

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Science de la Matière
Filière : Physique
Option : Couche mince

Par :

BRICHI MOUNA

THEME

**Calcule ab-initio des propriétés structurales,
électroniques et magnétiques des composés
 NaMnQ_2 (Q=O , Se)**

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

<i>Mr. KHANCHOUL SALAH</i>	<i>M.C.B</i>	<i>Président</i>
<i>Mr. MAABED SAID</i>	<i>M.A.A</i>	<i>Examinateur</i>
<i>Mr. NEDJEM ZOUBIR</i>	<i>M.C.B</i>	<i>Examinateur</i>
<i>Mr BENMAKHOUF ABDENNOUR</i>	<i>M.C.B</i>	<i>Encadreur</i>
<i>Mr. BOUCHENAF MOHAMED</i>	<i>M.A.A</i>	<i>Co-Encadreur</i>

Année Universitaire 2016/2017



Dédicace

*Avec mes sentiments de gratitudes les plus profonds,
Je dédie ce modeste travail :*

*A mes très chers parents, sans eux je ne suis pas pu
être ce que je suis, en reconnaissance de leurs efforts,
leurs amours, leurs sacrifices et leurs encouragements
durant toutes mes études*

*A mes chers frères Mostapha, Rafik et
Chihab eddine*

A mes chères sœurs Hind, Hadil, Faten

A mes tantes et oncles, et à toute ma famille.

*A mes collègues et mes amies avec qui j'ai partagé des
moments inoubliables voyant naître cet œuvre.*

A tous ceux qui m'aiment.

Mouna

Remerciements

Je remercie tout d'abord ALLAH, le tout puissant de m'avoir donné la santé, la patience, la puissance et la volonté pour réaliser ce mémoire.

Je remercie très chaleureusement mon encadreur, Mr. BENMAKHOUF ABDEENOUR maître de conférence-A- à l'université Amar TELIDJI pour avoir encadré et dirigé ce travail. Merci pour votre encadrement efficace, vos conseils, votre grande gentillesse et pour la confiance que vous m'avez accordé en réalisant ce travail.

Je remercie aussi mon Co-encadreur

Mr. BOUCHENAFI MOHAMED maître-assistant -A-, de l'université Amar TELIDJI pour son aide qui et pour ses précieux conseils.

Je remercie les membres de juré, Mr le président Kkanchoul Salah MCB à l'université Amar TELIDJI et Mr Saïd Maabed MAA à l'université Amar TELIDJI et Mr Nedjam Zoubir maître de conférence-B- d'avoir accepté de lire et de juger ce Modest

Enfin, je remercie, tous personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

Un grand merci à tous.

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Chapitre I : HISTORIQUES ET CONCEPTS PHYSIQUES DE BASE		
I.1	Maille conventionnelle de la structure trigonale en couche du composé NaMnTe_2	4
I.2	Formation des bandes d'énergie dans un solide	5
I.3	Les bandes d'énergie pour un métal, un semi-conducteur et isolant.	6
I.4	Dédoublement des états d dans un environnement tétraédrique	7
I.5	Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métalliques(C)	8
I.6	Dispositif multicouche à base de matériaux demi-métallique	11
I.7	Le Réseau de moments magnétiques pour un matériau (à gauche) paramagnétisme, (au milieu) Ferromagnétisme et (à droite) antiferromagnétisme	12
Chapitre II : Théorie du calcul Ab-initio		
II.1	Un indicateur de l'utilisation croissante de la « DFT » est le nombre d'enregistrements récupérés à partir des bases de données par INSPEC la recherche pour les mots clés "densité", "fonctionnel" et "theory". Ceci est comparé ici avec une recherche similaire pour le mot-clé Hartree et Fock	15
II.2	système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ; (b) système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel	20
II.3	Organigramme représentant le principe de la résolution des équations de Kohn-Sham. La procédure de résolution numérique consiste à résoudre les équations de Kohn-Sham pour une grille de points k et une énergie de coupure E_{cut} donnée en fixant un critère de convergence	25
Chapitre III : Résultats et discussions		
III.1	Etude de convergence de l'énergie totale E_{tot} en fonction des E_{cut} .	29
III.2	Etude de convergence de composé NaMnSe_2	30
III.3	Maille conventionnelle de la structure trigonale du composé en couches NaMnSe_2 . Les cercles verts, bleus et rouges présentent les atomes Na, Mn et Se, respectivement	31
III.4	Chaque groupe de quatre atomes de Sélénium entourent un atome de manganèse dans un environnement tétraédrique	31
III.5	Les points de haute symétrie du réseau réciproque de la structure trigonale des deux composés NaMnQ_2 (Q=Se)	34
III.6	Structure de bande du composé NaMnSe_2 calculé en utilisant la GGA+U pour les spins majoritaires (spin-up)	36
III.7	Structure de bande du composé NaMnSe_2 calculé en utilisant la GGA+U pour les spins minoritaires (spin-down)	36
III.8	Structure de bande du composé NaMnSe_2 calculé en utilisant la GGA pour les spins majoritaires (spin-up)	37
III.9	Structure de bande du composé NaMnSe_2 calculé en utilisant la GGA pour les spins minoritaires (spin-down)	37
III.10	Structure de bande du composé NaMnO_2 calculé en utilisant la GGA+U	38

	<i>pour les spins majoritaires (spin-up)</i>	
III.11	<i>Structure de bande du composé NaMnO₂ calculé en utilisant la GGA+U pour les spins minoritaires (spin-down)</i>	38
III.12	<i>structure de bande de NaMnO₂ calculé par GGA pour les spins majoritaires (spin up)</i>	39
III.13	<i>Structure de bande du composé NaMnO₂ calculé en utilisant la GGA pour les spins minoritaires (spin-down)</i>	39
III.14	<i>Densités d'état électronique totale (TDOS) et partielles (PDOS) pour le composé NaMnSe₂ calculées en employant la GGA+U</i>	41
III.15	<i>Densité d'état électronique totale(TDOS) et partielles (PDOS) pour le compos NaMnSe₂ calculées en employant la GGA</i>	41
III.16	<i>Densité d'étas électronique totale(TDOS) et partielles(PDOS) pour le composé NaMnO₂ calculées en employant la GGA+U</i>	42
III.17	<i>densité d'états électroniques totale(TDOS) et partielles(PDOS) pour le composé NaMnO₂ calculées en employant la GGA</i>	42
III.18	<i>levée de dégénérescence et le dédoublement des 5 orbitales atomiques de d-Mn en deux séries d'orbitales atomiques sous l'effet des champs des atomes ligands de O (Se).</i>	46

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
	Chapitre 1 :HISTORIQUES ET CONCEPTS PHYSIQUES DE BASE	
1.1	<i>Quelques exemples de demi-métaux avec leur structure, leur polarisation en spin mesurée, leur aimantation à saturation et leur température de curie</i>	9
	Chapitre 2 :Théorie du calcul Ab-initio	
2.1	Hiérarchie des principales familles de fonctionnelles d'échange-corrélation.	21
	Chapitre 3 :Résultats et discussions	
3.1	<i>Les paramètres de maille (a, c en Å), le rapport c/a, le volume (V en Å³) de la maille conventionnelle calculés (Cal.) et mesurés (Exp.) et l'erreur relative ($d\%$) des deux structures trigonale NaMnSe_2 et NaMnO_2</i>	32
3.2	<i>Les positions atomiques, calculées (Cal.) et mesurées (Exp.) de la structure trigonale des composées NaMnSe_2 et NaMnO_2 en employant GGA et GGA+U</i>	32
3.3	<i>L'énergie de cohésion E_{coh} des deux structures trigonales NaMnO_2 et NaMnSe_2.</i>	33
3.4	<i>L'énergie du gap semi-conducteur E_g et du gap demi-métallique E_H des deux matériaux demi-métallique NaMnO_2</i>	35
3.5	<i>Longueur de liaison (en Å) et la population des liaisons chimiques sélectionnées pour les composés NaMnSe_2 et NaMnO_2</i>	43
3.6	<i>Charge de Mullikan (en électrons) des deux composés NaMnX_2 ($X=\text{O}, \text{Se}$) calculé par GGA et GGA+U</i>	44
3.7	<i>Le moment magnétique total (en μ_B) et le moment magnétique atomique (en μ_B) des deux composés NaMnX_2 ($X=\text{O}, \text{Se}$) calculé par la GGA et la GGA+U</i>	45

Sommaire	Page
Introduction générale	3
Chapitre I :historique et concept physique	
Introduction	4
I.2 Définitions de quelques concepts physiques	4
I.2.1 Théorie des bandes et propriétés électroniques des matériaux	
I.2.2 Théorie de champ cristallin	
I.3 Les différentes class de matériaux magnétiques	7
I.4 Matériaux demi-métalliques	9
Chapitre II : Théorie de calcul ab-initio DFT	
I .4. introduction	14
II.2. Chronologie de la théorie DFT	14
II.3. Structure électronique et équation de Schrödinger d'un solide	15
II.4. Approximations pour l'équation de Schrödinger	17
II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité	18
II.5.1 Le théorème de densité de Hohenberg et Kohn	
II.5.2 Kohn-Sham théorème	
II.5.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation	
II.5.4 Les fonctionnelles (Approximation du gradient généralisé) GGA	
II.5.5 2.5.6. Approximation DFT+U	
II.6. Résolution des équations de Kohn-Sham	19
II.6.1 Théorème de Bloch et la base des ondes planes	
II.6.2 Intégration et échantillonnage de la zone de Brillouin	
II.6.3 La méthode des pseudopotentiels	
II.6.4 Démarche de résolution numérique des équations de KS	

II.7. Méthode et code de calcul	27
Chapitre III :Résultat et discussions	
III.1Introduction	28
III.2 Choix des paramètres de calcul	28
III.3 Description de la structure	30
III.4 Propriétés électroniques	34
III.5 Analyse des liaisons interatomiques	42
III.6 Propriétés magnétiques	43
III.7 Origine du gap demi-métallique	45
Conclusion générale	46

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Pour améliorer sa vie, l'homme a toujours utilisé des matériaux. La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques spécifiques et les investigations scientifiques qui s'y rattachent se sont toujours développées sur deux axes parallèles : l'axe théorique et l'axe expérimental. Aujourd'hui, grâce au développement des outils informatiques, les méthodes ab-initio dites du premier principe sont devenues un outil incontournable dans le calcul des propriétés physiques des systèmes les plus complexes. Ces méthodes sont utilisées également pour la prédiction de nouveaux matériaux et ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses voire irréalisables aux laboratoires. Pour cela, plusieurs outils de simulation qui permettent d'étudier des systèmes physiques de différentes natures sont développés.

De nos jours, la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qui est une reformulation de la mécanique quantique basée sur la densité électronique est la méthode de calcul des propriétés physiques et chimiques la plus utilisée, de par la simplification drastique qu'elle apporte aux équations de la mécanique quantique. Dans ce cadre, ce travail présente une modeste contribution dans le domaine de la physique des matériaux en utilisant des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Ce travail étudie les propriétés physiques (structurales, électroniques et magnétiques) des deux composés chalcogénures ternaire à base de manganèse NaMnO_2 et NaMnSe_2 . Ces deux structures appartiennent à une large famille de matériaux avec des composés remarquables qui comprennent une vaste collection de matériaux métalliques ferromagnétiques [1-5]. Notre choix a porté sur ce sujet car il s'agit d'un thème d'actualité qui intéresse aujourd'hui beaucoup d'acteurs de la vie scientifique et technologique.

Le but de ce travail est de calculer les propriétés structurales (paramètre du réseau), les propriétés électroniques (structure de bande, densité d'état DOS et la charge de milikan) et les propriétés magnétiques (moment magnétique, demi-métallicité) des deux composés NaMnQ_2 ($Q=\text{O,Se}$) en utilisant la méthode du premier principe DFT avec l'approximation GGA effectuée par le code de calcul CASTEP (Cambridge Total Energy Package).

Ce mémoire est présenté en trois chapitres est séquencé comme suit. Dans le premier chapitre on présente une introduction contenant l'état de l'art des deux composés étudiés dans ce

mémoire, en plus nous donnons quelques concepts physiques de base nécessaires pour la compréhension et l'interprétation des résultats obtenue dans ce travail. Le deuxième chapitre, donne un aperçu général sur la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT), méthode utilisé pour effectuer les calculs de ce mémoire. Dans le troisième chapitre, nous montrons les résultats obtenus et leurs interprétations. Et enfin nous terminons par une conclusion dans laquelle, en résumera l'ensemble des résultats obtenu durant ce mémoire.

Références

- [1]. Benmakhlouf, A., et al., *Prediction of half-metallic properties for the $AMnSe_2$ ($A=Rb, Cs$) compounds from first-principle calculations*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials.
- [2] Benmakhlouf, A., et al., *Structural, half-metallic magnetism and elastic properties of the $KMnQ_2$ ($Q= O, S, Se, Te$) chalcogenides from first-principles calculations*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016. **408**: p. 199-205.
- [3] Kim, J. and T. Hughbanks, *Synthesis and Structures of New Layered Ternary Manganese Selenides: $AMnSe_2$ ($A=Li, Na, K, Rb, Cs$) and $Na_2Mn_2Se_3$* . Journal of Solid State Chemistry, 1999. **146**(1): p. 217-225.
- [4] Kim, J., C. Wang, and T. Hughbanks, *Synthesis and Structures of New Layered Ternary Manganese Tellurides: $AMnTe_2$ ($A= K, Rb, Cs$), $Na_3Mn_4Te_6$, and $NaMn_{1.56}Te_2$* . Inorganic Chemistry, 1999. **38**(2): p. 235-242.
- [5] Kim, J., C. Wang, and T. Hughbanks, *Synthesis and Structures of New Layered Ternary Manganese Tellurides: $AMnTe_2$ ($A= Li, Na$)*. Inorganic Chemistry, 1998. **37**(7): p. 1428-1429.

CHAPITRE I :

HISTORIQUES

ET

CONCEPTS PHYSIQUES DE BASE

I.1 Introduction

De nos jours, les développements récents en techniques de fabrication et de caractérisation ont permis, en utilisant des combinaisons des 118 atomes présentés dans le tableau périodique des éléments chimiques, la création d'un grand nombre de composés chimiques différents avec de nouvelles structures et des propriétés physico-chimiques très variées qui répondent aux exigences de la technologie.

En raison de leurs implications dans de nombreuses applications technologiques, un effort scientifique intensif a été consacré à l'étude des alliages ternaires chalcogénures du manganèse A-Mn-Q, où A désigne un métal alcalin et Q un atome de chalcogénures. Les études sur ces composés ont abouti à la découverte de beaucoup de nouveaux matériaux avec des compositions différentes et une variété de structures et de propriétés importantes [1-7].

Parmi les composés A-Mn-Q, une sous famille de ces matériaux $AMnQ_2$ où A est un atome alcalin et Q représente un atome de chalcogénures n'a pas été suffisamment explorée. Cela est dû peut-être aux grandes difficultés techniques rencontrées lors de la synthèse de ces composés et de leurs sensibilités à l'air et à l'humidité [7]. Selon ce que nous connaissons, les seules études connues sur ces composés ont été faites par le chimiste **J. Kim** et ses collaborateurs de l'université américaine de Texas entre les années 1998 et 1999 [5-7]. Récemment, en 2016, deux études théoriques du premier principe menées par le chercheur **A. Benmakhlouf** et ses collaborateurs [8, 9] ont montré que les composés $AMnQ_2$ possèdent des propriétés physiques très importantes.

J. Kim et ses collègues ont synthésé et caractérisé les propriétés structurales et ont mesuré les propriétés magnétiques des chalcogénures métalliques ternaires $AMnTe_2$ (A=K, Rb et Cs) [6], $AMnTe_2$ (A=Li, Na) [7] et $AMnSe_2$ (A=Li, Na, K, Rb et Cs) [5]. Les résultats des études expérimentales sur ces matériaux démontrent que les composés $AMnQ_2$ sont des matériaux métalliques ferromagnétiques. Les composés $AMnQ_2$ (A=Li, Na ; Q= Se, Te) cristallisent dans la structure trigonale du groupe d'espace $P3m_1$ (N^o 156) (voir **Fig. I.1**). Les études théoriques de **A. Benmakhlouf** montrent que les composés $KMnQ_2$ sont des matériaux demi-métalliques.

Parmi ces matériaux, les composés chalcogénures ternaires à base de manganèse $NaMnO_2$ et $NaMnSe_2$ n'ont pas été suffisamment pris en considération par les chercheurs. De ce fait, nous nous sommes intéressés à une étude théorique détaillée des propriétés physiques (structurales, électroniques et magnétiques) de ces deux composés.

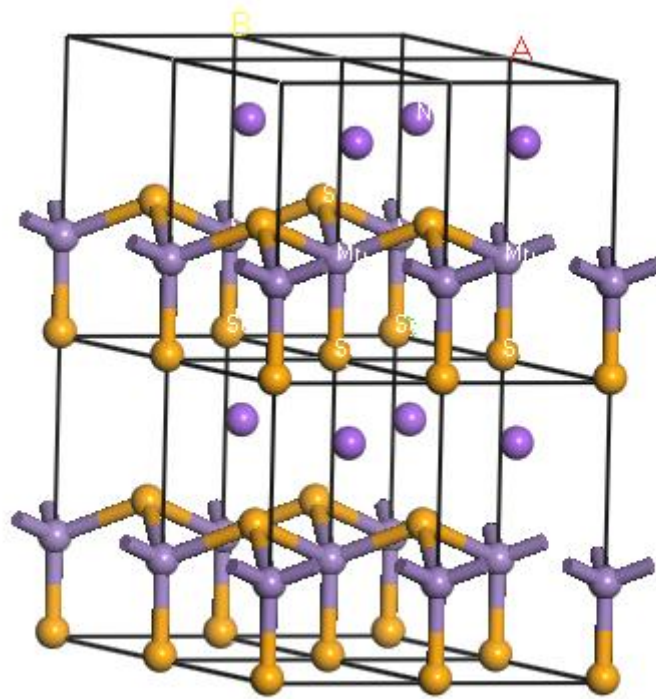


Fig. I.1 Maille conventionnelle de la structure trigonale en couches du composé NaMnSe_2 [5].

I.2 Définitions de quelques concepts physiques

I.2.1 Théorie des bandes et propriétés électroniques des matériaux

Dans un atome isolé, les niveaux énergétiques des électrons sont discrets. Lorsque l'on rapproche de ce dernier un atome identique, les niveaux énergétiques discrets de ses électrons se scindent en deux sous l'interaction réciproque des deux atomes. Si l'on considère N atomes d'un matériau arrangés aux nœuds d'un réseau périodique, mais avec une maille très grande de telle manière que les atomes puissent être considérés comme isolés. Rapprochons homothétiquement les atomes les uns des autres, les états énergétique électronique se scindent et forment deux bandes continues appelées bande de conduction BC et bande de valence BV. La **figure I.2** montre la formation de ces bandes.

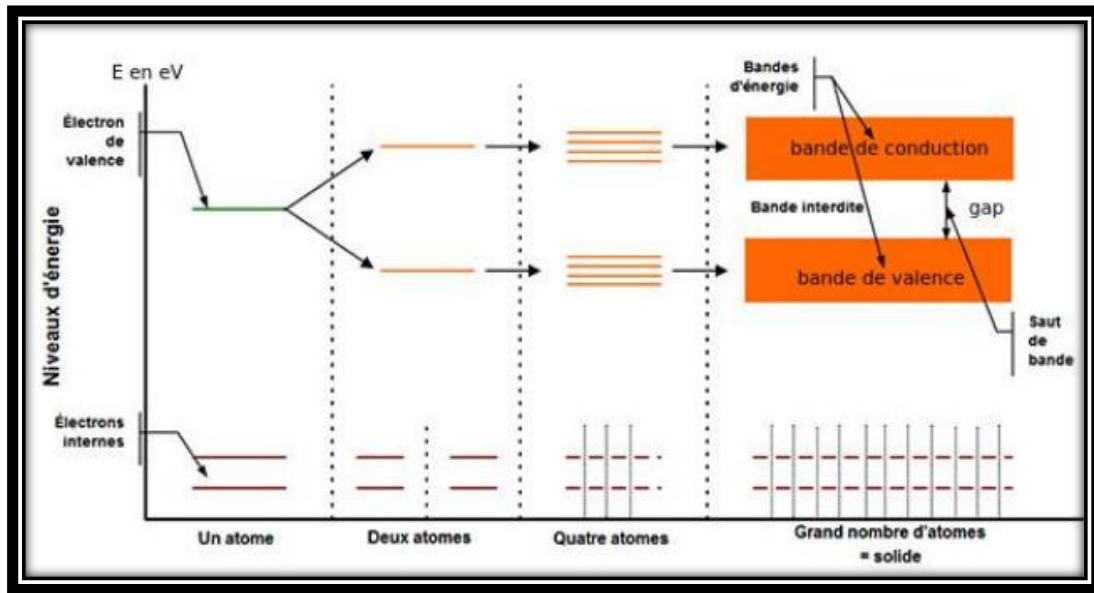


Fig. I. 2. Formation des bandes d'énergie dans un solide.

La théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide. Généralement, 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 bandes d'énergie ou de structure de bandes. Selon la façon dont ces bandes sont réparties, on peut expliquer les différences de comportement électrique entre un isolant, un semi-conducteur et un conducteur.

Selon la valeur de la bande interdite et le remplissage des bandes d'énergie, à $T = 0$ K, on distingue trois type de matériaux. Premier cas, la bande de conduction est vide et le gap est grand (de l'ordre de 10 eV par exemple). Le solide ne contient alors aucun électron capable de participer à la conduction. Le solide est *isolant*. Deuxième cas, la bande de conduction est vide mais le gap est plus faible (de l'ordre de 1 à 2 eV). Le solide est donc isolant à température nulle, mais une élévation de température permet de faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. La conductivité augmente avec la température : c'est la caractéristique d'un semi-conducteur. Troisième cas, la bande de conduction est partiellement occupée, même à une température de zéro kelvin, alors un faible champ électrique peut faire passer un électron aux niveaux d'énergies supérieurs, sans dépenser beaucoup d'énergies, le solide est alors conducteur. Sur la [figure I.3](#) sont présentées les bandes d'énergie des trois types de matériaux.

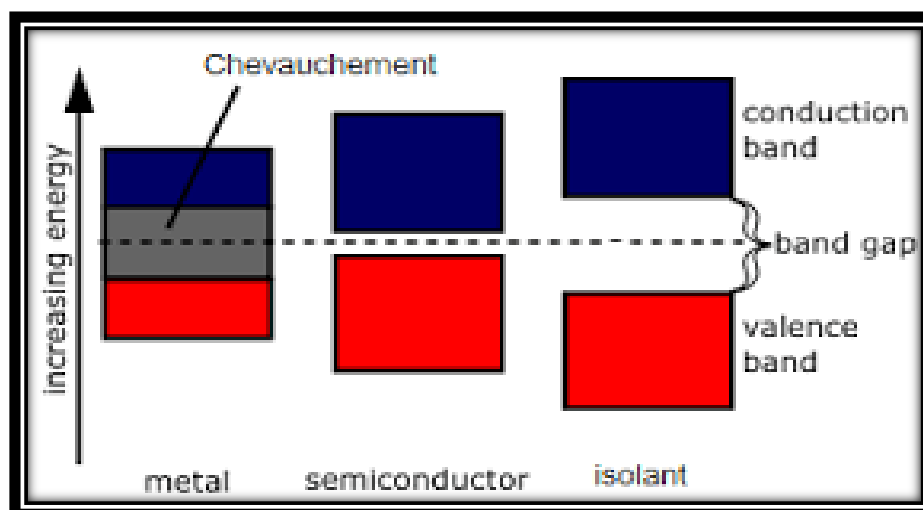


Fig.I.3. Les bandes d'énergie pour un métal, un semi-conducteur et isolant.

I.2.2 Théorie de champ cristallin

Le modèle du champ cristallin est fondé sur une interaction purement électrostatique entre le métal central et les ligands (plus proches voisins), c'est à dire une interaction ionique (atome central \equiv charge positive ; ligand avec doublet libre \equiv charge négative).

Le champ cristallin est un champ électrique provenant des atomes voisins dans le cristal. Dans la théorie du champ cristallin, les orbitales voisines sont modélisées comme des charges ponctuelles négatives. Il a été montré que le champ cristallin détruit la symétrie sphérique des ions de la série des métaux de transition. Cette levée de dégénérescence des orbitales d dépend de la forme et de la symétrie du complexe où se trouve l'ion [14].

En particulier, en présence de la symétrie tétraédrique les états d se divisent en deux sous-espaces irréductibles : le sous-espace t_{2g} triplement dégénéré, composé des états d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} , et le sous-espace e_g doublement dégénéré, qui inclut les états $d_{x^2-y^2}$ et d_z^2 comme illustré dans la **figure.I.7**. Seulement les états de sous-espace peuvent hybrider avec les états p des proches voisins de l'atome sp , formant ainsi les hybrides liantes et anti-liantes ; les états e_g , au contraire demeurent plutôt non liants. La situation est montrée schématiquement dans la **figure.I.7** pour les deux spins. Les états d majoritaire (spin-haut) sont plus bas énergétiquement que les états (spin-bas). Ceci est dû à l'échange de division (exchange splitting) [15].

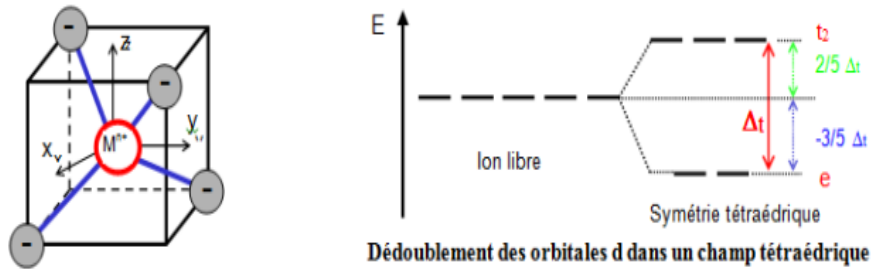


Fig.I.4. Dédoulement des états d dans un environnement tétraédrique.

I.3 Les différentes classes des matériaux magnétiques

Selon leur nature, les matériaux peuvent présenter des comportements magnétiques très différents :

✓ *Matériaux diamagnétisme*

Dans un matériau diamagnétique, tous les électrons sont appariés et le moment magnétique total est nul. Le champ magnétique appliqué cause une déformation des orbitales de manière que la circulation des électrons crée un champ magnétique qui s'oppose au champ extérieur, ce qui diminue le champ magnétique à l'intérieur du matériau. La susceptibilité d'un matériau diamagnétique est petite $\chi < 0$.

✓ *Matériaux paramagnétiques*

Le magnétisme des substances paramagnétiques provient des moments magnétiques permanents portés par tout ou partie des atomes. Ces moments n'interagissent pratiquement pas entre eux et peuvent s'orienter librement dans n'importe quelle direction, on parle alors de paramagnétisme des atomes libres (**figure I.5**). Le paramagnétisme est caractérisé par une très faible aimantation, induite par le champ, est dans le même sens du champ. L'aimantation est d'autant plus faible que la température est élevée, c'est-à-dire que l'agitation thermique est importante. Une susceptibilité positive et faible (habituellement entre 10^{-3} à 10^{-5}).

✓ **Matériaux ferromagnétiques :**

Le ferromagnétisme désigne la capacité de certains corps de s'aimanter sous l'effet d'un champ magnétique extérieur et de garder une partie de cette aimantation. Ils se distinguent des paramagnétiques qui ne conservent pas leur aimantation à champ nul. Seuls quelques substances se trouvent être ferromagnétiques. Les plus communes sont le fer, le nickel, le cobalt et la plupart de leurs alliages, certaines terres rares, et quelques minéraux naturels.

✓ **Antiferromagnétisme**

L'antiferromagnétisme est un magnétisme faible similaire au paramagnétisme dans le sens que sa susceptibilité est faible et positive, d'un arrangement antiparallèle des moments magnétiques présents dans la substance qui se divisent en deux sous-réseaux d'aimantations égales et opposées.

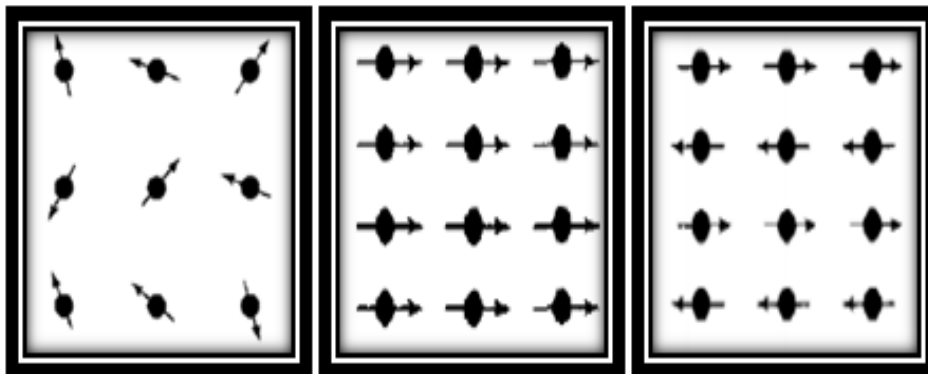


Fig .I.5. Le Réseau de moments magnétiques pour un matériau (à gauche) paramagnétisme, (au milieu) Ferromagnétisme et (à droite) antiferromagnétisme.

I.4 Matériaux demi-métalliques

✓ Définition et historique

La première apparition du terme « demi-métal » date du début des années 1980 (de Groot et al. 1983) [10]. Le concept matériaux ferromagnétiques demi-métalliques (en anglais, Half-Metals HM) a été introduit sur la base des calculs de la structure de bande des composés dits Half-Heusler NiMnSb et PtMnSb. En raison du couplage ferromagnétique, les matériaux demi-métalliques sont des substances qui présentent un comportement métallique dans la bande de spin majoritaire (spin-up) et un comportement semi-conducteur ou isolant dans la bande de spin minoritaire (spin-down) (voir Fig. I.5). Ainsi, la polarisation de spin au niveau de Fermi est de 100%, ce qui maximise l'efficacité des dispositifs magnéto-électronique [11].

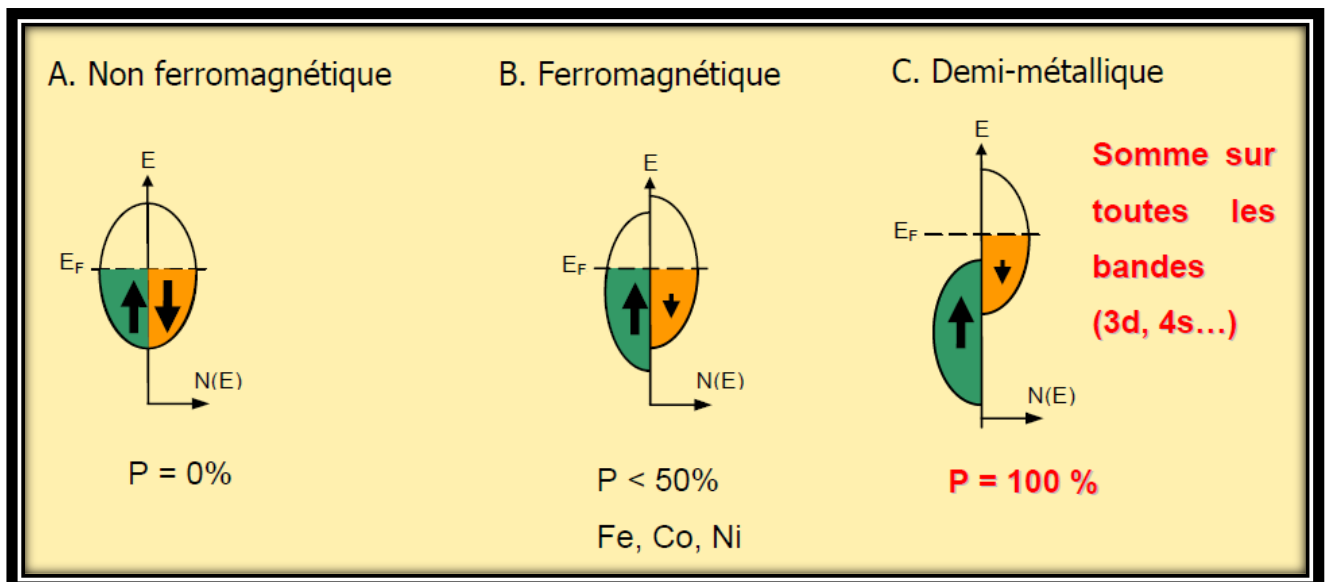


Fig. I.6. Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C) [12].

Bien que tous les demi-métaux sont des matériaux ferromagnétiques (ou ferrimagnétique), la plupart des ferromagnétiques ne sont pas des demi-métaux. Les demi-métaux sont des composés de plus d'un élément et la plupart des exemples connus de ces matériaux sont essentiellement les alliages Heusler et demi-Heusler, structures zinc-blende et des oxydes [11].

✓ *Quelques exemples de demi-métaux*

Les demi-métaux dont la température de Curie est supérieure à la température ambiante sont plus intéressants pour les applications. En effet, la perte de l'ordre ferromagnétique s'accompagne d'une décroissance de la polarisation. Certains demi-métaux, comme la magnétite, offrent des températures de Curie très élevées, mais posent des problèmes d'élaboration sous forme de couches minces, par exemple à cause de phases parasites [12].

Le **Tableau I.1** présente des exemples des demi-métaux avec leur polarisation, température critique et aimantation. La polarisation en spin est proche de 100 % à basse température et l'on espère obtenir une forte polarisation en spin à température ambiante lorsque la température de Curie est très élevée. Certains demi-métaux ont la particularité d'avoir une aimantation égale à un nombre entier de magnétons de Bohr.

Tableau I.1 : *Quelques exemples de demi-métaux avec leur structure, leur polarisation en spin mesurée, leur aimantation à saturation et leur température de Curie [12].*

Structure	Matériau	P à 5K	Ms (μ_B /u.f)	Tc(K)
Rutile AO ₂	CrO ₂	96%	2	390
Spinelles AB ₂ O ₄	Fe ₃ O ₄	*	4	840
Heuslers A ₂ MnB	Co ₂ MnSb	89%	5	985
Demi-Heuslers AMnB	NiMnSb	*	4	730
Manganite ABMnO ₃	La1-XSrXMnO3	95%	*	340

* : résultats non concluants

✓ *Application pour les demi-métaux*

La spintronique, où à la fois le « spin » et la charge des électrons sont utilisés pour le stockage et le traitement des données est prévue comme une technologie de nouvelle génération, après celle des semi-conducteurs. L'utilisation du spin permettrait une révolution dans les nouvelles conceptions de puces qui sont rapides, d'une grande efficacité énergétique et permettent d'intégrer pleinement le stockage des données avec la logique [11].

Depuis leur découverte, les demi-métaux, qui sont des matériaux idéals pour ce type d'application, ont donné une forte impulsion à la recherche dans ce domaine [13]. Les

appareils GMR (magnétorésistance géante, en anglais, *Giant Magnetoresistance*) et TMR (magnétorésistance à effet tunnel, en anglais, Tunnel Magnetoresistance) sont produits sous forme de films ultra-minces composés d'une alternance de couches paramagnétiques ou isolantes avec des couches d'électrodes ferromagnétiques, appelée habituellement des multicouches (voir [Fig.I.6](#)). Il est connu que l'amélioration de la valeur de GMR est liée à l'utilisation des matériaux avec des spins fortement polarisés. De ce fait, trouver des matériaux ferromagnétiques avec une polarisation de spin élevée à température ambiante est plus important dans le domaine de la spintronique. Les matériaux demi-métalliques sont 100% spin-polarisés au niveau de Fermi ce qui maximise la capacité des dispositifs spintronique. Plusieurs dispositifs à base de demi-métaux ont été réalisés depuis une dizaine d'années. Les premières jonctions tunnel magnétiques à base de manganite demi-métallique ont été réalisées par Lu, Li et al. (Lu, Li et al. 1996) en utilisant des manganites ferromagnétiques [\[15\]](#).

Les dispositifs magnétorésistifs présentent un très grand intérêt pour le développement des applications important. La découverte de la magnétorésistance géante dans des multicouches métalliques. Une des directions de recherche est liée au stockage de l'information. Les têtes de lecture à magnétorésistance géante ont permis d'augmenter fortement la capacité des disques durs, jusqu'à des densités de plus de 20 GB par pouce carré pour des disques durs (~200 GB) disponibles sur le marché actuellement. Les recherches dans ce secteur s'orientent vers des têtes de lecture GMR équipées de jonctions tunnel (TJ-GMR head) et vers l'écriture perpendiculaire à la surface du disque. Les prévisions montrent que ces améliorations permettront de pousser les limites au-delà de 1 tera-octet de capacité totale de stockage pour un disque dur commercial. Une autre direction, encore plus spectaculaire est la réalisation des mémoires RAM magnéto résistives contenant deux couches demi-métalliques séparées par une barrière tunnel isolante (voir [Fig.I.7](#)). L'avantage net par rapport aux mémoires SRAM et DRAM "classiques" est la non-volatilité de ces nouvelles mémoires (les informations restent stockées en mémoire sans aucune alimentation électrique) ce qui se traduit par une très faible consommation d'énergie.

Des études ont permis de montrer qu'il est possible de réaliser des couches minces avec des matériaux polarisés en spin proche de 100 %. Cependant, la magnétorésistance tunnel devient presque nulle à température ambiante, ce qui pose un problème pour les applications. La magnétorésistance tunnel décroît bien plus vite que l'aimantation de la couche. Il est donc nécessaire de choisir des demi-métaux avec une température de Curie bien supérieure à la température ambiante, comme c'est le cas du $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ou du Fe_3O_4 . Mais l'on voit que

même avec de tels matériaux, il est difficile d'obtenir de la magnétorésistance tunnel à température ambiante, sans doute parce que la croissance de ces matériaux n'est pas bien contrôlée et que les propriétés des dépôts sont bien éloignées de celles du matériau massif [12]. Donc, la recherche des matériaux demi-métalliques avec de polarisation proche de 100 et une température de Curie proche de l'ambiante reste un challenge.

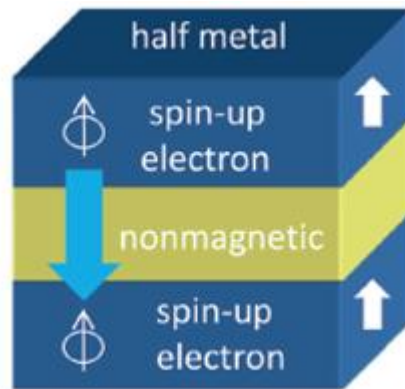


Fig. I. 7. Dispositif multicouche à base de matériaux demi-métallique [11].

Références

- [1] Klepp, K., P. Böttcher, and W. Bronger, *Preparation and crystal structure of Na₂Mn₂S₃*. Journal of Solid State Chemistry, 1983. **47**(3): p. 301-306.
- [2] Bronger, W. and H. Balk-Hardtdegen, *Darstellung, Struktur und magnetisches Verhalten von Alkali-metallmanganchalkogeniden A₆MnX₄ mit A Na oder K und X S, Se oder Te*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1989. **574**(1): p. 89-98.
- [3] Bronger, W. and B. Bonsmann, *Ternäre Thalliumplatin- und Thalliumpalladiumchalkogenide Tl₂M₄X₆. Synthesen, Kristallstruktur und Bindungsverhältnisse*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1995. **621**(12): p. 2083-2088.
- [4] Wu, E.J. and J.A. Ibers, *Cs₂Mn₃Te₄*. Acta Crystallographica Section C, 1997. **53**(8): p. 993-994.
- [5] Kim, J. and T. Hughbanks, *Synthesis and Structures of New Layered Ternary Manganese Selenides: AMnSe₂ (A=Li, Na, K, Rb, Cs) and Na₂Mn₂Se₃*. Journal of Solid State Chemistry, 1999. **146**(1): p. 217-225.
- [6] Kim, J., C. Wang, and T. Hughbanks, *Synthesis and Structures of New Layered Ternary Manganese Tellurides: AMnTe₂ (A= K, Rb, Cs), Na₃Mn₄Te₆, and NaMn_{1.56}Te₂*. Inorganic Chemistry, 1999. **38**(2): p. 235-242.

- [7] Kim, J., C. Wang, and T. Hughbanks, *Synthesis and Structures of New Layered Ternary Manganese Tellurides: AMnTe₂ (A= Li, Na)*. Inorganic Chemistry, 1998. **37**(7): p. 1428-1429.
- [8] Benmakhlouf, A., A. Bentabet ., A. Bouhemadou, S. Maabed , A. Benghia , R. Khenata., *Structural, half-metallic magnetism and elastic properties of the KMnQ₂ (Q= O, S, Se, Te) chalcogenides from first-principles calculations*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016. **408**: p. 199-205.
- [9] Benmakhlouf, A., et al., *Prediction of half-metallic properties for the AMnSe₂ (A=Rb, Cs) compounds from first-principle calculations*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016. **399**: p. 179-184.
- [10] De Groot, R.A., et al., *New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets*. Physical Review Letters, 1983. **50**(25): p. 2024-2027.
- [11] Benmakhlouf, A., *Simulation des propriétés optiques, électroniques, magnétiques et structurales des matériaux semi-conducteurs et/ou métalliques.*, in *Departement de Sciences exactes*2017, Bejaia.
- [12] Fix, T., *Couches minces de Sr₂FeMoO₆ élaborées par ablation laser pour des jonctions tunnel magnétiques*, 2006, Strasbourg 1.
- [13] *Soluble polysulphide sorption using carbon nanotube forest for Enhancing cycle performance in a lithium sulphur battery*. Nano Energy, 2014.
- [14] Blundell., S.J., *Magnetism in condensed matter, oxford master series in condensed matter physics*. 2001.
- [15] KAHAL LARBI, Thèse de Doctorat, Etude des Propriétés Electroniques des Matériaux Ferromagnétiques, Université des Sciences et de la Technologie- MOUHAMED BOUDIAF- d'Oran.

CHAPITRE II :

THEORIE DU CALCUL AB-INITIO

II.1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (*density functional theory*) est une méthode de calcul quantique qui permet d'étudier les structures électroniques. De nos jours, la DFT est l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs "ab initio" de la structure des atomes, des molécules, des cristaux et des surfaces [1], en raison de son application possible à des systèmes quantiques de tailles très variées allant de quelques atomes à plusieurs centaines.

Dans sa formulation originale, la théorie de la fonctionnelle de la densité fournit les propriétés de l'état fondamental d'un système, et la densité d'électrons joue un rôle essentiel. Le principe de cette méthode consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les problèmes de spin).

Le développement récent des fonctionnelles d'échange et de corrélation d'une part et les progrès considérables des outils et méthodes informatiques d'autre part, ont rendu la théorie de la fonctionnelle de la densité et les méthodes qui en découlent incontournables pour l'étude des propriétés des matériaux.

II.2. Chronologie de la théorie DFT

En 1927, *L. H. Thomas* et *E. Fermi* furent les premiers à avoir exprimé l'énergie d'un système électronique en fonction de la densité. Leurs idées se sont inspirées du modèle du gaz d'électrons libres (non interagissant). Malgré ce progrès, la théorie de la fonctionnelle de la densité reste inconnue jusqu'au milieu des années soixante. En 1964 *Hohenberg-Kohn* [2] puis en 1965 *Kohn-Sham* [3] ont introduit dans deux articles fondateurs les fondements de la DFT. Avec l'apparition des fonctionnels hybrides dans les années 1990, l'application généralisée de la DFT en chimie et en science des matériaux est devenue une réalité et la demande sur cette théorie a augmenté de manière impressionnante.

La Figure.II.1 montre l'indicateur de l'utilisation croissante de la « DFT » et le nombre de publications, respectivement, où l'expression 'density/functional/theory' apparaît dans le titre ou le résumé.

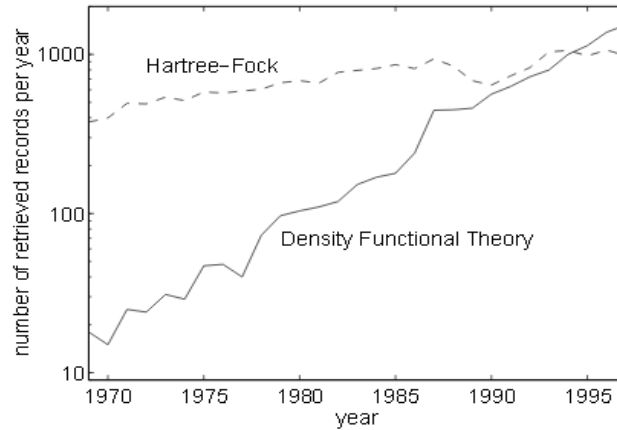


Fig. II.1 Un indicateur de l'utilisation croissante de la « DFT » est le nombre d'enregistrements récupérés à partir des bases de données par INSPEC la recherche pour les mots clés "densité", "fonctionnel" et "theory ". Ceci est comparé ici avec une recherche similaire pour mot-clé Hartree et Fock[1]

II.3. Structure électronique et équation de Schrödinger d'un solide

Un solide quelconque peut être considéré comme une collection d'un grand nombre M de noyaux atomiques et N électrons de masse m_e . Chaque électron a son propre orbital ou fonction d'onde. Généralement, les orbitales de différents électrons dans les molécules se chevauchent fortement. En outre, la plupart des orbitales de valence sont largement répartis sur l'espace, encapsuler de nombreux noyaux moléculaires. Les noyaux d'autre part, sont massifs, de sorte que leurs fonctions d'onde sont fortement localisées et à peine se chevauchent une fois de plus, ils se comportent comme des particules beaucoup plus classiques, cependant, les électrons ont un extrême caractère quantique [4]. Les électrons interagissent les uns avec les autres par la force de répulsion de Coulomb et avec les noyaux fixes par la force d'attraction de Coulomb. La description de la structure électronique d'un solide est donc un problème de la mécanique quantique.

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à M noyaux et N électrons de spin σ_i est l'équation établie donnée par Erwin Schrödinger en 1925 , et qui s'écrit :

$$H\psi(r, R, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(r, R, t) \quad (\text{II.1})$$

Dans cette équation,

H représente l'opérateur Hamiltonien du système et $\psi(r, R, t)$ sa fonction d'onde.

$R = (R_I; I = 1, \dots, M)$ et $r = (r_i, \sigma_i; i = 1, \dots, N)$ sont les coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement. Pour un système non relativiste, indépendant du temps, on peut ramener l'équation de Schrödinger à un problème aux valeurs propres :

$$H\psi(r, R) = E \psi(r, R) \quad (\text{II.2})$$

Où E représente l'énergie totale du système.

$$H = T_e + T_n + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{II.3})$$

Tel que :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 ; \quad T_n = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2$$

$$V_{n-e} = -\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{r'_{iI}} , \quad V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} , \quad V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{R_{IJ}} \quad (\text{II.4})$$

Où : ∇_i^2 est le laplacien : $\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

$r'_{iI} = |\vec{r}_i - \vec{R}_I|$; $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ et $R_{IJ} = |\vec{R}_I - \vec{R}_J|$ où \vec{r} et \vec{R} désignent les positions des électrons et des noyaux respectivement.

Vu le nombre élevé de degrés de liberté ($3M+3N$) et d'interactions mises en jeu dans ce type de problèmes, la solution de l'équation de Schrödinger reste difficile à résoudre. L'une des solutions proposée pour résoudre cette équation est le recours à des approximations appropriées et simplificatrices.

II.4. Approximations pour l'équation de Schrödinger

La solution complète des équations d'un solide (II.2), connu sous le nom de "problème à N corps", est une tâche difficile de toute évidence inaccessible compte tenu de la mémoire limitée des outils informatiques : un solide contient un nombre de noyaux de l'ordre de 10^{23}

avec un nombre correspondant d'électrons dans un cm^3 . A cause des interactions coulombiennes, le hamiltonien n'est pas séparable et il faut donc résoudre une équation à plusieurs fois 10^{23} variables, ce qui est strictement impossible. Cependant, il est possible de reformuler le problème (II.2) en employant des approximations basées sur des considérations physiques.

✓ *Approximation de Born-Oppenheimer*

Dans un solide, les noyaux sont en général 10^4 à 10^5 fois plus lourds que les électrons. De ce fait, la dynamique des noyaux est très lente comparée à celle des électrons, et donc à l'échelle de temps du mouvement des électrons, les noyaux paraissent fixes et leur énergie cinétique est dans un premier temps négligeable. Avec cette approximation, dite adiabatique ou de **Born-Oppenheimer** [5], on peut considérer que les électrons dans un solide se déplacent dans un champ de noyaux fixes et le terme énergie cinétique des noyaux peut être négligé ($T_n = 0$). En conséquence, l'équation (II.3) se réécrit sous la forme plus réduite :

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{r_{il}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{II.5})$$

Avec cet hamiltonien l'équation à résoudre s'écrit :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.6})$$

Des approximations supplémentaires sont requises pour réaliser de façon effective la résolution de l'équation de **Schrödinger** pour les matériaux réels. Les deux premières tentatives ont été faites par **Douglas Hartree** [6] et **Vladimir Fock** [7] par la suite.

✓ *Approximation de Hartree et correction de Hartree-Fock*

Dans un premier temps, en 1927, **Hartree** proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'ondes et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Selon **Hartree**, les variables électroniques peuvent être séparées en effectuant une autre approximation, dite de champ moyen, qui consiste à traiter l'interaction électron-électron de façon moyenne. Dans l'approximation de **Born Oppenheimer**, on découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, Hartree exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions spin-orbitales mono-électroniques appelée produit de **Hartree** qui s'écrit :

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_i^N \psi_i(r_i) \quad (\text{II.8})$$

L'Hamiltonien (II.5) devient séparable et s'écrit comme une somme de termes identiques d'Hamiltonien monoélectroniques H_i et qui contient les coordonnées et l'énergie d'un électron :

$$H_e = \sum H_i \quad (\text{II.9})$$

Les équations de Schrödinger monoélectroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent :

$$H_i \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II.10})$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff} \quad (\text{II.11})$$

Le terme V_{eff} correspond à l'énergie potentielle que subit l'électron.

II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est la méthode de calcul de la structure électronique dans laquelle la densité électronique $\rho(\vec{r})$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps comme c'est le cas pour la méthode de Hartree-Fock. Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction sont considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$ [4]. La densité $\rho(\vec{r})$ est définie comme l'intégral sur les coordonnées de spin $\vec{\sigma}$ de tous les électrons et sur l'ensemble des variables d'espaces \vec{r} :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N} \int |\psi(\vec{r}, \vec{\sigma}_1 \dots \vec{\sigma}_N)|^2 d\vec{\sigma}_1 \dots d\vec{\sigma}_N \quad (\text{II.15})$$

$\rho(\vec{r})$ est une fonction positive de seulement trois variables d'espace qui disparaît à l'infini et qui s'intègre au nombre total d'électrons :

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (\text{II.16})$$

La DFT est développée par **Hohenberg-Kohn** [2] sur l'idée de décrire le potentiel externe des noyaux V_{ext} (et à travers lui l'énergie totale du système) comme une fonctionnelle unique de la densité de charge ρ , et est déterminée à partir des équations de **Kohn-Sham** [3] propres à chacun des électrons du système.

II.5.1 Le théorème de densité de Hohenberg et Kohn

En 1964, *Hohenberg* et *Kohn* [2] publièrent un article qui donne pour la première fois les fondements de la DFT et qui s'applique à tout système de particules interagissant mutuellement qui évoluent dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ décrit par l'hamiltonien :

$$H = T_e + V_{ext} + V_{e-e} \quad (\text{II.17.a})$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i v_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{II.17.b})$$

La forme de l'hamiltonien (II.17) est particulièrement justifiée pour la description des systèmes électroniques dans un solide, où le premier et le dernier terme représentent l'énergie cinétique des électrons T_e et l'interaction électron-électron V_{e-e} , respectivement, et le terme du potentiel V_{ext} contient l'interaction attractive des électrons avec le fond nucléaire.

Le théorème de *Hohenberg* et *Kohn* affirme qu'il y a bijection entre la densité de charge ρ d'un système polyélectronique à l'état fondamental et le potentiel V_{ext} , ce que l'on note $\rho \leftrightarrow V_{ext}$. L'énoncé de *Hohenberg* et *Kohn* (HK) se repose sur deux théorèmes :

Le premier théorème : montre que la fonction d'onde de l'état fondamental non-dégénéré d'un système de N fermion peut s'écrire sous la forme d'une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Dans la base des fonctions d'ondes $\psi(\vec{r})$, la densité de charge $\rho(\vec{r})$ est développée sous la forme :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N} \int |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (\text{II.18})$$

Par conséquent, un système à l'état fondamental, avec toutes ses propriétés observables, est entièrement déterminé par la donnée de sa densité électronique totale $\rho(\vec{r})$ en tout point. Autrement dit, on peut décrire la valeur de toute observable \hat{X} comme une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte propre à cet état fondamental. L'énergie E en particulier, est donc une fonctionnelle de la densité :

$$E = E[\rho] = \langle \psi[\rho] | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} | \psi[\rho] \rangle + \langle \psi[\rho] | \hat{V}_{ext} | \psi[\rho] \rangle \quad (\text{II.19})$$

Le deuxième théorème : montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand la densité d'électrons $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental ψ_0 .

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.20})$$

Cependant, bien que le théorème de (HK) confirme l'existence d'une densité relative au fonctionnelle de l'énergie d'un système, il ne nous dit pas la forme de cette fonctionnelle.

II.5.2 Kohn-Sham théorème

Kohn et **Sham** (KS) [3] ont proposé de remplacer le système réel par un système auxiliaire d'électrons sans interaction mutuelle et qui donne la même densité électronique de l'état fondamental que le vrai système où le potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ est remplacé par un potentiel effectif $V_{eff}(r)$ (voir **Fig.II.3**). L'intérêt de ce choix vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Le seul terme indéterminé est le plus petit de l'énergie totale c'est le terme d'échange-corrélation.

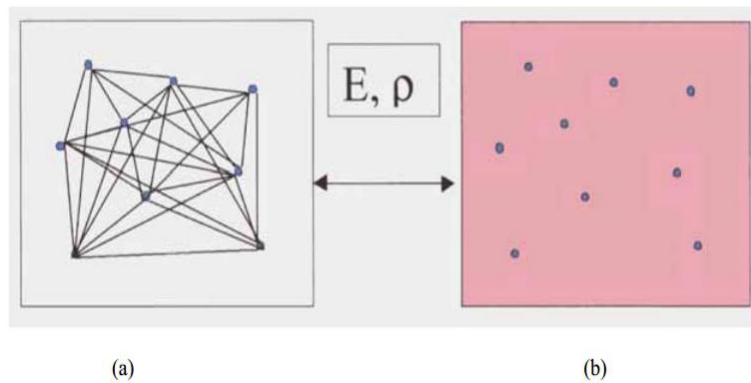


Fig.II.2 (a) : système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ; (b) système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel

La proposition de KS implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant, en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$. Pour en faire, L'énergie cinétique T_e et l'énergie potentielle V_{e-e} des N électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommé classique et non classique :

$$T_e[\rho] = T_s[\rho] + (T_e[\rho] - T_s[\rho]) \quad (\text{II.21})$$

$T_s[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système. Quant à l'expression du potentiel $V_{e-e}[\rho]$:

$$V_{e-e}[\rho] = E_H[\rho] + (V_{e-e}[\rho] - E_H[\rho]) \quad (\text{II.22})$$

$E_H[\rho]$ est l'énergie coulombienne d'interaction électron-électron (apparaissant également en mécanique classique et décrite par l'énergie de Hartree)

Finalement, l'énergie $E[\rho]$ s'écrit comme la somme de quatre termes :

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int V_{ext}(r) d^3r \quad (\text{II.23})$$

Maintenant, comme pour obtenir l'équation de Schrödinger stationnaire, nous devons minimiser l'énergie totale E_{KS} par l'application du principe variationnel au fonctionnelle d'énergie (2.23) on aboutit à la forme de **Kohn-Sham** pour les équations de **Schrödinger** :

$$H_{KS}\psi_i(r) = \epsilon_i\psi_i(r) \quad (\text{II.24})$$

Dans cette équation ϵ_i représente les valeurs propres de l'énergie et H_{KS} est l'hamiltonien effectif de Kohn-Sham donnée par :

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(r) \quad (\text{II.25})$$

Le potentiel effectif $V_{eff}(r)$ contient le potentiel externe V_{ext} , la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction V_H et le potentiel d'échange-corrélation V_{XC} :

$$V_{eff}(r) = V_H + V_{XC} + V_{ext} \quad (\text{II.26})$$

Pour résoudre les équations de KS et obtenir l'énergie totale, il est nécessaire d'introduire une expression pour le terme E_{XC} que l'on ne connaît pas dans le cas général.

II.5.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation

La principale difficulté de la DFT consiste à trouver une expression satisfaisante pour l'énergie d'échange et de corrélation, la complexité absolue de ce terme rend la résolution des équations de **Kohn-Sham** difficile, cependant cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations.

Pour trouver une expression du terme E_{XC} , diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été mises en points par les chercheurs : Approximation de la densité locale (LDA), approximation du gradient généralisé (GGA) et (Meta-GGA) et les fonctionnelles hybrides. La hiérarchie récente des principales classes de fonctionnelles utilisées fréquemment est présentée dans le **Tableau. II.1**.

Tableau. II.1 : Hiérarchie des principales familles de fonctionnelles d'échange-corrélation.

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

II.5.4 Les fonctionnelles (Approximation du gradient généralisé) GGA

Dans cette approche, des améliorations introduites sur la LDA considèrent le gaz d'électrons sous sa forme réelle, *i.e.* non uniforme et non local. L'énergie d'échange-corrélation tient en compte des variations locales de la densité $\rho(r)$, à travers son gradient $\vec{\nabla}\rho(r)$. Ce type de fonctionnelle est donnée par l'équation :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r), |\vec{\nabla}\rho(r)|] d^3r \quad (\text{II.27})$$

Ou encore, en introduisant l'effet de spin :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \vec{\nabla}\rho_{\uparrow}, \vec{\nabla}\rho_{\downarrow}) d^3r \quad (\text{II.28})$$

Dans l'équation précédente, $\varepsilon_{XC}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électron en interaction mutuelle de densité non uniforme. En pratique, les fonctionnelles GGA traitent séparément la partie échange et la partie corrélation. Leur formulation est basée uniquement sur des principes mathématiques.

De nos jours, ils existent plusieurs fonctionnelles GGA, les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang (PW91) , Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE) , ainsi que la version révisée de (PBE) proposée par Hammer, Hansen et Norskov (RPBE) et la fonctionnelle PBEsol, une version révisée du Perdew-Burke-Ernzerhof GGA qui améliore les propriétés d'équilibre des solides fortement dense [4] . Dans ce travail, on a systématiquement choisi de travailler avec la GGA-PBE.

II.5.5 Approximation DFT+U

Les fonctionnelles LDA et GGA fonctionnent bien pour un grand nombre de composés. Mais, pour certains cristaux, les interactions entre les électrons sont si importantes qu'ils ne peuvent pas être représentés par ces fonctionnelles seules. En général, ces matériaux fortement corrélés contiennent des métaux de terres rares ou des métaux de transition possédants des niveaux d ou f partiellement remplis (couches ouvertes) et ainsi des électrons localisés. Dans certains solides de ce type, expérimentalement connus comme isolants et où les électrons en question sont très localisés sur l'ion, il a été observé que les approximations LDA ou GGA conduisent au contraire à l'obtention d'une structure électronique typique d'un métal, c'est-à-dire où les électrons en question sont délocalisés et susceptibles de sauter librement d'un ion à l'autre (phénomène responsable de la conduction électrique dans les métaux). Une façon de corriger ce problème et donner une meilleure description des corrélations électroniques est d'ajouter une énergie de répulsion coulombienne U (telle que définie par HUBBARD [8]).

II.6. Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de **Kohn-Sham** (II.24) plusieurs méthodes sont proposées. Le choix d'une implémentation consiste à définir le traitement du potentiel d'interaction électron-noyaux (V_{ext}), le potentiel d'échange- corrélation (E_{xc}) et le choix de la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'ondes.

II.6.1 Théorème de Bloch et la base des ondes planes

Un cristal est un arrangement d'atomes ou de molécules invariant par des opérations de translation. On basant sur ces propriétés, Felix Bloch démontra que toute fonction propre $\psi(\vec{r})$ peut être mise sous la forme d'une onde plane $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ ayant la symétrie de périodicité du réseau:

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = V^{1/2} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (\text{II.29})$$

Où \vec{k} est vecteur d'onde de la première zone de Brillouin du réseau réciproque du cristal et \vec{G} et V désignent le vecteur du réseau réciproque et le volume de la cellule de simulation, respectivement. Ainsi, la base d'ondes planes est complètement indépendante des positions atomiques, et elle est particulièrement bien adoptée pour les systèmes périodiques.

Pour décrire une fonction d'onde mono-particule, la base d'ondes planes utilisée devrait être infinie. Le nombre d'ondes planes peut en principe être obtenu à partir du nombre de vecteurs \vec{K} et \vec{G} . Les coefficients de Fourier $C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}}$ diminuent avec l'augmentation de $|\vec{k} + \vec{G}|$. D'un point de vue physique, les $C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}}$ prennent des valeurs négligeables pour des $|\vec{G}| \rightarrow \infty$, de sorte que l'expansion peut être tronquée à un nombre fini de termes, c.-à-d., limité à toutes les ondes considéré possédant une énergie cinétique inférieure à une certaine énergie de coupure (cutoff) qui est l'énergie associée au vecteur de coupure \vec{G}_{cut} au-delà duquel les $C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}}$ sont considérés nulles [9] :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |K + G|^2 \leq E_{cut} \quad (II.30)$$

II.6.2 Intégration et échantillonnage de la zone de Brillouin

En DFT, toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système, que ce soient les états de Kohn-Sham ou les propriétés intégrés comme l'énergie totale par exemple, sont conditionnés par le calcul de la densité électronique $\rho(r)$. Dans la base continue des ondes planes à température nulle, la densité $\rho(r)$ s'écrit :

$$\rho(r) = \frac{1}{V} \sum_i \int_{ZB} dk \rho_{k,i}(r) \quad (II.31)$$

Avec
$$\rho_{k,i}(r) = |\phi_{k,i}(r)|^2 \quad (II.32)$$

Pour effectuer un calcul numérique, on peut remplacer l'intégrale sur la zone de Brillouin (ZB) par une somme discrète de N_k points tels que :

$$\frac{1}{V} \int_{ZB} dk \rightarrow \frac{1}{N_k} \sum_k \quad (II.33)$$

Grace au théorème de Bloch et en prenant en compte les symétries du système cristallin, on peut réduire le nombre de points k en se limitant à la première Zone de Brillouin Irréductible (ZBI). Ainsi, en introduisant les poids ω_k de chaque point k , on obtient :

$$\rho(r) = \frac{1}{N_k} \sum_k n_{k,i}(r) = \frac{1}{N_{ireed}} \sum_k \omega_k \rho_{k,i}(r) \quad (\text{II.34})$$

Un autre moyen particulièrement efficace pour réduire le coût numérique du calcul de la densité consiste à utiliser une grille de points de l'espace réciproque judicieusement choisie. La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [10].

Pratiquement, pour une intégration précise, il faut échantillonner la ZB le plus finement possible. Ceci nécessite un ensemble discret de vecteur \mathbf{k} pertinent (maillage très dense), ce qui allonge énormément le temps de calcul. Dans le cas des isolants ou des semiconducteur, on obtient de bons résultats de l'énergie totale avec un petit nombre de points- \mathbf{k} , par contre, le cas d'un métal nécessite un nombre très important pour décrire avec précision la surface de Fermi.

II.6.3 La méthode des pseudopotentiels

Un autre choix indispensable dans la résolution des équations de Kohn-Sham concerne la méthode qui doit être utilisée pour traiter l'interaction électrons-noyaux. Pour On faire, deux méthodes sont développées : Les méthodes tous électrons (*Full potentiel + Muffin-Tin*) qui traitent explicitement tous les électrons dans le système, et les méthodes des pseudopotentiels, qui ne traite explicitement que les électrons de valence.

La méthode du pseudo-potentiel est une approximation qui permet de remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons de cœur, fortement liés, par un potentiel effectif interagissant seulement avec les électrons de valence.

II.6.4 Démarche de résolution numérique des équations de KS

Les équations de base de la DFT, appelées équations de Kohn et Sham [3] sont parfaitement équivalents à l'équation de Schrödinger stationnaire (II.2), mais cette reformulation présente de nombreux avantages. Tout d'abord, elle est soluble car nous sommes passés d'une équation à N

corps à N équations à 1 corps. Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations :

- La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$\rho(r) \rightarrow V_{eff}[\rho(r)] = V_H[\rho(r)] + V_{XC}[\rho(r)] + V_{ext}(r) \quad (\text{II.56})$$

- La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger monoélectroniques dans le but d'obtenir les ψ_i :

$$V_{eff}[\rho(r)] \rightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right]\psi_i(r) = \epsilon_i\psi_i(r) \quad (\text{II.57})$$

- La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde monoélectroniques :

$$\psi_i(r) \rightarrow \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II.58})$$

Du fait de leur interdépendance, les équations (II.56-II.58) doivent être résolues de manière auto cohérente, i.e. en débutant à partir d'une certaine densité électronique initiale, on calcule V_{eff} avec l'équation (II.56) puis on résout l'équation différentielle (II.57) pour ψ_i , et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel V_{eff} «amélioré» est calculé, etc. L'opération est ainsi répétée jusqu'à l'obtention de la convergence. La détermination de l'état fondamental se fait par le biais d'algorithmes numériques classiques de minimisation (voir [figure. II.5](#)).

La procédure de résolution numérique consiste à résoudre les équations de Kohn-Sham pour une grille de points k et une énergie de coupure E_{cut} donnée en fixant un critère de convergence. Le calcul est supposé convergé si la différence d'énergie totale entre deux itérations successives est inférieure à une valeur seuil, ce qui est représenté sur la [figure. II.5](#).

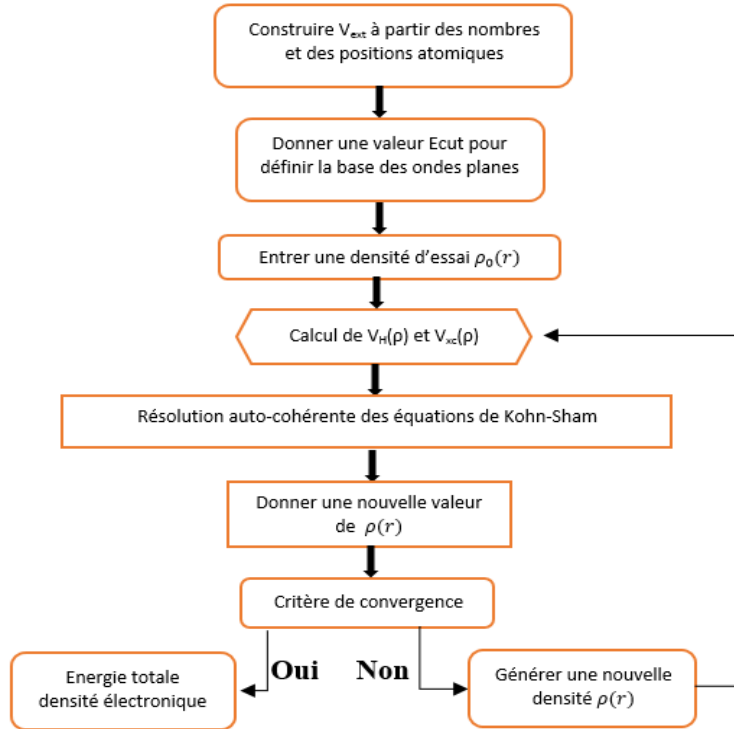


Fig.II.5. Organigramme représentant le principe de la résolution des équations de Kohn-Sham.

II.7. Méthode et code de calcul

Les calculs menés durant cette thèse ont été réalisés en utilisant le code CASTEP, actuellement désigné par le nom commercial BIOVIA CASTEP.

BIOVIA CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) Materials Studio est un module de la mécanique quantique qui emploie la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour simuler les propriétés des solides, des surfaces et des interfaces pour une grande gamme de classes des matériaux, y compris les métaux, les semi-conducteurs et les céramiques. Le code CASTEP permet d'effectuer des calculs du premier principe pour explorer les propriétés physiques des matériaux cristallins tels que les constantes réticulaires, la géométrie moléculaire, les propriétés structurales, les structures électroniques (structures de bandes et densités d'états), les densités de charges et les propriétés optiques. BIOVIA CASTEP Materials Studio est capable de calculer de nombreuses propriétés électroniques et optiques en utilisant la densité fonctionnelle théorie des perturbations (DFPT).

BIOVIA CASTEP Materials Studio est un code qui utilise la méthode du pseudopotentiel des ondes plane pour le calcul de l'énergie totale d'un système. Dans le modèle mathématique du matériau, CASTEP remplace les électrons de cœur avec des potentiels effectifs agissant uniquement sur les électrons de valence dans le système. Les fonctions d'ondes électroniques sont étendues à travers un ensemble de base d'ondes planes, et les effets d'échange et de corrélation peuvent être inclus soit par la densité locale (LDA) ou par l'approximation du gradient généralisé (GGA). La combinaison de l'utilisation de pseudopotentiels et l'ensemble de la base des ondes planes permet avec une extrême efficacité de l'optimisation de la géométrie des molécules, des solides, des surfaces et des interfaces [4].

Références:

- [1] N. Argaman and G. Makov, "Density functional theory: An introduction," *American Journal of Physics*, vol. 68, pp. 69-79, 2000.
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Physical Review*, vol. 140, pp. A1133-A1138, 1965.
- [4] A. Benmakhlouf, "Simulation des propriétés optiques, électroniques, magnétiques et structurales des matériaux semi-conducteurs et/ou métalliques.," Doctorat, Departement de Sciences exactes, Bejaia, 2017.
- [5] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur quantentheorie der molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, pp. 457-484, 1927.
- [6] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1928, pp. 89-110.
- [7] V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, pp. 126-148, 1930.
- [8] J. Hubbard, "Electron correlations in narrow energy bands," in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1963, pp. 238-257.
- [9] H. Khelifa, "Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XN₃Ca," Doctorat, Setif, 2013.

[10] H. Hellmann, *Einführung in die quantenchemie: Texte imprimé*: F. Deuticke, 1937.

CHAPITRE III :

RESULTATS

ET

DISCUSSIONS

III.1 Introduction

Plusieurs travaux expérimentales et théoriques ont été consacrés à l'étude des propriétés physiques des composés chalcogénures ternaires à base de manganèse A-Mn-Q (A = métal alcalin, Q = atome chalcogène). Ces travaux ont aboutis à la découverte de nombreux composés avec une variété de structures et propriétés physiques importantes [1-4]. Parmi les matériaux de cette famille, les composés ternaires de manganèse de Sodium NaMnO_2 et NaMnSe_2 sont moins étudiés. Kim et ses collaborateurs ont rapporté la synthèse, la caractérisation des propriétés structurales et ont mesuré la susceptibilité magnétique du composé NaMnSe_2 [5]. Dans ce travail, nous avons fait une étude théorique sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et la nature des liaisons chimique des deux composés NaMnO_2 et NaMnSe_2 . Les résultats de calculs sont comparés avec les résultats expérimentaux disponibles. Nous signalons l'absence des travaux expérimentaux sur le composé NaMnO_2 . Par conséquent, cette étude présente une prédiction théorique des propriétés physiques de ce composé.

Dans la présente contribution, nous visons à donner une image détaillée des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés NaMnO_2 et NaMnSe_2 . Pour effectuer les calculs, nous avons utilisé la méthode du premier principe des ondes planes dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

III.2 Choix des paramètres de calcul :

Dans ce mémoire, nous avons utilisé la méthode du premier principe, dite *ab-initio*, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Pour cela nous avons utilisé l'approche des ondes planes et la technique du pseudopotentiel mis en œuvre dans le code CASTEP [6]. Les interactions électron-ion du cœur des noyaux ont été traitées par le pseudopotentiel ultrasoft de Vanderbilt [7]. Les états électroniques Na : $2s^2 2p^6 3s^1$, Mn : $3d^5 4s^2$, O : $2s^2 2p^4$, Se : $4s^2 4p^4$ sont traités comme des états valence. L'énergie d'échange-corrélation a été décrite par l'approximation de gradient généralisé (GGA) comme paramétrée par Perdew-Burk-Ernzerhof (GGA-PBE) [8]. Les calculs ont été faits avec la prise en charge de la polarisation de spin. Compte tenu de l'effet non local du fonctionnelle d'échange-corrélation [9], on a utilisé l'approximation GGA conjointement avec la correction d'Hubbard (GGA+U). Seuls les orbitales 3d des atomes de manganèse ont été traités en utilisant cette approche avec une valeur de U 2.5 eV. Afin de garantir des résultats très convergents et précis, l'ensemble de la base des ondes planes a été définie par une énergie de coupure de 650 eV pour les deux composés. Notre choix est justifié par l'analyse des résultats de l'étude de

convergence E_{cut} en fonction de l'énergie totale, illustrée dans la **Fig.III.1**. Pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin nous avons choisis une grille $8 \times 8 \times 4$ qui correspond à un nombre de 30 points. Cette valeur représente un meilleur choix selon l'étude de convergence présentée dans la **Fig. III. 2**. Pour l'optimisation de la structure nous avons adopté les critères suivants : Le processus des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence totale atteigne une tolérance de 5×10^{-6} eV/atome. La force ionique maximale d'Hellmann-Feynman est choisie égale à 0.01 eV/Å avec une contrainte maximale de 0.02 eV/Å est un déplacement maximal moins de 5×10^{-4} Å.

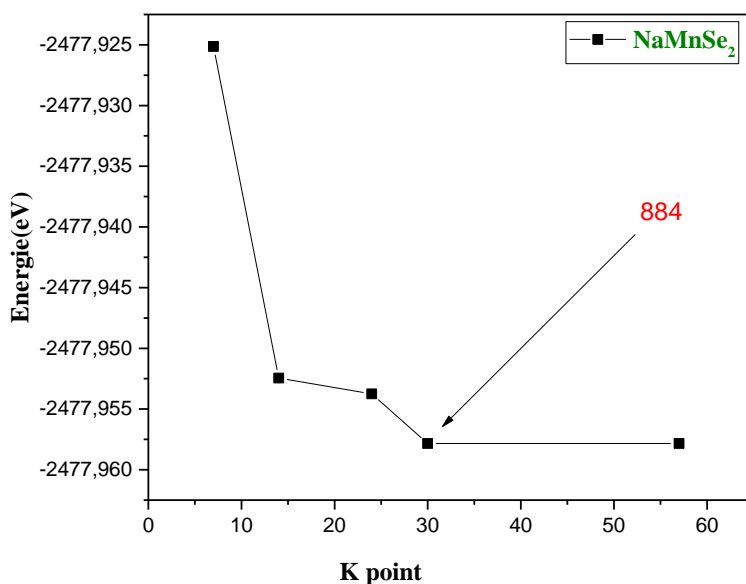


Fig. III.1 : Etude de convergence de l'énergie totale E_{tot} en fonction des Kpts.

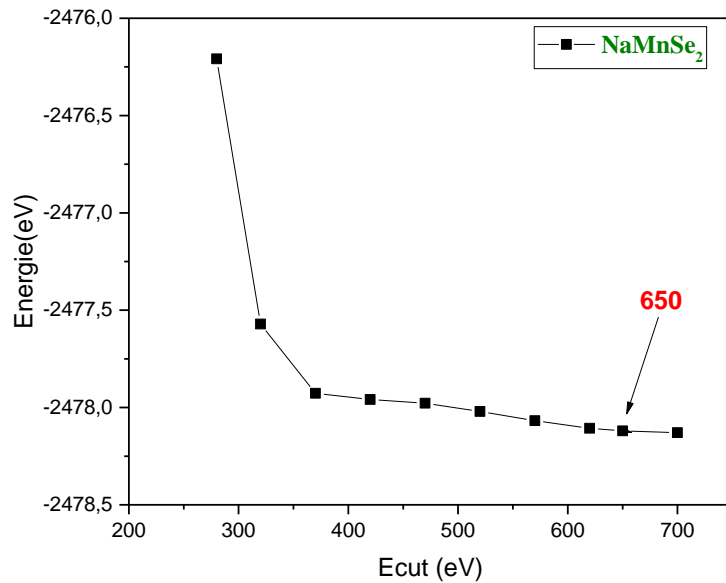


Fig.III.2 : Etude de convergence de l'énergie total en fonction de l'énergie de coupure Ecut pour le composé NaMnSe₂.

III.3 Description de la structure :

Le composé NaMnSe₂ cristallise dans la structure trigonale ($a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$) du groupe d'espace P3m1 No.156 dans le tableau international de cristallographie. Chaque maille conventionnelle possède une unité de formule de NaMnQ₂ ($Z = 1$) [5]. Pour le composé NaMnO₂, Il n'y a pas de données expérimentales disponibles sur ce matériau, de sorte que son existence est une prédiction théorique pure. La Fig.III.3 représente la maille conventionnelle des deux matériaux étudiés. Dans la Fig.III.4 est apparue l'atome de manganèse entourée de quatre atomes de sélénium dans un environnement tétraédrique qui est l'origine du caractère demi-métallique des matériaux étudiés comme nous allons l'expliquer en détail ultérieurement.

Les paramètres structuraux ont été déterminés en utilisant la technique de minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)[10]. Les paramètres initiaux de la structure NaMnSe₂ sont celles données par la mesure dans la référence [5]. Pour le composé NaMnO₂ ont adopté les mêmes paramètres de la structure NaMnSe₂ en remplaçons l'atome de sélénium par l'atome d'oxygène. Les paramètres de maille (a et c) à l'équilibre, l'angle γ , le volume de la maille élémentaire V et le rapport c/a obtenues pour les composés NaMnQ₂ sont résumés dans le Tableau III.1. ainsi que les données expérimentales disponibles pour la comparaison. On remarque que les paramètres de réseau calculés sont en bon accord avec les résultats de mesures. Pour le composé NaMnSe₂ l'écart des paramètres a et c est inférieur de 5.1% et

3.6% respectivement en utilisant le GGA. Cet écart est moins de 5.1% et 7.4%, respectivement, en utilisant GGA+U. Pour le volume on peut voir que l'approximation GGA+U a donné un résultat mieux que celle donnée par la GGA avec un écart de 3.2%. On peut observer que les paramètres de maille augmentent dans la série de NaMnQ_2 lors du déplacement vers le bas dans les colonnes du tableau périodique de O à Se. Ceci est un résultat attendu si nous tenant en compte de la valeur des rayons ioniques (R) des atomes Q : $R(\text{O})=0.6 \text{ \AA} < R(\text{Se})=1.15 \text{ \AA}$.

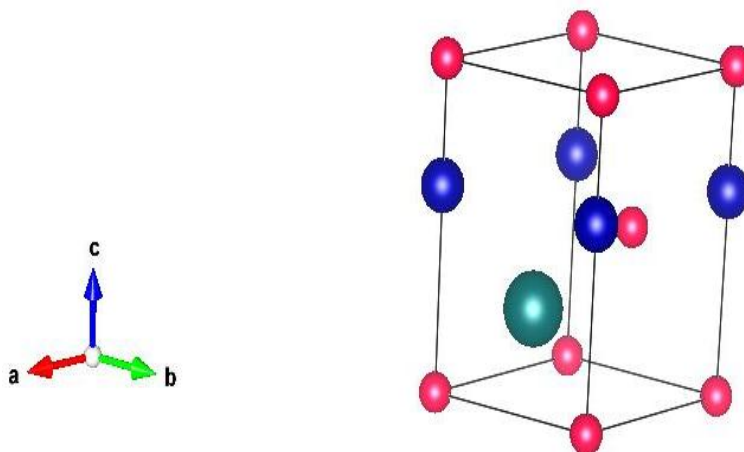


Fig.III .3 : Maille conventionnelle de la structure trigonale du composé en couches NaMnSe_2 . Les cercles verts, bleus et rouges présentent les atomes Na, Mn et Se, respectivement.

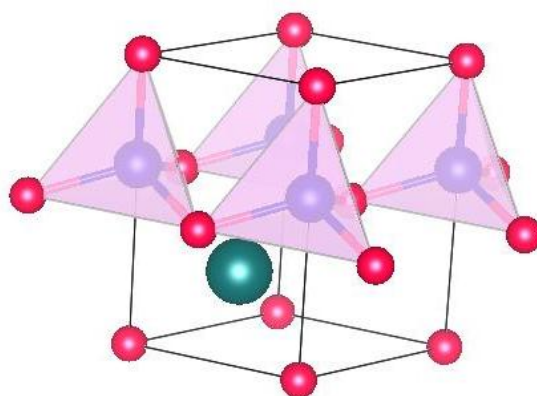


Fig.III .4 : Chaque groupe de quatre atomes de Sélénium entourent un atome de manganèse dans un environnement tétraédrique.

Tableau .III.1 : Les paramètres de maille (a, c en Å), le rapport c/a , le volume (V en Å^3) de la maille conventionnelle calculés (Cal.) et mesurés (Exp.) et l'erreur relative ($d\%$) des deux structures trigonale NaMnSe_2 et NaMnO_2 .

		A	C	C/a	V
NaMnO ₂ (GGA)	Cal.	3.3824	5.5332	1.6358	54.8238
NaMnO ₂ (GGA+U)	Cal.	3.3310	5.7838	1.7363	55.5766
NaMnSe ₂	Exp.[5]	4.233	6.9420	1.6399	107.72
NaMnSe ₂ (GGA)	Cal.	4.0132	7.1901	1.7916	100.28
	d%	0.0519	0.0357	0.0924	0.069
NaMnSe ₂ (GGA+U)	Cal.	4.0168	7.4593	1.8570	104.2316
	d%	0.0510	0.0745	0.1323	0.0324

Les coordonnées atomiques internes calculés des deux composés étudiés sont rassemblés dans les **Tableaux.III.2** avec les résultats expérimentaux disponibles. D'après ces valeurs, on peut voir que l'écart relatif des positions atomiques calculées et celles mesurées se situe entre 0.07% et 1.3% pour le composé NaMnSe₂. Si l'on tient compte des critères sur l'incertitude en utilisant l'approximation GGA-PBE rapportés par Rappoport et ces collaborateurs [11], on peut dire que la fonctionnelle GGA-PBE est un bon choix pour les calculs des propriétés structurales de ces matériaux.

Afin d'évaluer la stabilité chimique de la structure trigonale hypothétique NaMnO₂, nous avons estimé numériquement leurs énergies de cohésion, E_{COH}, en comparaison avec le matériau synthétisé NaMnSe₂ en utilisant l'expression suivante :

$$E_{coh} = \frac{1}{N_{Na} + N_{Mn} + N_Q} \left[E_{Tot}^{NaMnQ} - \left(N_{Na} E_{Tot}^{Na(atom)} + N_{Mn} E_{Tot}^{Mn(atom)} + N_Q E_{Tot}^{Q(atom)} \right) \right] \quad (III.1)$$

Ici, E_{Tot}^{NaMnQ} , $E_{Tot}^{Na(atom)}$, $E_{Tot}^{Mn(atom)}$, $E_{Tot}^{Q(atom)}$ expriment l'énergie totale de la maille primitive du composé NaMnQ₂ et les énergies totales des atomes isolés Na, Mn et Q, respectivement. N_K , N_{Mn} et N_Q sont les nombres des atomes Na, Mn et Q, respectivement, dans la maille primitive. L'énergie des atomes libres a été calculée à l'aide d'une boîte cubique avec une grande constante de réseau qui contient l'atome considéré. Les résultats de calcul sont présentés dans le **Tableau.III.3**. On constate que le cristal NaMnO₂ a une énergie de cohésion négative, indiquant qu'il est chimiquement stable, ce qui montre se composé peut-être synthétisé.

Tableau.III.2. Les positions atomiques, calculées (Cal.) et mesurées (Exp.) de la structure trigonale des composées NaMnSe₂ et NaMnO₂ en employant GGA et GGA+U.

Atomes		X		Y		Z	
		Cal.	Exp.[5]	Cal.	Exp.[5]	Cal.	Exp.[5]
NaMnO₂ GGA	Mn	0	-	0	-	0.6567	-
	Na	0.6667	-	0.3333	-	0.1713	-
	O1	0	-	0	-	0	-
	O2	0.3333	-	0.6667	-	0.5419	-
<i>NaMnO2</i>	<i>Mn</i>	0	-	0	-	0.6617	-
GGA+U	<i>Na</i>	0.6667	-	0.3333	-	0.1873	-
	<i>O1</i>	0	-	0	-	0	-
	<i>O2</i>	0.3333	-	0.6667	-	0.5192	-
	<i>Mn</i>	0	0	0	0	0.6655	0.6258
GGA	<i>Na</i>	0.6667	0.6667	0.3333	0.3333	0.2260	0.260
	<i>Se1</i>	0	0	0	0	0	0
	<i>Se2</i>	0.3333	0.3333	0.6667	0.6667	0.5233	0.5133
	<i>Mn</i>	0	0	0	0	0.6649	0.6258
GGA+U	<i>Na</i>	0.6667	0.6667	0.3333	0.3333	0.2336	0.260
	<i>Se1</i>	0	0	0	0	0	0
	<i>Se2</i>	0.3333	0.3333	0.6667	0.6667	0.5121	0.5133

Tableau.III.3. L'énergie de cohésion E_{coh} des deux structures trigonales $NaMnO_2$ et $NaMnSe_2$.

	E_{tot}	E_{Tot}^{Na}	E_{Tot}^{Mn}	E_{Tot}^O	E_{Tot}^{Se}	E_{coh}
NaMnO₂ (GGA)	-2832.6788	-1302.8467	-644.4191	-429.6485	-	-6.529
NaMnSe₂ (GGA)	-2480.60096	-1302.8467	-644.4191	-	-256.4891	-5.0914

III.4 Propriétés électroniques

En physique de solide, les bandes d'énergies donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde k . A partir de l'équation de dispersion $E(k)$ qui permet de préciser son caractère (isolant, conducteur ou semi-conducteur), les structures de bandes, les densités d'états, les énergies de gap E_g et la nature des liaisons entre les atomes qui le constituent. Pour

les composé NaMnQ_2 ($Q= \text{O, Se}$) les calculs sont faits dans le cas de spin polarisé (effectués en utilisant le concept des électrons à spin haut et à spin bas) car sont des systèmes magnétiques. Pour caractériser la structure électronique d'un solide, nous disposons « d'outils » complémentaires qui sont la densité de charge, la densité d'états électroniques (DOS) et la structure des bandes d'énergie électroniques.

Après la détermination des paramètres optimisés de l'état fondamental, nous avons utilisé les deux approximations GGA et $GGA+U$ pour calculer les bandes d'énergies de spins polarisés des composés du manganèse NaMnQ_2 ($Q=\text{O,Se}$) le long des lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin $G(0;0;0)$; $A(0;0;0.5)$; $H(-0.333;0.667;0)$; $K(-0.333;0.667;0)$; $G(0;0;0)$; $M(0;0.5;0.5)$; $L(0;0.5;0.5)$; $H(-0.333;0.667;0.5)$ la **Fig.III.5**.

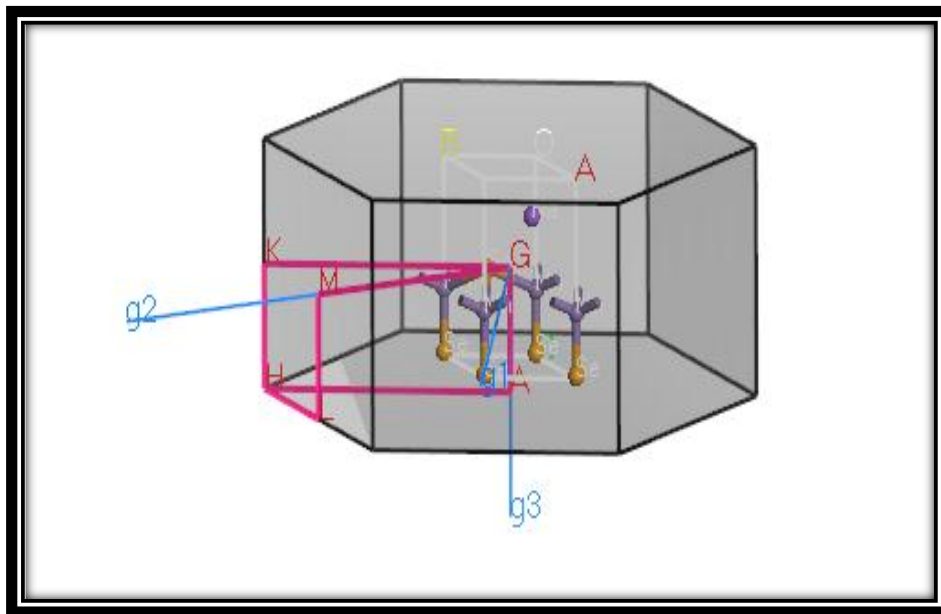


Fig.III.5 : Les points de haute symétrie du réseau réciproque de la structure trigonale des deux composés NaMnQ_2 .

Les **Fig.III.6-13** présentent les structures de bandes obtenues pour chaque composé. Ces figures montrent, pour chaque composé, la dispersion des structures de bande correspondant à l'alignement des spin-up (majoritaires) et de spin-down (minoritaires). On peut remarquer que les bandes d'énergie présentées pour les deux composés étudiés possèdent un comportement similaire. Dans les états de spin majoritaires, plusieurs bandes traversent le niveau de Fermi (E_F). Ces bandes sont fortement dispersées et contribuent principalement à la grande densité

dans les états de spin majoritaires. Ce résultat indique un comportement métallique des spin-up. Pour les bandes de spin-minoritaires, la situation est différente. Il est clair que la structure de bande de spins minoritaires à une bande interdite d'une largeur d'environ 2.8031eV et 1.4306eV avec GGA et 2.8038eV et 2.3682 avec GGA+U pour les composés NaMnO₂ et NaMnSe₂ respectivement. Le maximum de la bande de valence (VBM) est situé au point A, le minimum de la bande de conduction (CBM) est situé au point H pour les deux composés ce qui indique que les spins minoritaires présentent un comportement semi-conducteurs avec un gap indirect. Selon les critères de De Groot [12], ce résultat détermine la nature demi-métallique de ces composés. La planéité de certaines des bandes implique que les électrons d jouent un rôle dominant [12].

Le gap demi-métallique, qui est définie comme l'énergie minimale nécessaire pour faire basculer un électron de spin-majoritaires du maximum de la bande de valence au niveau de Fermi des spin-minoritaires [13]. Le résultat des valeurs du gap semi-conducteur et du gap métallique sont données dans le **Tableau.III.4.**

Tableau.III.4. L'énergie du gap semi-conducteur E_g et du gap demi-métallique E_H des deux matériaux demi-métallique NaMnO₂.

		E_g (eV)	E_H (eV)
NaMnO₂	GGA	2.8031	0.7265
	GGA+U	2.8038	0.7347
NaMnSe₂	GGA	1.4306	0.2675
	GGA+U	2.3682	1.2987

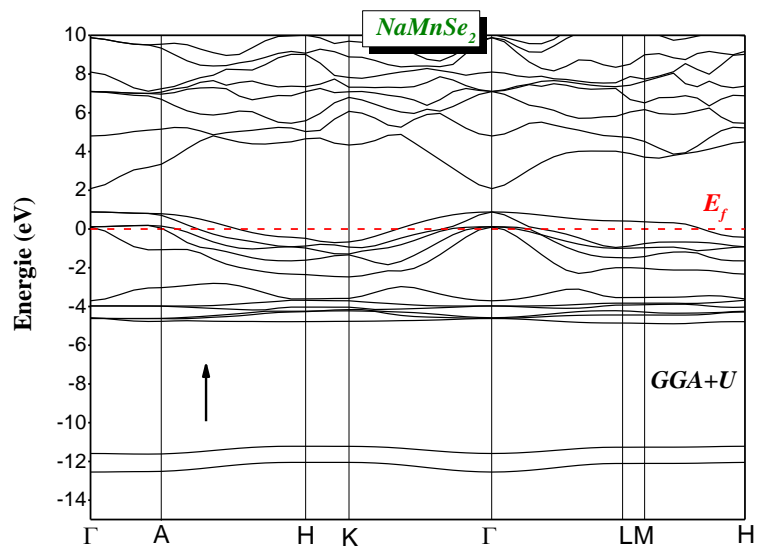


Fig.III.6 : Structure de bande du composé NaMnSe₂ calculé en utilisant la GGA+U pour les spins majoritaires (spin-up).

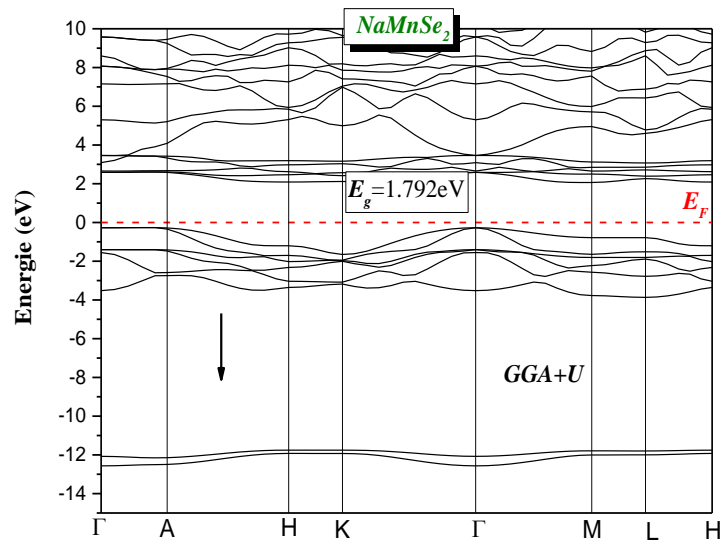


Fig.III. 7 : Structure de bande du composé NaMnSe₂ calculé en utilisant la GGA+U pour les spins minoritaires (spin-down).

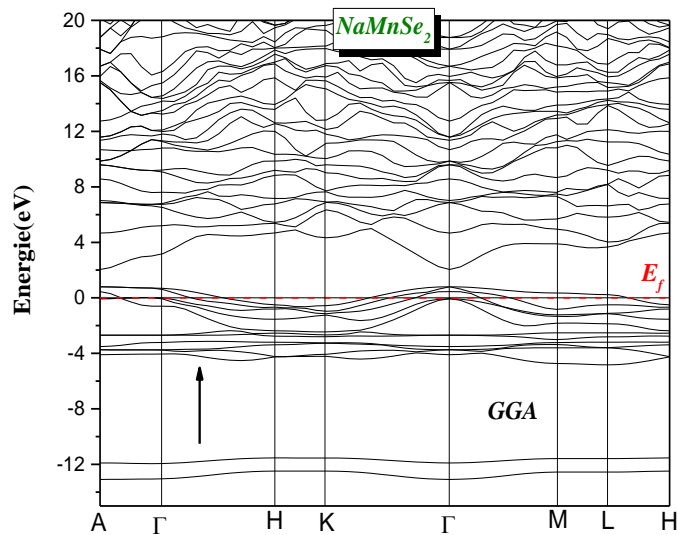


Fig.III. 8 : Structure de bande du composé NaMnSe₂ calculé en utilisant la GGA pour les spins majoritaires (spin-up).

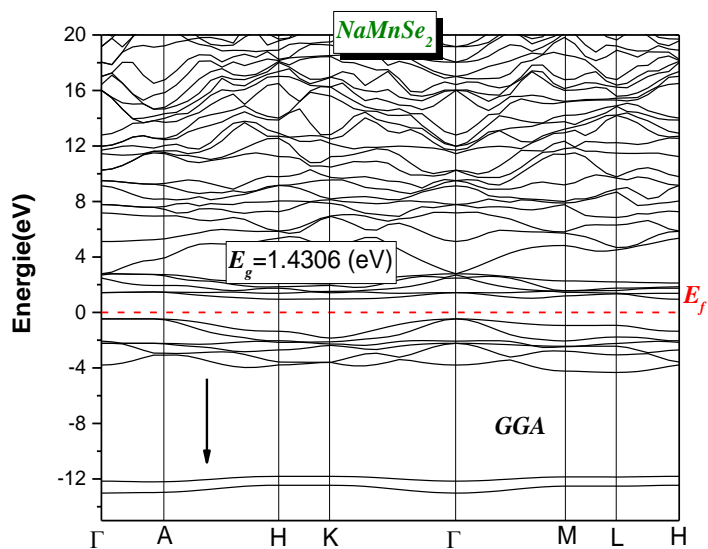


Fig.III. 9 : Structure de bande du composé NaMnSe₂ calculé en utilisant la GGA pour les spins minoritaires (spin-down).

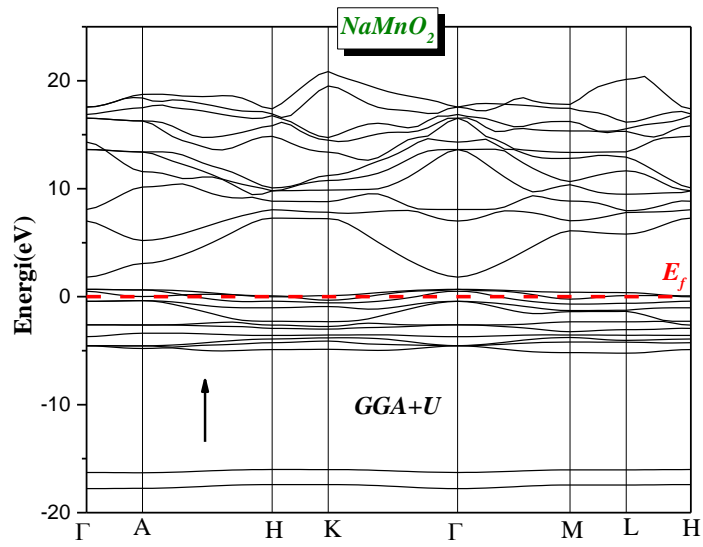


Fig.III. 10 :Structure de bande du composé NaMnO₂ calculé en utilisant la GGA+U pour les spins majoritaires (spin-up).

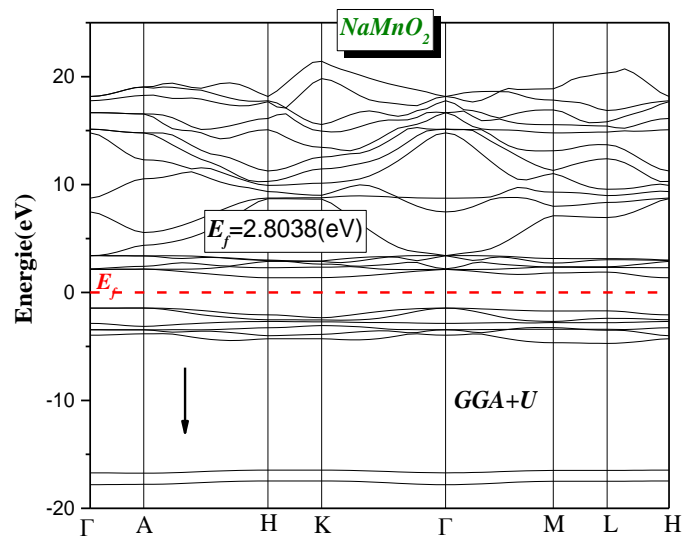


Fig.III. 11 :Structure de bande du composé NaMnO₂ calculé en utilisant la GGA+U pour les spins minoritaires (spin-down).

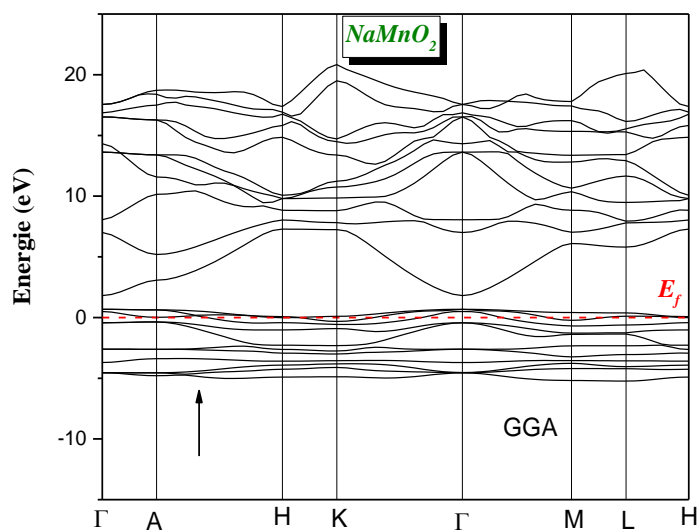


Fig.III. 12 :structure de bande de NaMnO_2 calculé par GGA pour les spins majoritaires (spin up)

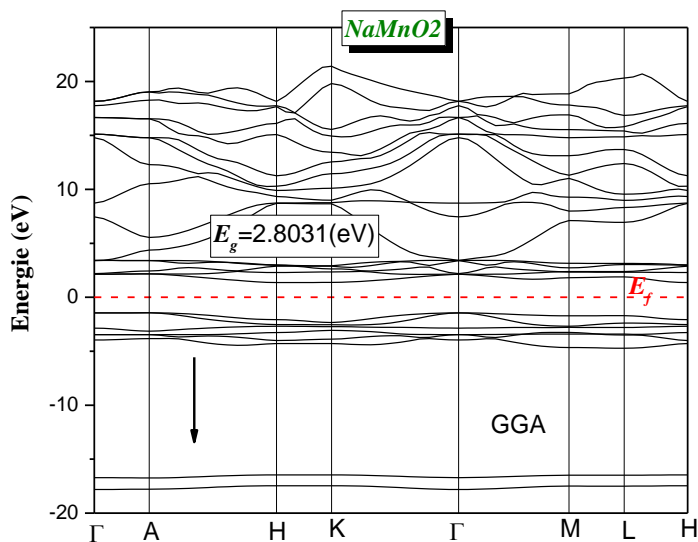


Fig.III.13 :Structure de bande du composé NaMnO_2 calculé en utilisant la GGA pour les spins minoritaires (spin-down).

Pour mieux expliquer la nature des états électroniques des bandes d'énergie, nous avons calculé la densité des états totales et partielles de spins polarisés (TDOS et PDOS, respectivement). Comme cela est illustré sur les **Fig. III. 14-17**, on voit clairement que les deux matériaux NaMnO_2 et NaMnSe_2 sont caractérisés par des densités d'états similaires.

A partir de ces figures, il est clair que les deux composés ont un caractère magnétique très prononcé, ceci s'explique par l'antisymétrie des états de spin-up et de spin-down. Le même comportement est observé avec l'approximation GGA et GGA+U.

L'influence de la répulsion de Coulomb U sur le DOS est limitée, elle ne change pas qualitativement la distribution électronique. On peut voir que les états d autour du niveau de Fermi sont déplacés vers le haut ou vers le bas en utilisant la répulsion de Coulomb U .

La structure la plus basse dans les diagrammes TDOS de NaMnSe_2 et NaMnO_2 , centrée autour de -12 eV, dérive des états chalcogène Se-s(O-s) avec une petite contribution des états Na-p dans les deux polarisations de spin. Les bandes de valence localisées à environ -5 eV et le niveau de Fermi (0 eV) pour NaMnSe_2 et NaMnO_2 respectivement, sont originaires des états Mn-d avec une petite contribution des états Se-p (O-p). Le pic au niveau de Fermi est dominé par les états Se-p(O-p). Les états Mn-d montrent une forte séparation (strong exchange splitting), et les bandes de Mn-d résultantes ont tendance à être polarisées loin du niveau de Fermi, donnant lieu à des bandes majoritaires dans la bande de valence dans la gamme d'énergie entre -4.5 eV à -3.5 eV et des bandes minoritaires dans la bande de conduction entre 2 et 3.5 eV pour les deux composés. Dans l'intervalle de 4 à 8 eV le pic est dominé par les états Na-P pour le spin up et le spin down pour les de composés.

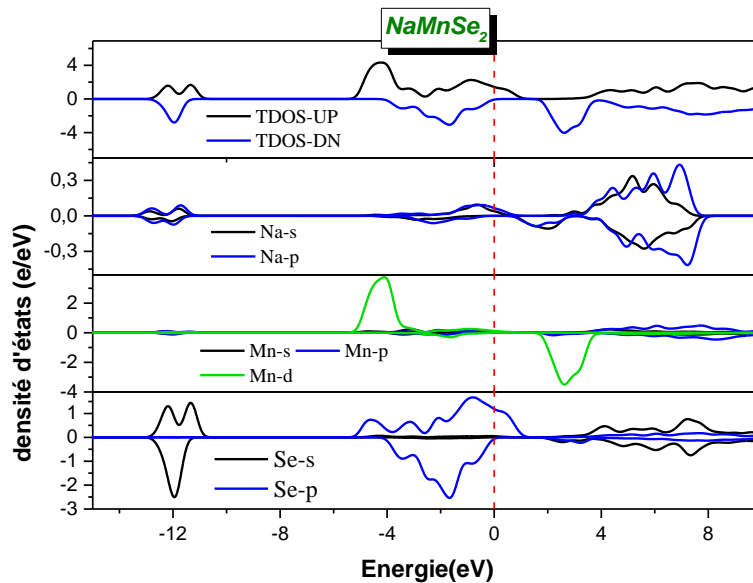


Fig.III.14 : Densités d'état électronique totale (TDOS) et partielles (PDOS) pour le composé NaMnSe_2 calculées en employant la GGA+U

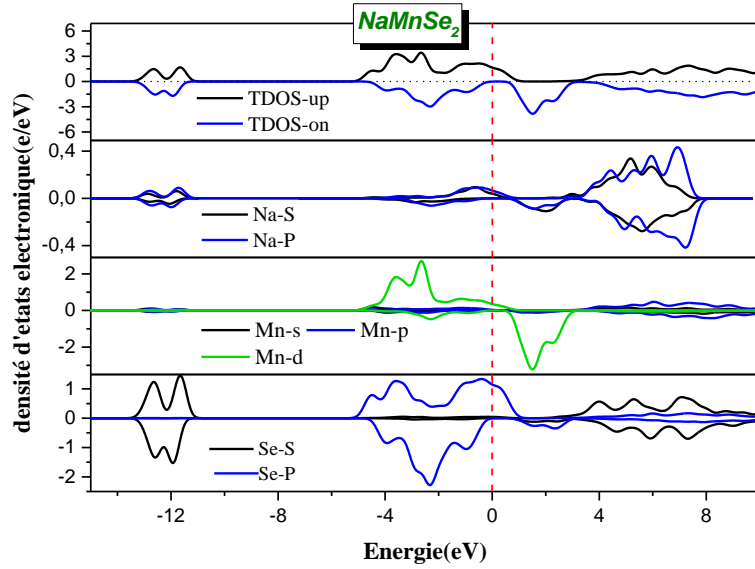


Fig.III.15 :Densité d'état électronique totale(TDOS) et partielles (PDOS) pour le compos NaMnSe_2 calculées en employant la GGA

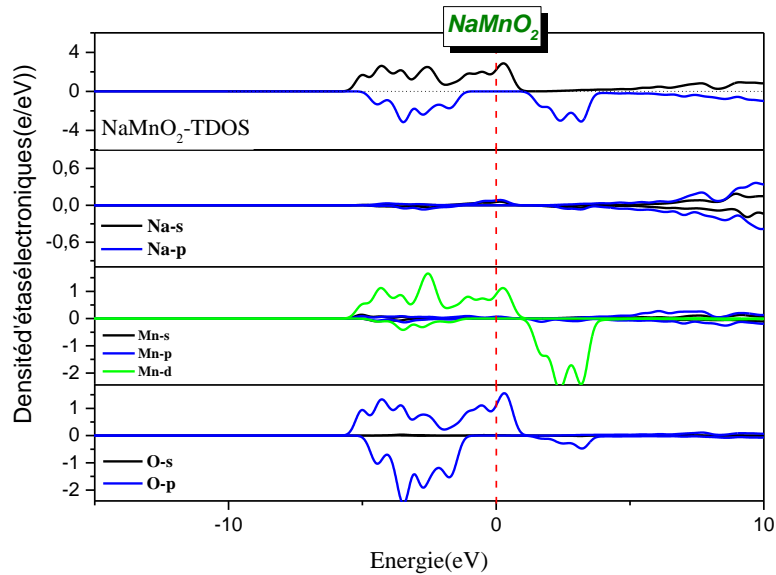


Fig. III.16 :Densité d'étas électronique totale(TDOS) et partielles(PDOS) pour le composé NaMnO_2 calculées en employant la GGA+U

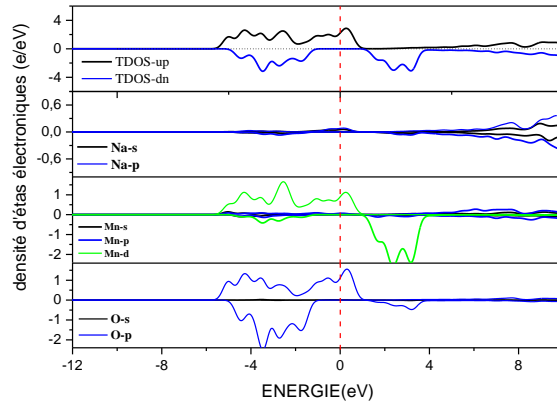


Fig. III.17 : densité d'états électroniques totale(TDOS) et partielles(PDOS) pour le composé NaMnO_2 calculées en employant la GGA.

III.5 Analyse des liaisons interatomiques

Pour étudier la nature des liaisons interatomiques, nous avons aussi calculé les distances interatomiques sélectionnées, les populations des bonds (bond population). L'ensemble des résultats est listé dans le [Tableau.III.5](#). Pour les distances interatomiques calculées, on peut voir que pour le composé NaMnSe_2 , l'écart relatif des distances interatomiques de celles mesurées est inférieur à 1.3% (0.69%) en utilisant GGA (GGA + U) pour la liaison Mn-Se et inférieure à 4.7% (2.8%) à l'aide de GGA (GGA + U) pour la liaison Na-Se.

La population de liaison fournit le degré de recouvrement du nuage d'électrons de deux atomes en liaison et par conséquent il peut être utilisé pour vérifier la nature de la liaison chimique entre ces deux atomes. En général, une valeur élevée de la population positive indique un haut degré de covalence dans la liaison considérée [14]. A partir des résultats de calculs, la liaison Mn-O (Mn-Se) du composé NaMnO_2 (NaMnSe_2) est covalente.

Tableau.III.5. Longueur de liaison (en Å) et la population des liaisons chimiques sélectionnées pour les composés NaMnSe₂ et NaMnO₂.

		Population		Longueurs (Å)	
		Cal.	Cal.	Exp.[5]	
NaMnO₂ GGA	Mn ₁ -O ₁	0.51	1.7892	-	
	Mn ₁ -O ₂	1.18	2.0537	-	
	Na ₁ -O ₁	0.42	2.2209	-	
	Na ₁ -O ₂	-0.09	2.8316	-	
NaMnO₂ GGA+U	Mn ₁ -O ₁	0.51	1.8516	-	
	Mn ₁ -O ₂	1.08	2.0919	-	
	Na ₁ -O ₁	0.42	2.2601	-	
	Na ₁ -O ₂	-0.01	2.7170	-	
NaMnSe₂ GGA	Mn ₁ -Se ₁	0.50	2.2928	2.597	
	Mn ₁ -Se ₂	1.11	2.5325	2.566	
	Na ₁ -Se ₁	0.24	2.8961	3.04	
NaMnSe₂ GGA+U	Mn ₁ -Se ₁	0.36	2.4137	2.597	
	Mn ₁ -Se ₂	1.06	2.5838	2.566	
	Na ₁ -Se ₁	0.35	2.9535	3.04	

Nous avons aussi calculé la population des charges de Mullikan de chaque atome constitutif des deux composés en utilisant l'approche GGA (GGA+U). Selon les résultats donnés dans le [Tableau 3.6](#), le transfert de charge se fait des atomes Na et Mn vers les atomes chalcogénures O (Se). Pour le cas de NaMnO₂, le transfert de charge est d'environ 0.62e (0.61e) pour GGA(GGA+U), tandis que pour NaMnSe₂ est d'environ 0.29e(0.33e) en utilisant GGA GGA+U. Ceux-ci suggèrent les états de valence suivants : Na^{0.24}Mn^{0.38}O₂^{-0.62} et Na^{0.23}Mn^{0.38}O₂^{-0.61} pour le composé NaMnO₂avec GGA et GGA+U, respectivement et Na^{0.15}Mn^{0.14}Se^{-0.29} et Na^{0.15}Mn^{0.18}Se₂^{-0.29} pour le composé NaMnSe₂avec GGA et GGA+U, respectivement.

Tableau.III.6 : Charge de Mullikan (en électrons) des deux composés NaMnX₂(X=O,Se) calculée avec GGA et GGA+U.

	Charge-X ₁	Charge-X ₂	Charge-Na	Charge-Mn
NaMnO ₂ (GGA)	-0.36	-0.26	0.24	0.38
NaMnO ₂ (GGA+U)	-0.33	-0.28	0.23	0.38
NaMnSe ₂ (GGA)	-0.17	-0.12	0.15	0.14
NaMnSe ₂ (GGA+U)	-0.15	-0.18	0.15	0.18

III.6 Propriétés magnétiques

Le moment magnétique total (en μ_B) est juste la différence entre le nombre des états de spin-down et les états de spin-up occupés[15]. En utilisant les deux approches GGA-PBE et GGA-PBE+U, nous avons calculés les moments magnétiques entiers μ_{tot} des deux composés NaMnO_2 , et NaMnSe_2 et les moments magnétiques atomiques des atomes Na, Mn, O et Se. Les résultats sont présentés dans le **Tableau .III.7** ainsi que les données expérimentales disponibles. Dans les matériaux demi-métalliques un point important doit être vérifiée, le moment total de spin μ_{tot} devrait être un nombre entier[16]. Les résultats obtenus dans le **Tableau .III.7** donnent une valeur du moment magnétique de $4 \mu_B$ pour les deux structures étudiées, ceci vérifie la condition de Slater-Pauling pour les matériaux demi-métalliques. Donc, le moment magnétique totale calculé pour les deux matériaux obéit à la règle simple $M_T = Z_t - 24$. Ici, Z_t correspond au nombre d'électron de valence égale à 28.

La seule valeur de mesure disponible du moment magnétique total pour le composé NaMnSe_2 montre un écart d'environ 18.37% par rapport à la valeur calculée. Cette différence peut être due à la présence d'impuretés dans les composés étudiés expérimentalement et les erreurs de mesures. Comme l'indique les valeurs donnés dans le **Tableau.III.7**, le moment magnétique total dans les deux composés vient principalement du moment magnétique atomique Mn qui est d'environ $3.63\mu_B$ et $3.99\mu_B$ pour NaMnO_2 et NaMnSe_2 , respectivement avec la GGA et d'environ $4.12\mu_B$ et $4.45\mu_B$ pour NaMnO_2 et NaMnSe_2 , respectivement avec la GGA +U. Les atomes d'oxygène et de sélénium ont un moment magnétique négatif égale à environ $-0.23\mu_B$ et $-0.56\mu_B$, respectivement par GGA+U. Les atomes de sodium Na possèdent un moment magnétique très faible. Si on compare les valeurs des moments magnétiques atomiques des deux structures en utilisant la GGA et la GGA +U.

Tableau.III.7 : Le moment magnétique total (en μ_B) et le moment magnétique atomique (en μ_B) des deux composés NaMnX_2 ($X=\text{O}, \text{Se}$) calculé par la GGA et la GGA+U.

		$\mu_B X_1$	$\mu_B X_2$	μ_{BNa}	μ_{BMn}	μ_{BT}
NaMnO_2 GGA	Cal.	0.16	0.14	0.07	3.63	4.00
NaMnO_2 GGA+U	Cal.	-0.23	0.05	0.06	4.12	4.00
NaMnSe_2 GGA	Cal.	-0.22	0.19	0.04	3.99	4.00
	Exp. [5]	-	-	-	-	4.68
NaMnSe_2 GGA+U	Cal.	-0.56	0.11	0.01	4.45	4.01

III.7 Origine du gap demi-métallique

L'analyse de la structure électronique des deux matériaux NaMnO_2 et NaMnSe_2 a montré que ces deux composés ont un caractère demi-métallique. D'après le chercheur de Groot, dans un demi-métal seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« up » ou « down ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant[15].

L'apparition d'un intervalle de bande interdite dans la structure de bande minoritaire est le résultat de la séparation des états occupés et inoccupés Mn-d en raison du décalage des états Mn-d aux énergies plus élevées dans la bande minoritaire et des énergies plus faibles dans la bande majoritaire (voir la Fig. III.18). Ceci est le résultat de l'effet du champ cristallin dû aux atomes voisins de l'atome de manganèse qui forme un environnement tétraédrique autour de ce dernier comme le montre la figure III.4. Du fait que les états Mn-d des spins minoritaires au-dessus du niveau de Fermi sont polarisés, l'interaction des états O-p (Se-p) et Mn-d presse les niveaux d'énergie O-p (Se-p) en dessous du niveau de Fermi, produisant une bande interdite et donnant lieu à un comportement semi-conducteur. Dans le cas des bandes majoritaires, l'interaction de ces états conduit à une répulsion mutuelle de sorte que les états Se-p sont poussés à des énergies au-dessus du niveau de Fermi. Ces états de caractère principalement Se-p se connectent avec les états inférieurs et sont responsables du caractère métallique de la structure de bande majoritaire[15].

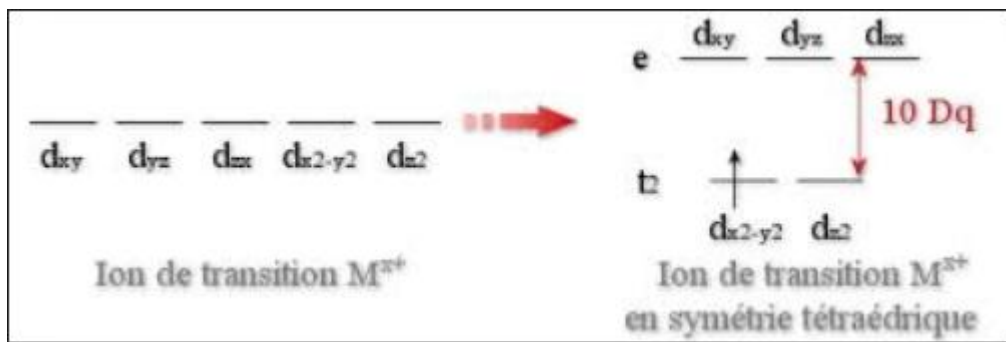


Fig. III.18 levée de dégénérescence et le dédoublement des 5 orbitales atomiques de d-Mn en deux séries d'orbitales atomiques sous l'effet des champs des atomes ligands de O (Se).

Références

- [1] Klepp, K., P. Böttcher, and W. Bronger, *Preparation and crystal structure of Na₂Mn₂S₃*. Journal of Solid State Chemistry, 1983. **47**(3): p. 301-306.
- [2] Bronger, W. and B. Bonsmann, *Ternäre Thalliumplatin- und Thalliumpalladiumchalkogenide Tl₂M₄X₆*. Synthesen, Kristallstruktur und Bindungsverhältnisse. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1995. **621**(12): p. 2083-2088.
- [3] Bronger, W., et al., *Alkalimanganselenide und -telluride A₂Mn₃X₄ – Synthese, Kristall- und Spinstruktur*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1996. **622**(2): p. 313-318.
- [4] Benmakhlouf, A., A. Bentabet., A. Bouhemadou et A. Benghia Prediction of half-metallic properties for the AMnSe₂ (A=Rb, Cs) compounds from first-principle calculations. Journal of Magnetism and Magnetic Materials.
- [5] Kim, J. and T. Hughbanks, *Synthesis and Structures of New Layered Ternary Manganese Selenides: AMnSe₂ (A=Li, Na, K, Rb, Cs) and Na₂Mn₂Se₃*. Journal of Solid State Chemistry, 1999. **146**(1): p. 217-225.
- [6] Segall, M., Philip JD Lindan.,MJ Robert., CJ Pickard.,PJ Hasnip.,SJ Clank and MC Payne .*First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002. **14**(11): p. 2717.
- [7] Vanderbilt, D., *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. Physical Review B, 1990. **41**(11): p. 7892-7895.
- [8] Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*. Physical Review Letters, 1996. **77**(18): p. 3865.
- [9] S. L. Dudarev, G.A.B., S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, *Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study,* . Physical Review B, vol. 57, pp. 1505-1509, 1998.
- [10] Shanno, D.F., *On broyden-fletcher-goldfarb-shanno method*. Journal of Optimization Theory and Applications, 1985. **46**(1): p. 87-94.
- [11] Rappoport, D., et al., *Approximate Density Functionals: Which Should I Choose?* Encyclopedia of Inorganic Chemistry, 2009.
- [12] de Groot, R.A., et al., *New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets*. Physical Review Letters, 1983. **50**(25): p. 2024-2027.
- [13] Rozale, H., et al., *Ab-initio study of half-metallic ferromagnetism in the XC₂Sr (X= C, Si, Ge, and Sn) half-Heusler compounds*. Superlattices and Microstructures, 2014. **74**: p. 146-155.
- [14] A. Guechi, A.M., M. Chegaar, A. Bouhemadou, and N. Guechi., *Pressure effect on the structural, elastic, electronic and optical properties of the Zintl phase KAsSn, first principles study,* .Journal of Alloys and Compounds, vol. 623, pp. 219-228, 2015.
- [15] Benmakhlouf, A., *Simulation des propriétés optiques, électroniques, magnétiques et structurales des matériaux semi-conducteurs et/ou métalliques.*, in *Departement de Sciences exactes*2017, Bejaia.
- [16] Galanakis, I., P. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys*.Physical Review B, 2002. **66**(17): p. 174429.

COCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Par un calcul ab-initio effectué dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et la méthode des pseudopotentiels, nous avons effectué des calculs des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés NaMnSe_2 et NaMnO_2 en utilisant l'approximation GGA et GGA+U. D'après les résultats obtenus dans ce mémoire on peut tirer les conclusions suivantes :

- Les paramètres de maille calculés pour la structure trigonale du composé NaMnSe_2 sont en bon accord avec les résultats de mesure disponible dans la littérature.
- L'analyse des structures de bandes et la densité d'état électronique montrent que les deux composés ont un caractère métallique pour les spins majoritaires, et un caractère semi-conducteur pour les spins minoritaires. Ce qui révèle le comportement demi-métallique des deux composés.
- Le moment magnétique total calculé est un nombre entier égale à $4\mu_B$ dans les deux composés étudiés en utilisant les deux approximations GGA et GGA+U. Ce résultat est conforme au modèle de Slater-Pauling pour les matériaux demi-métalliques Heusler .
- Le moment magnétique totale est principalement originaire des atomes de manganèse Mn avec un faible apport des atomes de O (Se).
- L'analyse de la population entre liaison interatomique montre que la liaison entre les atomes Mn-O (Mn-Se) est une liaison covalente. Une telle condition est nécessaire pour les demi-métaux, selon de Groot.
- L'analyse de la population de charge de Mullikan indique que le transfert de charge se fait des atomes de Mn et Na vers les atomes de chalcogénures. Ceux-ci suggèrent les états de valence suivants : $[\text{Na Mn}]^{+x} \text{Q}_2^{-x}$ (Q=O, Se).
- Selon notre recherche bibliographique, aucun travail soit théorique ou expérimental n'existe sur le composé NaMnO_2 . Donc, nous considérons ce travail comme la première prédiction des propriétés physiques de ce composé.

ملخص:

في هذا العمل استعملنا طريقة الأمواج المستوية في إطار نظرية دالية الكثافة المشار إليها في برنامج الحساب CASTEP لحساب الخصائص البنيوية، الالكترونية والمغناطيسية للمركبين لحساب كمون التبادل والارتباط، اخترنا التقريبيين GGA و GGA+U ثوابت الخلية المحسوبة على توافق كبير مع النتائج المقاسة المتاحة. تحليل عصابة الطاقة وكثافة الحالات تبين ان كلا المركبين يتميزان بسلوك نصف معدن ، قيمة العزم المغناطيسي الكلي ناتج أساسا من ذرة المغنيزيوم Mn لكلا البنيتين وهو عدد صحيح يساوي $4\mu_B$ طاقة الربط تبين ان المركب الافتراضي $NaMnQ_2(Q=O,Se)$ يمكن يتواجد في حالة ذات الزمرة الفضائية البلورية $P1m3$.

الكلمات المفتاحية: نظرية دالية الكثافة، GGA+U، CASTEP، نصف ناقل، العزم المغناطيسي، المركب الافتراضي .

Résumé :

Dans ce travail nous avons utilisé la méthode des ondes planes dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) comme implémenté dans le code de calcul CASTEP pour calculer les propriétés structurale, électronique et magnétique de deux composés $NaMnQ_2$ ($Q= O, Se$). Pour le calcul du potentiel d'échange et de corrélation, nous avons choisis les deux approximations GGA et GGA+U. les paramètres de maille calculer sont en bon accord avec les résultats de mesure disponibles. L'analyse de la structure de bande et de la densité d'état montre que les deux composés sont caractérisés par un comportement demi-métallique. La valeur du moment magnétique totale du essentiellement à l'atome de Mn pour les deux structures est un nombre entier égale à $4\mu_B$. Le calcul d'énergie de cohésion montre que le composé hypothétique $NaMnO_2$ peut exister dans la phase trigonale du groupe d'espace $P1m3$.

Les mots clés : DFT, CASTEP, GGA+U, demi-métallique, moment magnétique, composé hypothétique.

Abstract:

In this work we used the plane wave method in the framework of the density functional theory (DFT) as implemented in CASTEP code to calculate the structural, electronic and magnetic properties of the two compounds $NaMnQ_2$ ($Q = O, Se$). To calculate the exchange-correlation potential, we have chosen the two approximations GGA and GGA + U. The computed cell parameters are in good agreement with the available measurement results. Analysis of the band structure and the density of states shows that both compounds are characterized by a half metallic behavior. The value of the total magnetic moment which is essentially due to Mn atom for the two structures is an integer equal to $4\mu_B$. The calculation of cohesion energy shows that the hypothetical compound $NaMnO_2$ can exist in the trigonal phase of the $P1m3$ space group.

Keywords: the density functional theory, CASTEP, GGA + U, demi-metallic, magnetic moment, the hypothetical compound.