,1/2,1/2)$. (figure 3.1)

Tel que :

A : Ti c'est Titane (A).

B : Ir c'est iridium (B).

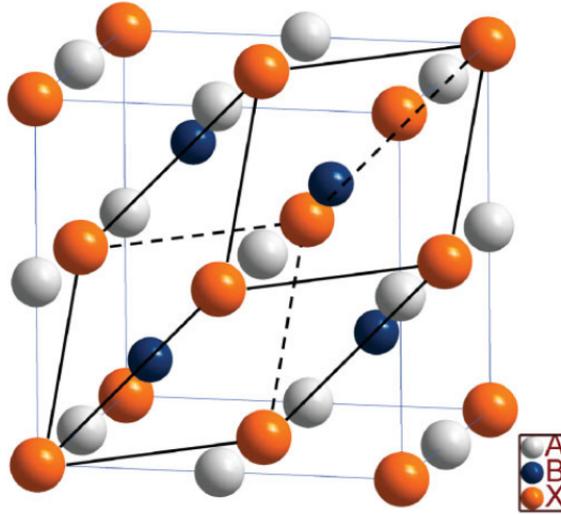


FIGURE 3.1. – La structure cubique de HH TiIrSb.

X : Sb c'est Antimoine (X).

3.3. Méthodes et détails des calculs :

Nous nous proposons ici de présenter une étude de $TiIrSb$, de ses propriétés structurales et électroniques tout en uliminant l'effet du couplage spin-orbit (SOC) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant les méthodes pseudo-potentiels. nous avons traité les énergies d'interactions d'échanges et de corrélations XC évaluées par l'approximation de Perdew-Burke-Ernzerh (PBE) [4] et pour faire la comparaison, nous avons utilisé aussi les approximations : PBE+U ($U=3eV$), SCAN[4] dans les propriétés structurales et électroniques de $TiIrSb$. Les cacluls incluent le couplage spin-orbit. Dans le travail précédent de [4] l'effet spin-orbit a été négligé. Ces calculs sont ainsi comparés à des études de ce matériau par d'autres méthodologies (FP-LAPW) et autres approximations de l'échanges et de corrélations comme la fonctionnelle hybride HSE06 [1, 4] et meta-GGA TB-mBJ (Tran et Blaha modified Becke-Johnson) [72].

Les électrons du cœur sont décrits à l'aide de deux types de pseudo potentiels : dans

le cas de PBE ultra soft USPP pour les calculs des propriétés structurales et électroniques. Pour l'approximation SCAN les pseudopotentiels utilisés sont à norme conservée NCPP optimisés. Celles-ci sont implémentées dans le code de calcul Quantum Espresso (open-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization) version 6.5[73, 74, 75].

La configuration de valence pour l'atome de Titane est ($3d^24s^2$), l'atome de Iridium est ($5d^76s^2$) et dans l'atome de Antimoine est ($5s^25p^3$). Le nombre total des électrons de valence est 18 électrons.

Il n'est pas nécessaire d'étudier les propriétés magnétiques puisque d'après la règle de Slater-Pauling [77, 78] dite de 18 pour les demi-Heusler s'écrit

$$M_t = Z_t - 18 \quad (3.1)$$

où M_t est le moment magnétique totale et Z_t est le nombre totale d'électrons de valence dans la cellule unitaire. Dans notre cas $Z_t = 18$, ainsi le moment totale pour le matériau *TiIrSb* est nul ($M_t = 0$).

Après, Il est important de rappeler que le code utilisé dans cette thèse est basé sur la théorie DFT. Il est donc naturel que leur utilisation nécessite des réglages et que leurs résultats ne soient pas considérés comme absolus. En pratique, il apparaît que quelques mises au point sont absolument essentielles, il y a deux ajustements à effectuer :

Un choix sur l'énergie de coupure (E_{cut}) qui permet une approximation correcte des fonctions propres ; et échantillonnage approprié de la grille des k-points pour la zone de Brillouin (ZB).

Un échantillonnage de la première zone de Brillouin ZB (par définition la maille la plus compacte possible là où les excitations peuvent être représentées, est sans aucun doute le choix de référence) par des points k suffisamment nombreux et bien placés.

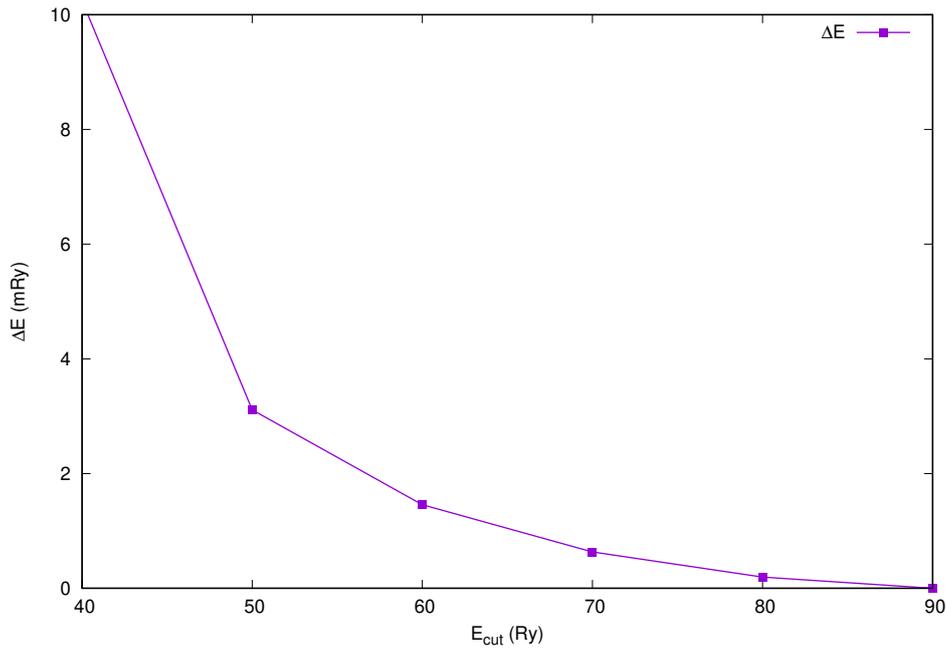


FIGURE 3.2. – la variation de l'énergie totale en fonction de E_{cut}

3.4. Tests de convergences de l'énergie cinétique coupure (E_{cut}) pour les ondes planes :

La courbe dans la Figure 3.2 représente l'énergie totale du système en fonction de E_{cut} . On remarque que l'énergie diminue proportionnellement avec l'énergie coupure. Pour optimiser la valeur nous avons donc choisi la valeur de 50 Ry.

L'énergie de coupure pour densité de charge ($E_{cut}(\rho)$) la valeur devrait être entre quatre à huit fois la valeur de l'énergie de coupure pour les ondes planes en fonction du type des pseudopotentiels utilisés, ainsi sa valeur est entre 200-400 Ry.

3.5. Tests de convergences pour k-points spéciaux de ZB :

La Figure 3.3 représente l'énergie en fonction des points k. On remarque que la courbe est stabilisée aux points k de 10. La variation de l'énergie étant aussi inférieur à 0.01

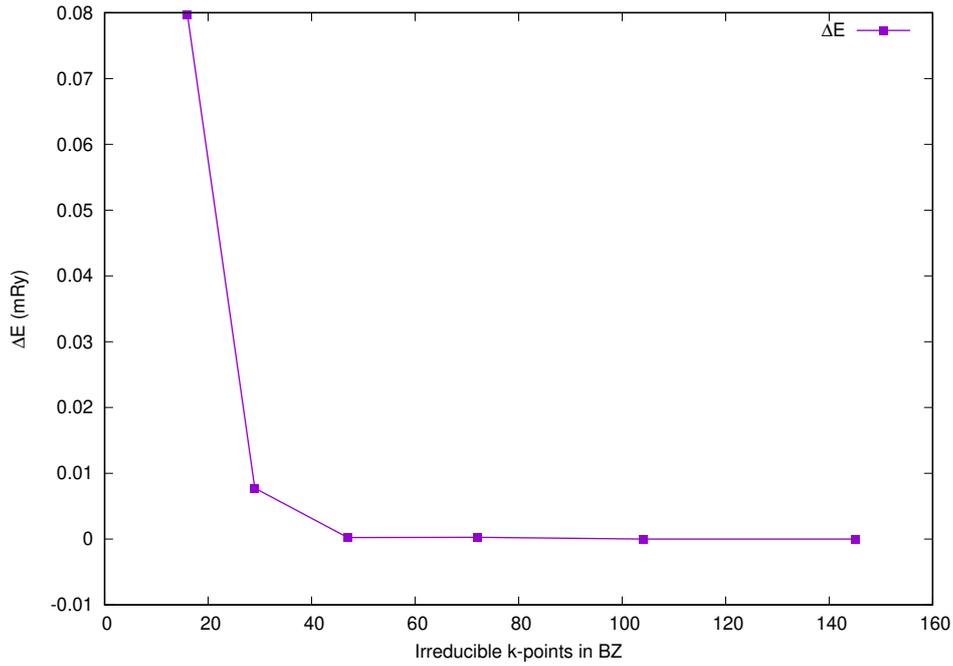


FIGURE 3.3. – La variation de l'énergie en fonction de points k

mRy. Les points dans la grille de k choisis dans la zone de Brillouin sont 10x10x10.

3.6. Propriétés structurales :

C'est la première partie plus importante dans cette thèse est consacrée a l'étude de propriétés structurales afin d'avoir plus d'information sur les propriétés du matériaux a étudier. La connaissance de ces informations nous permet de parvenir par la suite à d'autre propriétés (électroniques , optiques ,...).

Cette section consiste à calculer le volume d'équilibre (V en A^3), le module de compressibilité (bulk modulus) (B_0 en GPa) et sa dérivée (B'_0 sans unité). Ils sont calculés après avoir optimisé l' énergie en fonction de volume et dont la courbe a été ajustée a l'aide de l'équation exothermique d'états de Birch–Murnaghan :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (3.2)$$

B_0 : Le module de compressibilité est donné par l'équation suivant :

$$B_0 = -V \left(\frac{\delta P}{\delta V} \right) P = 0$$

B'_0 : Sa première dérivée est déterminer par :

$$B'_0 = \left(\frac{\delta B}{\delta P} \right) P = 0$$

V_0 : Le volume d'équilibre Pour cubique faces centrée (Tiirsb) est donné par :

$$V_0 = \frac{a^3}{4}$$

L'objectif dans cette étape est l'étude des propriétés structurales des matériaux *TiIrsb* étudiés ici : la structure cubique à face centrée *TiIrSb*.

Nous avons déterminé le paramètre de la maille à partir du minimum de la courbe $E(V)$ où V est le volume de la maille. On a commencé par la recherche de paramètre de maille (a). on fait un calcul en prenant le nombre de points k , E_{cut} et ρ_{cut} égaux a $10*10*10$, 50 Ry et 400 Ry respectivement. Ensuite, on optimise l'énergie en fonction de volume et en ajustant à l'aide de l'équation de Birch–Murnaghan pour trouver le volume à l'équilibre. Les figures Fig.3.4, Fig.3.5 et Fig.3.6 représentent la variation de l'énergie E en fonction de volume V pour l'approche PBE, PBE+U et SCAN de l'échange-corrélation XC respectivement, sans et avec l'effet du spin-orbit à gauche et à droite pour chaque approche.

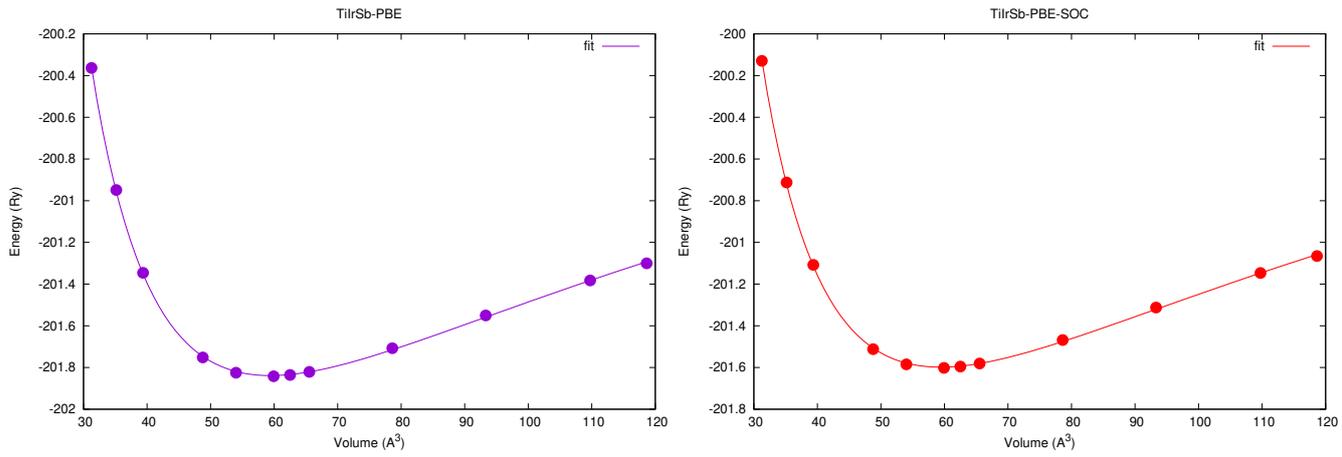


FIGURE 3.4. – Variation de l'énergie en fonction de volume par l'approche PBE sans et avec l'effet du spin-orbit à gauche et à droite respectivement.

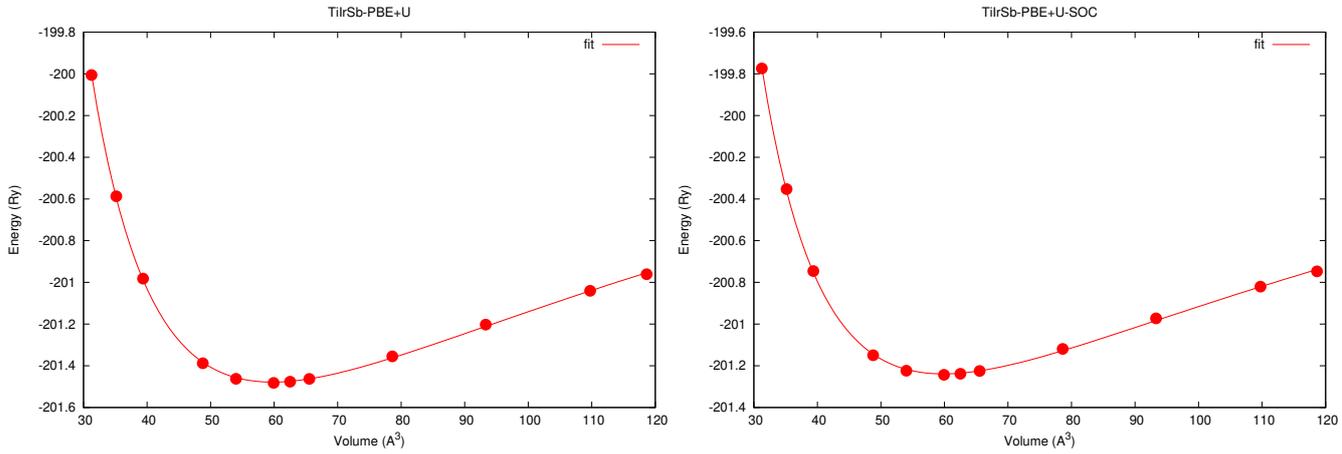


FIGURE 3.5. – Variation de l'énergie en fonction de volume par l'approche PBE+U sans et avec l'effet du spin-orbit à gauche et à droite respectivement.

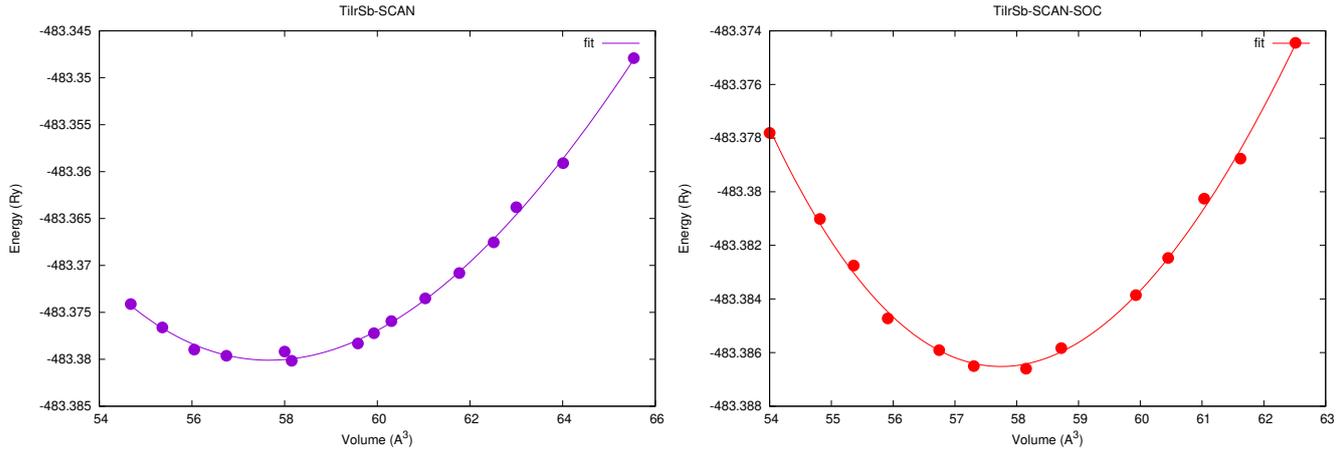


FIGURE 3.6. – Variation de l'énergie en fonction de volume par l'approche SCAN sans et avec l'effet du spin-orbit à gauche et à droite respectivement.

Le volume optimisé correspond au paramètre de maille $a = 6,193\text{Å}^\circ$ pour PBE, $a = 6.191\text{Å}^\circ$ pour PBE+U et $a = 6.132\text{Å}^\circ$ pour SCAN, où l'effet du spin-orbit est négligé. Alors que dans le cas où l'effet du spin-orbit est pris en considération on obtient les valeurs $a = 6.179\text{Å}^\circ$ pour (PBE+SOC), $a = 6.208\text{Å}^\circ$ pour (PBE+U+SOC) et $a = 6.136\text{Å}^\circ$ pour (SCAN+SOC). La fonctionnelle (PBE+U+SOC) décrit mieux la structure du matériau *TiIrSb* puisque la valeur obtenue est proche de la valeur expérimental $a = 6,2119\text{Å}^\circ$.

Le paramètre de maille correspondant à PBE, SCAN, (PBE+U), (SCAN+SOC), (PBE+SOC) et (PBE+U+SOC) est utilisé dans le calcul pour les propriétés électroniques. Les résultats de l'optimisation du volume sont représentés dans les tableau 3.1.

V_{xc}	(no SOC)			SOC		
	$a (\text{Å}^\circ)$	$B (\text{GPa})$	B'	$a (\text{Å}^\circ)$	$B (\text{GPa})$	B'
PBE	6,193	145,991	4,589	6,179	144,925	4,605
PBE+U(U=3eV)	6,191	141,476	4,598	6,208	137,33	4,672
SCAN	6,132	153,337	2,798	6,136	146,628	2,632
exp.	6,2119					

TABLE 3.1. – Paramètres de maille, module de compressibilité et sa dérivée pour calculés avec PBE, PBE+U et SCAN sans l'effet du spin-orbit (SOC) et avec l'effet du spin-orbit (SOC).

D'après les résultats illustrés dans le tableau précédent, on remarque que le paramètre de la maille diminue quand on passe de PBE, PBE+U à SCAN sans l'effet du spin-orbit. L'effet du spin-orbit s'avère un peu important dans le cas de l'échange-corrélation PBE+U. L'étude des propriétés structurales montre que l'effet du couplage spin-orbit ne porte pas un grand changement sur les paramètres de la structure et donc considéré comme négligeable.

3.7. Propriétés électroniques et structure de bandes :

L'étude des propriétés électroniques d'un matériau prennent une place importante dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents élément d'un matériau.

Les propriétés électroniques du *TiIrsb* sont fortement liées spécialement à la structure de bandes.

Dans notre étude, nous avons présenté les résultats pour la structure de bandes de *TiIrsb* calculée avec l'approximation PBE, PBE+U et SCAN en l'absence et en présence de l'effet spin-orbit (SOC). On utilise la méthode de calcul avec le pseudo potentiel : ultra-soft USPP en à norme conservée (NC) et en injectant les paramètres structuraux obtenus dans la section précédente.

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque ($E(\vec{k})$). Ainsi et afin de simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin (IBZ) sont pris en considération. Le chemin des lignes de hautes symétrie pour notre structure est représenté dans la figure 3.7 pour cette structure qui est cubique. Il consiste au chemin : $\Gamma XWKT\Gamma LUWLK$.

Dans le travail précédent [4] on a déjà observé à travers les courbe de la structure de bandes que le *TiIrsb* est un matériau à gap indirect c'est -à-dire le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent à des endroits différents.

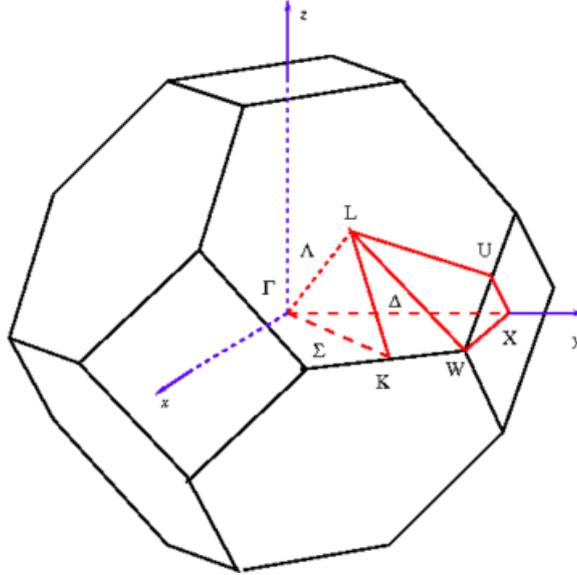


FIGURE 3.7. – Le chemin de haute symétrie dans la Zone de Brillouin CFC.

L'inclusion de l'effet spin-orbit dans notre travail préserve la nature indirecte du gap. Le minimum de la bande de conduction est autour du point (X) et le maximum de la bande de valence se situe au point (Γ), ainsi le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent à des points différents ($\Gamma - X$). Ceci explique le caractère semiconducteur. Le résultat est identique dans tous les cas traités de l'échange-corrélation.

Il faut noter ici qu'on a aussi calculé la valeur du band-gap pour $TiIrSb$ on utilisant les fonctionnelles PBE , $PBE+U$, et $SCAN$ sur le chemin de \mathbf{k} -points de haute symétrie (Fig.3.7) en utilisant la structure optimisée pour chacune des fonctionnelles V_{XC} correspondantes. Les calculs sont établis en l'absence et en présence de l'effet spin-orbit pour voir l'effet de ce dernier sur les propriétés électroniques. La structure de bande s'avère difficile et plus précise avec Quantum Espresso dans le cas de $SCAN$ puisque ce dernier n'est implémenté que récemment et seulement avec les pseudopotentiels de norme conservée NCPP. En plus, l'effet du spin-orbit n'est pas encore possible à inclure dans la dernière version Quantum Espresso QE-6.5 en cours de développement. Pour remédier

à ce problème on a utilisé une méthode indirecte qui consiste à deux étapes : a) calcul self-consistent avec PBE incluant SOC puis b) calcul non self-consistent avec SCAN et spin polarisé.

Les figures Fig.3.8, Fig.3.9 et Fig.3.10 représentent les structures de bandes calculés avec PBE, PBE+U, et SCAN en absence et en présence de l'effet spin-orbit pour chaque approximation de l'échange-corrélation pour comparaison. Les calculs effectués avec spin-orbit montrent le levée de dégénérescence du spin up et down pour les bandes d'énergies (voir figures à gauche du Fig.3.8 et Fig.3.9) où les énergies dépendent de la direction du spin. On observe un décalage vers le haut et vers le bas des bandes pour les bandes de valence et de conduction respectivement. Ainsi, autour du gap indirect ceci produit une diminution de la valeur du gap par rapport au calcul effectués sans l'effet du spin.

Dans la figure Fig.3.11 on représente les valeurs du gap obtenues avec les différentes approximations d'échange-corrélation XC avec et sans l'inclusion du couplage spin-orbit (SOC). Ces valeurs sont encore résumées dans le tableau 3.2. Ce couplage a l'effet de diminuer l'énergie du gap pour chaque approximation. Cet effet est plus important dans le cas de la fonctionnel SCAN où la différence $\Delta = E_g(SOC) - E_g(noSOC)$ est 0.37 eV. On soupçonne le choix de la méthode indirecte utilisée. Un calcul précis SCAN+SOC est nécessaire pour vérifier cette valeur dès le code soit disponible. Pour les approximations PBE et PBE+U le gap est diminué de 0.12 eV et 0.081 eV respectivement.

Dans le travail [4] il a été déjà montré que le meta-GGA SCAN ouvre le gap à moindre coût de calcul avec GGA. Le couplage spin-orbit n'a pas été traité. SCAN décrit mieux le comportement semiconducteur du matériau TiIrSb. Par contre il est bien connu que PBE sous-estime le gap des semiconducteurs. Dans le cas de l'approximation PBE+U traité dans ce travail il s'avère que cette dernière est aussi fiable pour décrire le gap de TiIrSb avec un coût de calcul faible comparable à GGA. Mais la détermination du potentiel de Hubbard U devrait être bien examinée. SCAN par contre ne dépend pas des paramètres à ajuster et reste entièrement théorique. Le calcul par la fonctionnelle hybride reste le plus

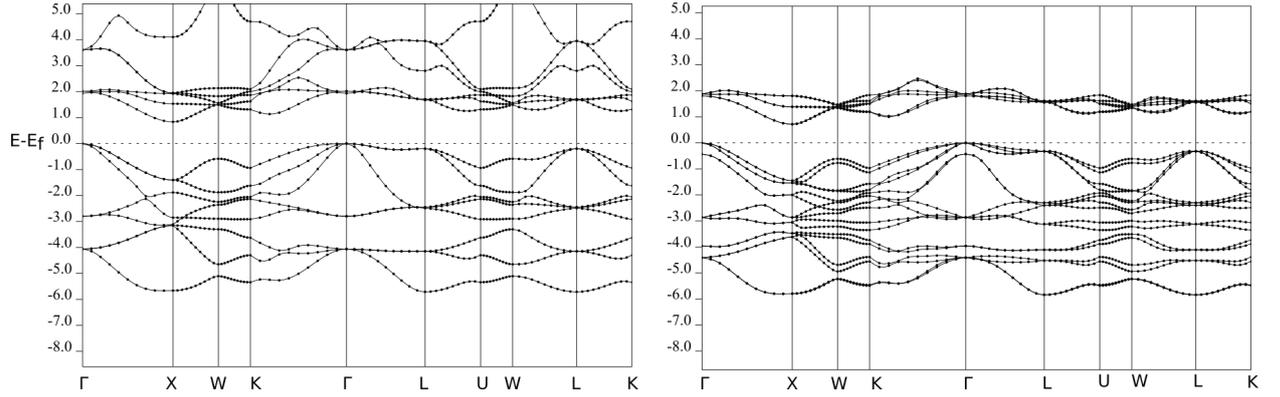


FIGURE 3.8. – La structure de bande de *TiIrSb* selon les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin (PBE), sans et avec l’effet du spin-orbit à gauche et à droite respectivement.

précis mais il est très coûteux en temps de calcul. HSE06 donne une valeur de 1.63 eV pour le gap de *TiIrSb* [1].

Afin de bien comprendre l’effet du couplage spin-orbit dans le matériaux TiIrSb il est nécessaires de calculer la densité d’états totale et partielles (DOS, pDOS) pour déterminer les états et les orbitals atomiques responsables sur la diminution du gap et le changement de la position des niveaux de valence et de conduction (VBM, CBM). Cela permettra aussi de comprendre le mécanisme physique derrière cet effet. Néanmoins, cet études est au delà des objectifs fixés pour ce travail et fera certainement l’objectif d’une continuation de ce travail.

SCAN et PBE+U sont donc des fonctionnelles promoteuses avec des propriétés qui permet d’étudier avec fiabilité les propriétés électroniques de TiIrSb et d’autres matériaux avec l’inclusion de l’interaction spin-orbit.

V_{xc}	E_g (eV) (no SOC)	E_g (eV) SOC	Δ (eV)
PBE	0.837	0.717	0.12
PBE+U	1.24	1.159	0.081
SCAN	1.143	0.773	0.37
exp.		1.63	

TABLE 3.2. – L’énergie de gap en (eV) de *TiIrSb* calculé pour différents échange-corrélation en l’absence et en présence du couplage spin-orbit.

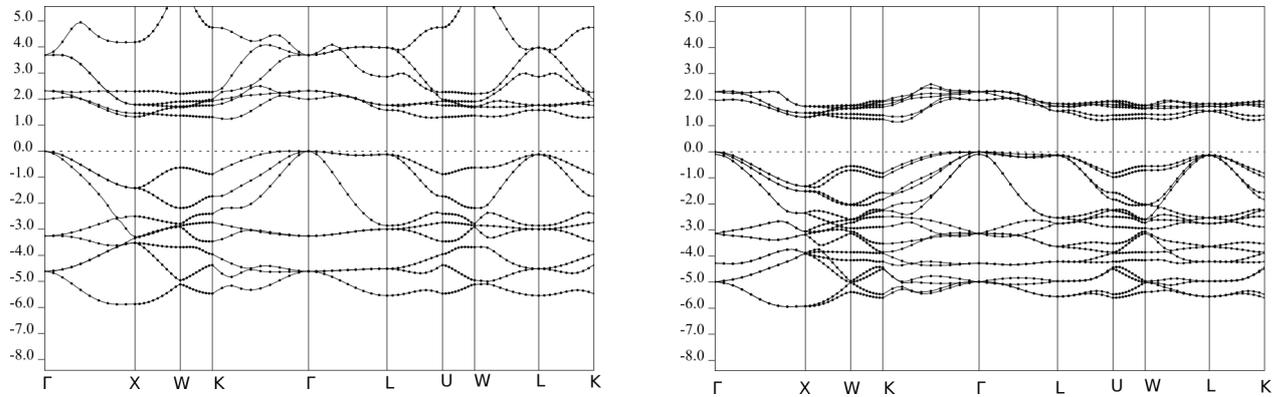


FIGURE 3.9. – La structure de bande de *Tiirsb* selon les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin (PBE+U), sans et avec l'effet du spin-orbit à gauche et à droite respectivement.

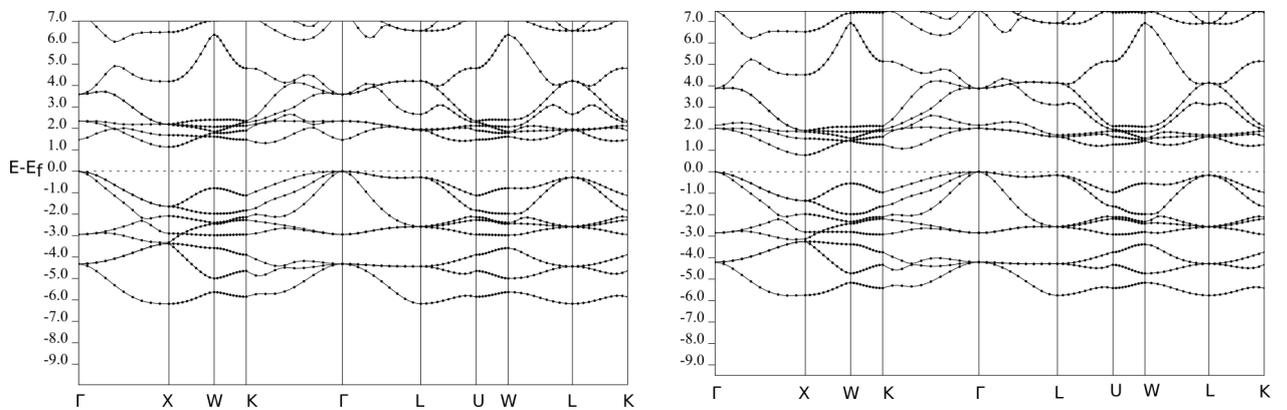


FIGURE 3.10. – La structure de bande de *Tiirsb* selon les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin (SCAN), sans et avec l'effet du spin-orbit à gauche et à droite respectivement.

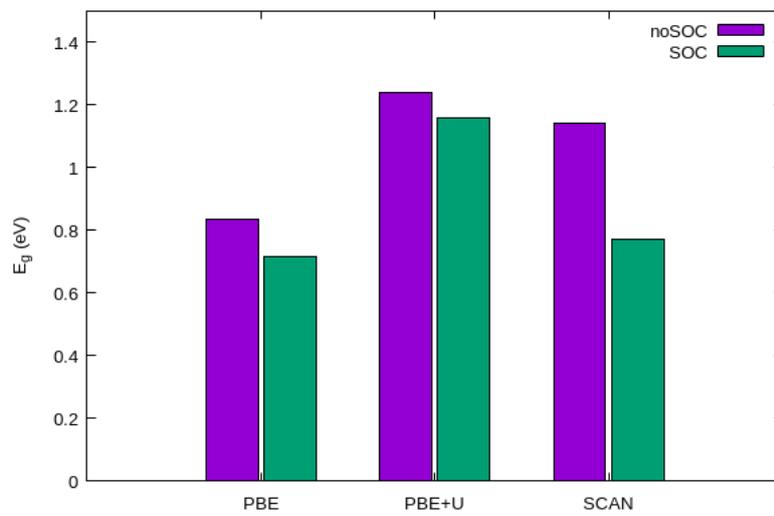


FIGURE 3.11. – Comparaison de l'énergie de gap en (eV) de Tiirsb calculé pour différents échange-corrélation en l'absence (noSOC) et en présence (SOC) du couplage spin-orbit.

Conclusion générale

Ce travail, est une contribution à l'étude ab-initio des propriétés structurales (le paramètre de réseau d'équilibre, le module de compressibilité et leur première dérivé), électroniques (structure de bandes) du matériau half-Heusler TiIrSb à 18-électrons de valence. En plus de son caractère semiconducteur (énergie de gap E_g) ce matériau est prévu avoir des propriétés thermoélectriques et piezoélectriques attractives. Le calcul réalisé utilise la méthodologie pseudo-potential couplée avec la méthode des ondes planes pour résoudre l'équation de Khon-Sham. Cette technique est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le traitement de l'échange-corrélation est réalisé par des approximations : L'approximation du Perdew-Burke-Ernzerh (PBE), l'approximation meta-GGA (SCAN), (PBE+U)implémentée dans le code Quantum Espresso.

L'objectif de ce travail de est faire une étude quantitative et qualitative sur l'effet du couplage spin-orbit sur les propriétés structurales et électroniques de ce matériau ainsi que sur l'énergie du gap E_g .

Dans un premier temps, nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales de la phase cubique à faces centrées de TiIrSb où nous avons déterminé le paramètre du réseau (a), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') en utilisant l'approximation PBE, SCAN, PBE+U, avec est sans l'inclusion de l'effet spin-orbit. L'effet du spin-orbit s'avère plus faible sur les paramètres structuraux. Les résultats obtenus s'accordent bien avec ceux déterminés expérimentalement et théoriquement. Nous constatons que nos résultats sont en bon accord avec les données disponibles pour cette phase.

La connaissance des propriétés de l'état fondamental et de la nature des états électroniques dans la formation de bandes de la structure TiIrSb nous permettent de comprendre le rôle des électrons de ce composé. Pour cela l'étude de la structure de bandes a été conduite tout en incluant l'effet du couplage spin-orbit. Le caractère semiconducteur est observé dans les approximations PBE, PBE+U et SCAN. L'introduction du couplage spin-orbit a conduit à une diminution de l'énergie du gap $E_g(SOC) < E_g(noSOC)$. Cette diminution résulte de la levée de dégénérescence des énergies des bandes électroniques dépendantes de la direction de spin. Il est donc nécessaire d'inclure l'interaction spin-orbit pour les calculs des propriétés de ce matériau spécialement pour la localisation exacte de la position du niveau de défaut par exemple lorsqu'on étudie les défauts dans ce matériau.

Néanmoins, l'approximation PBE+U+SOC s'avère plus fiable et donne des valeurs proches de ceux trouvées expérimentalement et théoriquement où comparablement au calcul avec les fonctionnels hybrides. Par contre PBE et PBE+SOC et comme attendu sous estime les valeurs du gap de l'énergie du semiconducteur, ce qui est connue dans l'utilisation du GGA dans DFT. L'approximation PBE+U+SOC décrit bien la structure de bandes de TiIrSb au coût d'un calcul avec (LSDA+U)+SOC.

Finalement, d'après cette courte expérience sur l'utilisation du code quantum espresso, et le calcul avec PBE, PBE+U et meta-GGA SCAN il s'avère que ce programme est un code très puissant qui permet un calcul facile et direct des structures électroniques et d'autres des cristaux. Ainsi, l'approximation de la fonctionnelle SCAN et PBE+U reste très prometteuses pour la description des matériaux semiconducteur half-Heusler à 18-électrons tel que le TiIrSb. De plus le calcul avec SCAN et PBE+U avec l'inclusion de l'effet spin-orbit n'est pas coûteux et fourni des résultats comparables à ceux trouvés par d'autre approximations coûteuses telles que les fonctionnelles hybrides. Ainsi ces approximations de l'énergie d'échange-corrélation XC permettent peuvent être utilisés pour l'étude ab-initio des défauts ponctuels par exemple de ce matériau.

Bibliographie

- [1] R. G. X. Z, L. Hu, L. Yu, Y. Lin, T.O.L. Sunde, D. Chon, K.R. Poeppelmeier, and A. Zunger, *Nat. Chem.* 7, (2015)308
- [2] F Y., et al. Design and discovery of a novel half-Heusler transparent hole conductor made of all-metallic heavy elements, Macmillan Publishers Limited ;USA ; 2015. P. 1-8
- [3] R. A. de Groot and F. M. Mueller, “New Class of Materials : Half-Metallic Ferromagnets,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 25, pp. (1983) 2024–2027.
- [4] N. Dahmane, Mémoire de fin d'étude de Master, CUBBAT, 2019.
- [5] F. Heusler, “Über magnetische Manganlegierungen,” *Verhandlungen Dtsch. Phys. Ges.*, vol. 5, 1903, p. 219.
- [6] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, *Z Naturforsch B* 31 (1976)1540.
- [7] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, *Angew Chem Int Ed* 46 (2007) 668.
- [8] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, *Appl Phys Lett* 88 (2006) 032503.
- [9] W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, *Phys Rev B* 81 (2010) 140402..
- [10] M. Parsons, J. Grandle, B. Dennis, K. Neumann, K. Ziebeck, *J. Magn. Magn. Mater.* 185 (1995) 140.

- [11] E.P. Wohlfahrth, K.H.J. Bushow, Ferromagnetic Materials, vol. 4, Elsevier, Amsterdam, (1998).
- [12] M . Born and R . Oppenheimer, " Zur Quantentheorie des Molekeln" , Annalen der Physik, vol .,389 , 1927,pp . 457-484 .
- [13] V .Fock , "Naherungsmethode zur losung des qauntenmechanischen Mehrkorproblems, " Zeitschrift fur physik , vol . 61,1930,pp . 126-148 .
- [14] V . Fock , "Self consistent field (mit Austausch fur Natrium) ," Zeitschrift fur physik , vol . 62 ,1930,pp . 795-805
- [15] J .C . Slater "A Simplification of the Hartree-fock method, " physical Review , vol . 81,1951, pp. 385-390 .
- [16] J. P. Perdew and Alex Zunger Phys. Rev. B 23, 5048 – Published 15 May 1981
- [17] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair Revue canadienne de physique, 1980, 58(8) : 1200-1211, 10.1139/p80-159.
- [18] L. H . Thomas , "The calculation of atomic fields ," Mathematical proceedings of the cambridge phlosophical society , vol . 23,1927,pp . 542-548 .
- [19] D. M. Ceperley and B. J. Alder Phys. Rev. Lett. 45, 566 – Published 18 August 1980
- [20] E Fermi " Eine statistische methode zur Bestimmung einger Eigenschaften des Atoes und ihre Anwendung auf die theorie des periodischen Systems des Elemente ,"Zeitschrift fur physik , vol. 48,1928,pp . 73-79.
- [21] P. Hohenberg and W Kohn ,"Inhomogeneous Electron Gas ,"Physical Review , vol . 136, 1964, pp. B864-B871.
- [22] W. Kohn et L.J. Sham : "Self-consistent equations including exchange and correlation effects." Physical Review, 140(4A) :, 1965, A1133.
- [23]]. E. , Professor Trans. Faraday Soc., (1938), 34, 678-685

- [24] John P. Perdew and Yue Wang Phys. Rev. B 45, 13244 – Published 15 June 1992
- [25] U von Barth and L Hedin 1972 J. Phys. C : Solid State Phys. 5 1629
- [26] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981)
- [27] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. Lond. A 276, 238 (1963)
- [28] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. Lond. A 296, 100 (1966)
- [29] I.G. Austin and N.F. Mott, Science 168, 71 (1970)
- [30] V.I. Anisimov and O. Gunnarsson, Phys. Rev. B 43, 7570 (1991)
- [31] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A.I. Lichtenstein, J. Phys. : Condens. Matter 9, 767 (1997)
- [32] V.I. Anisimov, J. Zaanen, and O.K. Andersen, Phys. Rev. B 44, 943 (1991)
- [33] I.V. Solovyev, P.H. Dederichs, and V.I. Anisimov, Phys. Rev. B 50, 16861 (1994)
- [34] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964)
- [35] T.L. , Phys. Rev. B 12, 2111 (1975)
- [36] M. Cococcioni and S. de Gironcoli, Phys. Rev. B 71, 035105 (2005)
- [37] B. Himmetoglu, R.M. Wentzcovitch, and M. Cococcioni, Phys. Rev. B 84, 115108 (2011)
- [38] J. P. , M. Levy, Phys. Rev. Lett. 51, 1884 (1983).
- [39] L. J.Sham , M. Schlüter, Phys. Rev. Lett. 51, 1888 (1983).
- [40] P. Mori-Sanchez, A. J. Cohen, and W. Yang, Phys. Rev. Lett. 100, 146401 (2008).
- [41] Z. Szotek, W. M. Temmerman, and H. Winter, Phys. Rev. B 47, 4029 (1993).
- [42] C. R odl, F. Fuchs, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, Phys. Rev. B 79, 235114 (2009).
- [43] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, Phys. Rev. B 52, R5467 (1995).
- [44] F. Bultmark, F. Cricchio, O. Gr n as, and L. Nordström, Phys. Rev. B 80, 035121 (2009).

- [45] F. Essenberger, S. Sharma, J. K. Dewhurst, C. Bersier, F. Cricchio, L. Nordström, and E. K. U. Gross, Phys. Rev. B accepted (2011).
- [46] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B 42, 5459
- [47] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B 44, 943 (1991).
- [48] M. Cococcioni and S. de Gironcoli, Phys. Rev. B 71, 035105 (2005).
- [49] A. Floris, S. de Gironcoli, E. K. U. Gross, and M. Cococcioni, Phys. Rev. B 84, 161102 (2011).
- [50] F. Essenberger, S. Sharma, J. K. Dewhurst, C. Bersier, F. Cricchio, L. Nordström, and E. K. U. Gross, Phys. Rev. B accepted (2011).
- [51] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made simple, "Physical Review Letters, vol. 77, 1996, pp. 3865-3868.
- [52] G. Lucas, "Etude théorique à l'échelle nanométrique du carbure de silicium irradiation : modélisation classique et ab initio, "Université de Poitiers, 2006.
- [53] P. Bagno, O. Jespen, and O. Gunnarsson, "Ground-state properties of third-row elements with nonlocal density functionals, "Physical Review B, vol. 40, 1989, pp. 1997-2000.
- [54] V. Vanhoof, "Density functional theory studies for transition metals : small (Fe, Co)-clusters in fcc Ag, and the spin density wave in bcc Chromium, "status : published, 2006.
- [55] M. Ferhat, A. Zaoui, and R. Ahuja, "Magnetism and band gap narrowing in cupped ZnO," Applied physics letters, vol. 94, 2009, p. 142502.
- [56] P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, J. Chem. Phys(1996).105, 9982
- [57] Jianwei Sun, Adrienn Ruzsinszky, and John P. Perdew Phys. Rev. Lett. 115, 036402.
- [58] python.rice.edu/~guscus/preprints/J_Heyd_Thesis.pdf.

- [59] Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, *The Journal of Chemical Physics*, 118 (2003) 8207-8215.
- [60] D. L. Greenway and G. Harbeke, in *international school of monographs in the science of the solid state on*, Vol. 1 (1968).
- [61] J. C. Phillips, L. Kleinman, *Phys. Rev.* 116, (1959)287.
- [62] J. C. Phillips. *Phys. Rev.* 112, (1958) 685; F. Bassani and V. Celli, *J. Phys. Chem. Solid* 20, (1961) 64; M. L. Cohen and V. Heine, *Phys. Rev.* 122, (1961)1821; B. I. Austin, V. Heine and L. I. Shen, *Phys. Rev.* 127, (1962)276.
- [63] Antoncik E 1954, "A new formulation of the method of nearly free electrons," *Czech. J. Phys.* 4 :439.
- [64] D. R. Hamann, M. Schlüter, et C. Chiang, "Norm-conserving pseudopotentials," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, 1979, pp. 1494–1497.
- [65] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994), 17953-17979.
- [66] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892-7895
- [66] Antoncik E 1954, "A new formulation of the method of nearly free electrons," *Czech. J. Phys.* 4 :439.
- [66] D. R. Hamann, M. Schlüter, et C. Chiang, "Norm-conserving pseudopotentials," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, 1979, pp. 1494–1497.
- [67] Thomas, Llewellyn H. (1926). "Le mouvement de l'électron tournant". *La nature* . 117 (2945) : 514. Bibcode : 1926Natur.117..514T . doi : 10.1038 / 117514a0 . ISSN 0028-0836 .
- [68] L. Föppl et PJ Daniell, *Zur Kinematik des Born'schen starren Körpers* , *Nachrichten von der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, 519 (1913).
- [69] C. Møller , *The Theory of Relativity* , (Oxford at the Clarendon Press, Londres, 1952).

- [70] Essler, FHL ; Frahm, H. ; Göhmann, F. ; Klümper, A. ; Korepin, VE (2005). Le modèle Hubbard unidimensionnel . Cambridge University Press . ISBN 978-0-521-80262-8.
- [71] <https://ucienp0.000webhostapp.com/index.php>
- [72] Chibani, S., Arbouche, O., Zemouli, M. et al. Journal of Elec Materi (2018) 47 : 196.
<https://doi.org/10.1007/s11664-017-5761-9>.
- [73] P. Giannozzi et al., J. Phys. :Condens. Matter 21 395502 (2009) ;
- [74] P. Giannozzi et al., J. Phys. :Condens. Matter 29 465901 (2017) ;
- [75] URL <http://www.quantum-espresso.org>.
- [76] Chibani, S., Arbouche, O., Zemouli, M. et al. Journal of Elec Materi (2018) 47 : 196.
<https://doi.org/10.1007/s11664-017-5761-9>.
- [77] J. C. Slater, Phys. Rev. 49, 931 (1936).
- [78] L. Pauling, Phys. Rev. 54, 899 (1938).
- [79] L Hedin and B I Lundqvist 1971 J. Phys. C : Solid State Phys. 4 2064