



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

6149608

SIM 99/17



UNIVERSITÉ DE METZ

INSTITUT DE PHYSIQUE ELECTRONIQUE ET DE CHIMIE

THESE

Présentée

A l'Université de Metz

Pour obtenir le diplôme du

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Mention : physique

Discipline : physique du solide

Par

Lahcen KOUTTI

Etude de la densité électronique des phases paramagnétique et antiferromagnétique des monosulfures NiS, CoS et FeS de structure hexagonale dans l'approximation de la densité locale de spin.

Soutenue le **02 juillet 1999** devant la commission d'examen :

Rapporteurs	M. C. Demangeat	Directeur de recherche CNRS (UMR 46)
	M. P. Pécheur	Professeur à l'Ecole Européenne d'Ingénieur en Génie des Matériaux Ecole des Mines-Nancy
Examineurs	M. Dal Cappello	Professeur à l'Université de Metz
	M. B. Siberchicot	Ingénieur de recherche (CEA Bruyères le Chatel)
Directeur de thèse	M. J. Hugel	Professeur à l'Université de Metz

Laboratoire **L.P.L.I.-I.P.E.M.**

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 304516 9

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE
- METZ

N° inv.	19990415
Cote	S/M3 99/17
Loc	Magasin

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse Monsieur Joseph Hugel, Professeur à l'Université de Metz et responsable du Groupe de Structure Electronique des Milieux Denses du Laboratoire de Physique des Liquides et Interfaces (LPLI), pour m'avoir accueilli dans son équipe. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour la confiance, le soutien, et les précieux conseils qu'il m'a prodigués tout au long de ce travail.

Je tiens particulièrement à lui faire part de mon immense gratitude, pour tout ce qu'il m'a enseigné depuis mon entrée à l'Institut de Physique-Electronique et Chimie (IPC) de Metz).

Je suis sensible à l'honneur que me font Monsieur C. Demangeat, Directeur de recherche CNRS à l'Institut de Physique Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) et Monsieur P. Pécheur, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Lorraine Ecole des Mines de Nancy, d'avoir bien voulu accepter la charge de rapporteurs. Qu'ils soient ici assurés de ma profonde reconnaissance.

Monsieur B. Siberchicot Ingénieur de recherche CEA à Bruyères le Chatel et Monsieur C. Dal Cappello, Professeur à l'Université de Metz, m'ont fait l'honneur de participer à la commission d'examen. Je les remercie vivement de l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail.

Je tiens aussi à remercier tous les membres du Groupe de Structure Electronique des Milieux Denses, D. Fristot, S. Lang Maîtres de conférence à l'Université de Metz, O. Bengone (doctorant), M. Hadjhamou et le jeune G. Robert (stagiaires).

Je serai incomplet si je n'exprimai pas ma reconnaissance à P. Sénot, Angella secrétaire du LPLI, Madame Pierrot, pour leur assistance technique et leur sympathie ainsi qu'à tous le personnel de la bibliothèque de Metz (section Technopôle).

*Je remercie tous les membres de la famille **Rachati** pour le soutien qu'ils m'ont apporté.*

Mes remerciements vont aussi à Mrrouch et Aragra. Je remercie aussi toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail en particulier mes camarades de l'IPEM que j'ai omis de citer ici.

A mes parents, mes sœurs et mes frères,
A ma très chère fiancée Naïma

Quoi que je dise, je ne saurais exprimer l'amour et l'admiration que j'éprouve pour vous.

A mon frère si Mohamed qui est aussi mon premier maître pour son soutien financier constant depuis mes études primaire jusqu'aujourd'hui. Je dédie ce travail.

Table des matières

Table des figures	5
Liste des tableaux	7
1 Introduction générale.	9
Bibliographie	13
1 Formalisme général de détermination de la structure électronique d'un cristal.	15
1.1 Rappels sur les approximations à un électron.	15
1.1.1 Hamiltonien d'un cristal.	15
1.1.2 Approximations fondamentales de Born-Oppenheimer et de Hartree-Fock.	16
1.1.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité locale (LDA).	18
1.2 Méthode des fonctions localisées.	20
1.2.1 Principe de la méthode.	21
1.2.2 Définition de la base locale.	21
1.2.3 Potentiel d'échange et de corrélation.	22
1.3 Principe de la méthode LCAO.	23
1.3.1 Equation séculaire de la méthode LCAO.	24
1.3.2 Densité de charge LCAO du cristal.	25
1.4 Application du formalisme au cas d'un cristal.	27
1.4.1 Expression du potentiel cristallin.	27
1.4.2 Expression formelle des éléments de matrice.	30

Bibliographie	35
2 Application aux monosulfures de structure NiAs dans l'état antiferromagnétique et paramagnétique	37
2.1 Structure cristalline de NiS dans l'état paramagnétique et antiferromagnétique	38
2.1.1 Maille élémentaire.	38
2.1.2 Détermination des sous-réseaux associés aux groupes d'espace D_{6h}^4 et D_{3d}^3	39
2.2 Le groupe de translations primitives.	42
2.3 La zone de Brillouin de NiAs.	42
2.3.1 le réseau réciproque.	42
2.3.2 La première zone de Brillouin.	43
2.3.3 Définition d'un volume de base.	43
2.4 Fonctions de base à spin polarisé.	44
2.5 Expression des éléments de matrice diagonaux et non diagonaux. .	46
2.5.1 Définition du potentiel cristallin.	46
2.6 Expression des fonctions de base	47
2.7 Expression générale des éléments de matrice de l'hamiltonien. . .	48
2.7.1 Eléments de matrice entre les fonctions d'un même atome. .	48
2.7.2 Eléments de matrice entre deux fonctions appartenant à des sites différents: $\langle \phi_m^i H \phi_n^j \rangle$	49
2.8 Expression des éléments de la matrice H et S en fonction des intégrales à deux centres.	49
2.8.1 Eléments de matrice de l'hamiltonien du cristal.	49
Bibliographie	51
3 Correction de la méthode LSDA dans le cas des systèmes à fortes corrélations Coulombiennes.	53
3.1 Introduction.	54
3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA).	54
3.3 Correction LSDA+U.	55

3.4	Approximation du champ moyen.	57
3.5	Introduction de l'interaction Coulombienne U dans l'approximation LSDA.	59
3.6	Détermination des paramètres U et J.	60
3.7	Définition du moment magnétique.	61
Bibliographie		63
4	Densité d'états du sulfure de Nickel.	65
4.1	La transition isolant-métal dans NiS. Résultats expérimentaux et théoriques antérieurs.	65
4.1.1	Situation expérimentale.	65
4.1.2	Situation théorique.	66
4.2	Résultats: densité d'états de NiS.	69
4.2.1	Considérations pratiques: rayon des sphères muffin-tin, potentiels extérieur et intégration sur la zone de Brillouin. . .	69
4.2.2	Densités d'états paramagnétique de NiS.	70
4.2.3	Densités d'états antiferromagnétique de NiS.	75
4.3	Discussion des résultats LSDA.	80
4.3.1	Origine de la bande interdite.	80
4.3.2	effets de la pression.	84
4.3.3	effets de polarisation de spin.	86
4.4	Correction à la LSDA.	86
4.4.1	Approximation du gradient généralisé.	86
4.4.2	Correction LSDA+U.	89
4.4.3	Comparaison entre les densités théorique et expérimentale.	93
4.5	Influence de la base restreinte.	94
4.6	Conclusion.	99
Bibliographie		101
5	Etude de la densité d'états des sulfures de fer (FeS) et de cobalt (CoS).	105

Table des matières

5.1	Densité d'états du sulfure de fer.	105
5.1.1	Résultats	107
5.2	Discussion.	114
5.2.1	Ionicité et moment magnétique.	114
5.2.2	Interprétation des résultats de photoémission.	118
5.2.3	Conclusion.	122
5.3	Densité d'états électronique de CoS.	123
5.4	conclusion	130
	Bibliographie	131
6	Conclusion générale.	133
A	Expression formelle d'un élément de matrice.	137
B	Action d'un champ de ligands sur les électrons d.	143
B.0.1	Calcul de l'énergie des orbitales d dans dans le cadre de la théorie du champ cristallin.	143
B.0.2	Eléments de matrice des fonctions d	146

Table des figures

1.1	Représentation schématique du potentiel à symétrie sphérique $V^l(r-d_\mu)$ centré sur le site d_μ	29
1.2	Volume d'intégration et valeur du potentiel en hachuré pour l'évaluation des intégrales à deux centres premiers voisins (intégrales du type champ cristallin et potentiel).	33
2.1	Cellule primitive de la structure NiAs.	40
2.2	Structure magnétique de NiS décrite par T. Sparks et T. Komoto. [1]. Les atomes du soufre ne sont pas représentés.	41
2.3	Zone de Brillouin associée à la structure NiAs.	44
4.1	Représentation schématique de la densité d'états de NiS pour $T < T_t$ (a) modèle de transfert de charge (b) modèle de Mott-Hubbard.	67
4.2	Densités d'états totale et partielles paramagnétique dans l'approximation LDA pour NiS de groupe d'espace D_{6h}^4	72
4.3	Comparaison des densités paramagnétique expérimentale et théoriques pour NiS. (a) spectre de photoémission mesuré par Fujimori et al. [21], (b) densité d'états calculées par Raybaud et al. [28], (c) densité d'états du présent travail.	74
4.4	Densités d'états totale et partielles antiferromagnétique dans l'approximation LSDA pour NiS de groupe d'espace D_{3d}^3	76
4.5	NiS: Densités d'états totale et partielles correspondant à la matrice D_{6h}^4 (phase paramagnétique) et à l'échange antiferromagnétique (polarisation de spin).	78
4.6	NiS: Densités d'états totale et partielles correspondant à la matrice D_{3d}^3 (phase antiferromagnétique) et à l'échange paramagnétique (absence de polarisation de spin).	79
4.7	Densités d'états partielles associées aux fonctions 3d de NiS dans la phase antiferromagnétique D_{3d}^3	82
4.8	Modèle schématique de la densité d'états de NiS dans les phases paramagnétique et antiferromagnétique.	83

4.9	NiS: densité d'états totale et partielles de la phase antiferromagnétique D_{3d}^3 calculées avec l'approximation GGA version PW91 [30].	88
4.10	NiS: densités d'états totale et partielles de la phase antiferromagnétique calculées dans l'approximation LSDA+U (U=4 eV).	91
4.11	Densités d'états expérimentale pour les phases antiferromagnétique (a) et paramagnétique (b).	92
4.12	Valence-band photoemission spectra of NiS in the paramagnetic and antiferromagnetic phases compared with the theoretical spectra calculated from the energy-band densities of states. The dashed curves represent backgrounds due to secondary electrons. Fujimori et al. [19]	95
4.13	Variation du moment magnétique de spin en fonction de V_0^S , potentiel extérieur de l'atome du soufre lorsque le potentiel extérieur du métal V_0^{Ni} est fixé. (a) comparaison entre les résultats LSDA et LSDA+U, (b) comparaison entre les résultats LSDA et GGA [30].	96
4.14	Variation de l'ionicité en fonction du potentiel extérieur de l'atome du soufre V_0^S , lorsque le potentiel extérieur du métal est fixé. (a) comparaison entre les résultats LSDA et LSDA+U, (b) comparaison entre les résultats LSDA et GGA [30].	97
5.1	Densités partielles et totale LDA pour FeS dans la phase paramagnétique.	110
5.2	Densités partielles et totale LSDA pour FeS dans la phase antiferromagnétique. La séparation des pics de densité entre la bande $t_{2g\downarrow}$ occupée et la bande $e_{g\downarrow}$ vide est de 1.36 eV.	111
5.3	Densités partielles et totale de FeS correspondant à la solution LSDA+U (U=1.5 eV). La séparation des pics de densité entre les bandes $t_{2g\downarrow}$ occupées et $e_{g\downarrow}$ vide est de 1.41 eV.	115
5.4	Résultats expérimentaux du sulfure de fer empruntés à Shimada et Gopalakrishnan. (a) spectre XPS expérimental de la bande de valence d'après Gopalakrishnan [9]. (b) spectres de photoémission et BIS comparés avec la densité d'états théorique (élargies) de Shirai et al.[17] et Ikeda et al. [18] en trait continu.	120
5.5	Densités partielles et totale LDA pour CoS dans la phase paramagnétique.	125
5.6	Densités partielles et totale LSDA pour CoS dans la phase antiferromagnétique.	126
5.7	Densités partielles et totale de CoS correspondant à la solution LSDA+U (U=1.5 eV).	129

Liste des tableaux

2.1	Fonctions de base \uparrow	45
4.1	Paramètres structuraux pour NiS paramagnétique.	71
4.2	Pourcentage des orbitales majoritaires dans les bandes du soufre et du métal.	73
4.3	Paramètres structuraux pour NiS antiferromagnétique.	75
4.4	NiS: Comparaison du moment magnétique, de l'ionicté et de la bande interdite pour différentes approximations et simulations.	85
4.5	NiS: Evolution du moment magnétique, de l'ionicté et de la bande interdite pour différentes valeurs de U.	89
4.6	Pourcentage des états $3p$ du soufre dans les bandes de valence pour la solution LSDA.	98
4.7	Pourcentage des états $3p$ du soufre dans les bandes de valence pour la solution PW91.	98
4.8	Pourcentage des états $3p$ du soufre dans les bandes de valence pour la solution LSDA+U.	99
5.1	Paramètres structuraux pour FeS	108
5.2	Nombres d'occupation des orbitales de l'ion soufre et fer pour les approximations LSDA, GGA et LSDA+U.	113
5.3	Valeurs de grandeurs fondamentales en fonction de la correction U.	116
5.4	Valeurs de l'ionicté, du moment magnétique et de la séparation entre les bandes $t_{2g\uparrow}$ et $t_{2g\downarrow}$ due à la polarisation de spin pour les approches LSDA, GGA et LSDA+U.	117
5.5	Position des structures expérimentales et théoriques. Le zéro en énergie est pris au niveau de Fermi. Les énergies sont en eV.	121
5.6	Paramètres structuraux pour CoS	124
5.7	Valeurs de l'ionicté, du moment magnétique et de la séparation entre les bandes $t_{2g\uparrow}$ et $t_{2g\downarrow}$ due à la polarisation de spin pour la solution LSDA.	127
5.8	Nombres d'occupation des orbitales de l'ion soufre et cobalt pour l'approximation LSDA.	127

Liste des tableaux

5.9	CoS: Evolution du moment magnétique, de l'ionicté et de la bande interdite pour différentes valeurs de U	128
B.1	Parties angulaires des fonctions d	147

1 Introduction générale.

Les propriétés électriques et magnétiques des oxydes et des sulfures de métaux de transition ont été étudiés avec un grand intérêt pendant les quatre dernières décennies (Goodenough 1963 [1] et Adler 1968 [2]). Ils ont été le sujet idéal pour une recherche sur les états isolants et métalliques en raison de la large diversité de leurs propriétés électriques.

Le problème principal rencontré dans l'étude de ces composés provient de la difficulté d'obtenir des cristaux purs et stoechiométriques. La majeure partie des résultats mentionnés ont été obtenus dans des conditions expérimentales qui ne répondent plus aux critères actuels. En particulier la plupart des mesures de conductivité ont été effectués sur des échantillons contenant des impuretés et des défauts aléatoires de réseaux, conduisant à des valeurs erronées de la résistivité et de la constante de Hall. Il en résulte diverses interprétations du comportement électrique de ces matériaux à basse température selon les auteurs (état semiconducteur ou semimétallique). Avec les améliorations récentes des techniques de croissance et le développement de matériaux plus sophistiqués, il semble que l'on soit en mesure de clarifier la situation.

L'ensemble de ces matériaux peuvent être classés suivant leur comportement électrique en différenciant ceux qui sont des semi-conducteurs ou des isolants de ceux qui sont métalliques ou semi-métalliques. Les métaux se caractérisent par une basse résistivité de l'ordre de $10^{-2} - 10^{-6} \Omega.cm$ à la température ambiante et une augmentation linéaire lorsque la température augmente. Les isolants et les semi-conducteurs ont des résistivités de l'ordre de $10^3 - 10^{17} \Omega.cm$ à la température ambiante avec une diminution exponentielle de la résistivité en fonction de la température. Ces critères permettent d'identifier les bons isolants parmi les oxydes et sulfures des métaux de transition: NiO, CoO, MnO, FeO₃, CrO₃, MnS, FeS₂ et MnS₂. L'identification des matériaux à propriétés métalliques ne pose pas de problème. Ils correspondent aux composés TiO, CrO₂, NbO, RuO₂, ReO₃, TiS, CoS₂, et CuS₂.

Cependant il y a une troisième classe de matériaux qui ne tombent pas dans l'un des deux groupes mentionnés ci-dessus. Ces matériaux ont la propriété d'être des semi-conducteurs aux basses températures et de devenir métalliques aux températures élevées. Le sulfure de nickel (NiS) est le prototype (Sparks et Komoto 1968) [3] de ces matériaux qui présentent une transition isolant-métal. Les substances pour lesquelles une transition isolant-métal a été observée sont V_2O_3 , VO_2 , V_6O_{13} , Ti_2O_3 , NbO_2 , Fe_2O_4 , V_3O_5 , V_4O_7 , Ti_3O_5 , **NiS**, et **FeS**.

Les composés de métaux de transition ont longtemps présentés des difficultés lorsqu'on a fait appel à la théorie des bandes pour obtenir la densité d'états électroniques de l'état fondamental. En effet il a été confirmé que certains composés de métaux de transition ne pouvaient pas être décrits par une simple théorie de bande. La théorie classique prédit que NiO est un métal alors qu'il est un bon isolant au dessus et en dessous de la température de Néel T_N , tandis que NiS est un semi-conducteur au dessous de T_N et métallique au dessus. L'échec de la théorie de bande classique vient du fait qu'elle ne tient pas compte suffisamment des effets de la corrélation électronique. La possibilité d'une bande interdite dans la densité d'états résultant du 'splitting' des bandes a été noté par Slater (1951) [4] et Morin (1959) [5]. Mott (1961) [6] a proposé qu'au dessus d'une certaine distance inter-atomique critique, l'interaction de Coulomb entre les électrons de spin opposé sur le même atome puisse produire une bande interdite dans la densité d'états. Une description quantitative de ce modèle a été décrite par Hubbard (1964) [7].

Le but de notre travail est d'étudier les états électroniques dans les phases paramagnétique et antiferromagnétique de composés présentant une transition-isolant-métal comme NiS et FeS. Nous utilisons l'approche de la fonctionnelle de la densité locale améliorée par diverses corrections (GGA et LSDA+U) pour déterminer dans quelles conditions apparaît une bande interdite dans un modèle à un électron.

Ce travail est composé de cinq chapitres.

Le formalisme de la méthode de calcul utilisé est présenté dans le premier cha-

pitre. Nous rappelons brièvement les différentes approximations qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Nous développons le formalisme général de la méthode de combinaison linéaire des orbitales atomiques (CLOA) auto-cohérente dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité locale.

Le formalisme ainsi établi est appliqué dans le deuxième chapitre au cas des sulfures de métaux de transition ayant NiAs comme structure dans leurs phases paramagnétique et antiferromagnétique. Cette étude sert à calculer les éléments de matrice de l'hamiltonien intervenant dans le déterminant séculaire.

Le troisième chapitre est consacré à la correction de la méthode LSDA. Nous décrivons très brièvement deux corrections qui ont été proposées pour améliorer les résultats de la simple LSDA.

Les résultats de notre travail consacré au sulfure de nickel sont exposés dans le quatrième chapitre. Nous les comparons aux résultats donnés dans la littérature et nous mettons l'accent sur l'origine de la bande interdite.

Le dernier chapitre est réservé à l'étude des densités d'états du sulfure de fer et du sulfure de cobalt. Nos résultats sont comparés aux autres études théoriques et expérimentales de photoémission.

Nous terminons notre travail par une conclusion générale dans laquelle nous récapitulons les différents résultats où nous présentons des perspectives de travaux futurs.

Bibliographie

- [1] Goodenough, J. B., 1963, *Magnetism and the Chemical Bond* (New York: *interscience*).
- [2] D. Adler Rev.Mod.Phys., **40**, 714 (1968).
- [3] Sparks, J. T., and Komoto, T., Rev.Mod.Phys., **40**, 752 (1968).
- [4] Slater, J., Phys.Rev., **81**, 385 (1951).
- [5] Morin, F. J., Phys.Rev.Lett., **3**, 34 (1959).
- [6] Mott, N. F., Phil.Mag., **6**, 287 (1961).
- [7] Hubbard, J., Proc.R.Soc. **A**, **277** (1964).

Bibliographie

Chapitre 1

Formalisme général de détermination de la structure électronique d'un cristal.

Pour rendre possible l'étude de la structure électronique d'un solide ordonné il est nécessaire de faire un certain nombre d'approximations fondamentales inhérentes à la quasi-totalité des méthodes de calcul de la structure électronique.

Nous nous proposons dans ce chapitre de présenter les différentes étapes théoriques de la procédure autocohérente employée pour déterminer la densité électronique. La première partie est consacrée au rappel des approximations à un électron. Dans la deuxième partie nous présentons la méthode des fonctions localisées autocohérente. La procédure LCAO appliquée aux fonctions localisées est exposée dans la troisième partie. L'application du formalisme au cas d'un cristal est traité dans la dernière partie.

1.1 Rappels sur les approximations à un électron.

1.1.1 Hamiltonien d'un cristal.

On ne sait pas résoudre analytiquement le problème de trois particules en interaction dans le cadre de la mécanique classique. Il en est de même en mécanique quantique et il faut avoir recours à des approximations. Nous allons nous intéresser aux termes les plus importants de l'hamiltonien et négliger toutes les

corrections d'origine relativiste comme le couplage spin-orbite par exemple.

Dans le cristal l'ensemble des électrons et des noyaux en interaction est décrit par l'hamiltonien total du système de la forme :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{eN} \quad (1.1)$$

T_e et T_N sont respectivement l'énergie cinétique des électrons et des noyaux. V_{ee} , V_{NN} et V_{eN} indiquent respectivement les interactions électron-électrons, noyau-noyaux et électron-noyaux.

1.1.2 Approximations fondamentales de Born-Oppenheimer et de Hartree-Fock.

Elle repose sur le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus grande que celles des électrons. L'approximation de Born-Oppenheimer [1] suppose que le mouvement des électrons et celui des noyaux sont découplés ce qui signifie qu'un vecteur d'état du système peut être écrit comme le produit d'un vecteur d'état $|\psi_{ele}\rangle$ décrivant le mouvement des électrons par un vecteur d'état $|\psi_n\rangle$ décrivant le mouvement des noyaux.

$$|\psi_{sys}\rangle = |\psi_{ele}\rangle \cdot |\psi_n\rangle \quad (1.2)$$

La séparabilité entre le mouvement électronique et le mouvement nucléaire ne signifie pas que le dernier ne joue pas un rôle important. En effet c'est le mouvement des noyaux qui est responsable des vibrations ou des rotations de la molécule. L'approximation veut dire simplement que le traitement des vibrations et des rotations peut être fait en supposant qu'à chaque instant les électrons sont dans un état stationnaire calculé en supposant que les noyaux restent fixes (approximation adiabatique). L'hamiltonien du système d'électrons est alors :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} = -\sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,l} \frac{e^2 Z_l}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{r}_i|} \quad (1.3)$$

1.1. Rappels sur les approximations à un électron.

Pour chaque configuration nucléaire on considère le problème aux valeurs propres électroniques suivant:

$$(T_e + V_{ee} + V_{eN}) |\psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle = E_n(\mathbf{R}) |\psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle \quad (1.4)$$

n indique les nombres quantiques pour les coordonnées électroniques \mathbf{r} (spatiale et de spin). Le problème qui se pose alors est celui des corrélations entre ces électrons, soit en fait celui du choix de la fonction d'onde globale du système. En théorie de bandes on suppose que cette fonction d'onde peut être approximée par un produit antisymétrique [2] ("déterminant de Slater") des fonctions d'onde monoélectroniques. Ces fonctions "à un électron" sont alors déterminées en minimisant l'énergie totale du système. Cette approximation "à un électron" dite de Hartree-Fock revient à négliger toutes les corrélations entre électrons, sauf celles découlant du principe d'exclusion de Pauli. On est alors conduit à résoudre un système d'équations intégro-différentielles monoélectroniques de la forme [3]:

$$H_{HF}\psi_n(\mathbf{r}) = E_n\psi_n(\mathbf{r}) \quad (1.5)$$

avec $H_{HF} = H_0 + V^{coul} + V^{ech}$

H_0 est la somme de l'opérateur d'énergie cinétique pour l'électron de coordonnées \mathbf{r} (spatiale et de spin), et de l'énergie potentielle de cet électron dans le champ des noyaux.

$$V^{coul}(\mathbf{r}) = e^2 \sum_j \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_1)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 \quad (1.6)$$

$$V^{ech}\psi_n(\mathbf{r}) = -e^2 \sum_j \psi_j(\mathbf{r}) \int \frac{\psi_j^+(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 \quad (1.7)$$

Les équations ci-dessus se résolvent de manière self-consistante, c'est à dire que le calcul de ψ à la n^{ieme} itération permet de déterminer les valeurs de V^{coul} et V^{ech} pour l'itération suivante, le processus étant répété jusqu'à la convergence.

Le formalisme de la méthode variationnelle de Hartree-Fock néglige les corrélations de trajectoires des électrons de spin opposé. Selon cette méthode deux électrons de spins antiparallèles peuvent être au même endroit de l'espace.

Les calculs reposant sur la méthode Hartree-Fock sont très coûteux en dimension et en temps pour des systèmes à grand nombre d'électrons. Ces difficultés donnent un intérêt tout particulier à la théorie de la fonctionnelle densité qui est une quantité plus facile à décrire que tous les détails de la fonction d'onde. $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$.

1.1.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité locale (LDA).

La théorie de la fonctionnelle de la densité (TFD) repose sur une approche assez différente des méthodes qui se basent sur la fonction d'onde. Son développement repose sur un théorème [4] énoncé par Hohenberg et Kohn qui ont montré que toutes les propriétés d'un système dans l'état fondamental non dégénéré sont complètement déterminées par sa densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ [5, 6]. Formellement l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, fonctionnelle qui demeure inconnue du fait de l'impossibilité de résoudre exactement un problème à plusieurs électrons. Par ailleurs, Kohn et Sham [7] ont étendu à la densité électronique le principe variationnel en montrant que la fonction $\rho(\mathbf{r})$ exacte correspond au minimum de l'énergie. Moyennant une décomposition de celle-ci en un terme d'énergie cinétique, un terme d'interaction coulombienne des électrons entre eux et avec les noyaux et un terme complémentaire rassemblant les contributions liées aux effets d'échange et de corrélation. Le problème se ramène à la recherche d'une expression approchée pour évaluer le terme d'échange-corrélation à partir de la densité.

Les travaux de Hohenberg et Kohn [6] et de Kohn et Sham [7] en (1964) et (1965) respectivement ont montré que le rôle de la densité est réellement crucial. En effet Hohenberg et Kohn montrèrent [6, 7] que l'hamiltonien d'un système est déterminé de façon univoque par la densité de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r})$. Selon la formulation de Kohn-Sham, l'énergie d'un gaz non homogène d'électrons interagissants dans un potentiel statique $V(\mathbf{r})$ s'écrit:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})\mathbf{d}\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.8)$$

Cette énergie est minimale pour la densité exacte du système. $F[\rho(\mathbf{r})]$ est une fonctionnelle universelle de la densité qui s'écrit formellement sous la forme:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.9)$$

où $T[\rho(\mathbf{r})]$ représente l'énergie cinétique d'un système d'électrons non interagissants de densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Il ne correspond pas à l'énergie cinétique réelle du système considéré. Le terme $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation du système d'électrons interagissants de densité $\rho(\mathbf{r})$. Il contient en outre ce qu'on ignore dans la fonctionnelle $E[\rho(\mathbf{r})]$. La forme mathématique de $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est inconnue, cependant on trouve dans la littérature le développement [7] suivant:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} + \int \epsilon_{xc}^2[\rho(\mathbf{r})]|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2 + \dots \quad (1.10)$$

Cette expression reste tout de même compliquée. Ce qui nous amène à faire des approximations parmi lesquelles l'approximation de la densité locale désignée par (LDA). D'une façon schématique cette approximation suppose qu'un électron qui se trouve dans une position donnée de l'espace n'est pas sensible à la non homogénéité de la densité électronique. Ceci revient à négliger les termes en gradient de la densité de la relation (1.10). Dans ces conditions l'énergie d'échange-corrélation s'écrit:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \simeq \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (1.11)$$

La quantité ϵ_{xc} est définie comme étant l'énergie d'échange-corrélation par électron pour un système d'électrons de densité uniforme $\rho(\mathbf{r})$. Le potentiel d'échange-corrélation est donné par

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \epsilon_{xc} + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad (1.12)$$

Le potentiel total $V(\mathbf{r})$ auquel est soumis un électron dans le cristal est alors la somme d'un potentiel créé par les ions du cristal et d'un potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$

qui se décompose en un terme coulombien et d'un terme d'échange-corrélation V_{xc} .

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (1.13)$$

On ramène de cette façon la description d'un système d'électrons en interaction au problème d'un système d'électrons non interagissants. Chaque particule est soumise à un potentiel effectif et admet une équation similaire à la formulation conventionnelle de Hartree-Fock.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.14)$$

Cette équation est appelée l'équation de Kohn-Sham. La densité totale du système d'électrons est définie à partir des fonctions individuelles $\psi_i(\mathbf{r})$ par la relation :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.15)$$

La procédure de calcul est autocohérente ayant pour point de départ des fonctions d'onde atomiques tabulées qui permettent de calculer $\rho(\mathbf{r})$ et donc le potentiel total. L'équation aux valeurs propres est alors résolue afin d'obtenir les nouvelles fonctions d'onde et la procédure est répétée jusqu'à ce que la convergence désirée est atteinte.

1.2 Méthode des fonctions localisées.

Les fonctions localisées sont obtenues par la résolution autocohérente d'une équation de Kohn Sham locale. On divise l'espace en deux régions: une région muffin-tin où le potentiel est égal au potentiel habituel et en dehors de la sphère muffin-tin on introduit un potentiel constant. L'introduction [8] du potentiel V_0 à l'extérieur à pour but de localiser les fonctions afin de pouvoir les utiliser dans l'approximation LCAO. La présence de V_0 joue le rôle d'une barrière de potentiel qui confine spatialement les fonctions.

1.2.1 Principe de la méthode.

Le procédé de calcul est divisé en deux étapes. Dans un premier temps on détermine une base d'orbitales localisées utilisées dans le développement des fonctions de Bloch. La deuxième étape correspond au calcul de la densité électronique et des nombres d'occupation des orbitales. A chaque cycle on recalcule la nouvelle base.

1.2.2 Définition de la base locale.

Les fonctions localisées proviennent de la résolution de l'équation de Kohn-Sham à une particule. L'équation de Kohn-Sham pour les fonctions localisées d'un site l portant un noyau de charge eZ^l s'écrit:

$$H^{\sigma(l)}(\mathbf{r})\phi^{\sigma(l)}(\mathbf{r}) = E_n^{\sigma(l)}\phi^{\sigma(l)}(\mathbf{r}) \quad (1.16)$$

l'hamiltonien local est défini par:

$$H^{\sigma(l)}(\mathbf{r}) = \frac{P^2}{2m} - \frac{Z^l e^2}{r} + V_{coul}^l(\mathbf{r}) + V_{intercell}^l(\mathbf{r}) + V_{ech-corr}^{\sigma(l)}(\mathbf{r}) \quad (1.17)$$

à l'intérieur de la cellule

$$H^{\sigma(l)}(\mathbf{r}) = \frac{P^2}{2m} + V_0^l \quad \text{à l'extérieur de la cellule} \quad (1.18)$$

L'indice σ désigne la direction de spin (\uparrow ou \downarrow). Le potentiel de Coulomb dans la relation (1.17) est exprimé à partir de la densité électronique en moyenne sphérique par:

$$V_{coul}^l(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{r} \int_0^r \rho_{tot}^l(r') dr' + e^2 \int_r^\infty \rho_{tot}^l(r') \frac{dr'}{r'} \quad (1.19)$$

Le potentiel dû aux autres cellules représente la contribution à longue portée des charges ioniques localisées sur les sites du cristal.

$$V_{intercell}^l(\mathbf{r}) = \sum_{l' \neq l} \frac{e^2 q_{l'}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{l'}|} \quad (1.20)$$

q_i donne la valeur et le signe de la charge ionique en unité de charge élémentaire ($1.62 \cdot 10^{-19}$ C). Cette sommation se sépare en une contribution à symétrie sphérique correspondant au potentiel de Madelung plus des contributions qui se développent en harmoniques sphériques respectant la symétrie du cristal.

V_{coul}^l et $V_{intercell}^l$ ne dépendent pas de la direction de spin et ils s'expriment de la même façon pour les électrons de spin \uparrow et les électrons de spin \downarrow .

1.2.3 Potentiel d'échange et de corrélation.

$V_{ech-corr}^l$ décrit l'échange et les corrélations d'un électron avec l'ensemble des autres électrons; deux électrons de spins opposés ne ressentent pas le même potentiel.

Le potentiel que nous adoptons est celui suggéré par Von Barth et Hedin [9]. C'est un potentiel qui fait intervenir un terme décrivant les corrélations électroniques et une contribution correspondant au potentiel d'échange de Slater pour chaque direction de spin. Ce potentiel d'échange-corrélation s'exprime différemment pour les électrons \uparrow et les électrons \downarrow . Nous donnons ci-dessous les expressions analytiques de $V_{ech-corr}^\uparrow$ et $V_{ech-corr}^\downarrow$.

$$\begin{aligned} V_{ech-corr}^\uparrow(t) &= -e^2 \left[\frac{(1+t)^{\frac{1}{3}}}{\pi \alpha_0 r_s} + \frac{1}{2} c_p \ln \left(1 + \frac{r_p}{r_s} \right) \right] \\ &\quad - 2.5649 e^2 \left[(1+t)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \left[c_f F \left(\frac{r_f}{r_s} \right) - c_p F \left(\frac{r_p}{r_s} \right) \right] \end{aligned} \quad (1.21)$$

$$\begin{aligned} V_{ech-corr}^\downarrow(t) &= -e^2 \left[\frac{(1-t)^{\frac{1}{3}}}{\pi \alpha_0 r_s} + \frac{1}{2} c_p \ln \left(1 + \frac{r_p}{r_s} \right) \right] \\ &\quad - 2.5649 e^2 \left[(1-t)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \left[c_f F \left(\frac{r_f}{r_s} \right) - c_p F \left(\frac{r_p}{r_s} \right) \right] \end{aligned} \quad (1.22)$$

$$\text{avec } t = \frac{\rho_{tot}^{\uparrow(l)} - \rho_{tot}^{\downarrow(l)}}{\rho_{tot}^{\uparrow(l)}}$$

$\rho_{tot}^{\uparrow(l)}$ et $\rho_{tot}^{\downarrow(l)}$ représentent respectivement la densité électronique des spins \uparrow et des spins \downarrow .

La fonction F et les paramètres α_0 et r_s sont définies de la manière suivante:

$$F(u) = (1 + u^3) \ln \left(1 + \frac{1}{u} \right) + \frac{u}{2} - u^2 - \frac{1}{3} \quad (1.23)$$

$$\alpha_0 = \left[\frac{4}{9\pi} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (1.24)$$

$$r_s = \left[\frac{3}{4\pi a_0^3 \rho_{tot}^l} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (1.25)$$

a_0 étant le rayon de la première orbite de Bohr.

Pour les paramètres c_p , c_f , r_p et r_f nous empruntons les valeurs dues à Moruzzi et al [10] qui ont obtenu de bons résultats dans le calcul des propriétés électroniques de certains semi-conducteurs.

$$c_p = 0.045$$

$$c_f = 0.5 c_p$$

$$r_p = 21$$

$$r_f = 2^{\frac{4}{3}} r_p$$

Les orbitales localisées servent à construire les fonctions de Bloch et les densités locales $\rho_{tot}^{\sigma(l)}(\mathbf{r})$ centrées sur chaque site l . L'expression de cette densité locale est :

$$\rho_{tot}^{\sigma(l)}(\mathbf{r}) = \sum_{n,l}^{occ} P_{nl}^{\sigma(l)} |\phi_{nl}^{\sigma(l)}|^2 \quad (1.26)$$

P_{nl} est le nombre d'occupation et la somme se fait sur toute les orbitales occupées.

1.3 Principe de la méthode LCAO.

Historiquement la méthode de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) a été introduite pour les cristaux parfaits par Bloch [11] et a été améliorée plus tard par Slater et Koster [12]. Elle s'est avérée être un outil très utile pour le calcul de la structure électronique des cristaux. La version particulière utilisée lors de nos exploitations numériques a été discutée dans la référence [13].

C'est une méthode simple et physiquement transparente. Afin de donner des résultats raisonnables pour les composés de métaux de transition la méthode doit traiter convenablement les bandes larges et étroites tout en utilisant un potentiel cristallin réaliste.

1.3.1 Equation séculaire de la méthode LCAO.

Dans cette méthode les fonctions de base obéissant au théorème de Bloch sont les " sommes de Bloch " construites dans notre cas sur des fonctions localisées obtenues par un hamiltonien local.

$$\Phi_m(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_l} \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu - \mathbf{R}_l) \quad (1.27)$$

N représente le nombre de cellules unités du cristal.

\mathbf{R}_l est un vecteur de translation primitive.

\mathbf{d}_μ désigne la position de l'atome μ dans la cellule unité. $\psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu - \mathbf{R}_l)$ est une orbitale localisée atomique de spin donné centrée sur un site μ de la cellule l . L'indice m désigne simultanément la nature de l'ion et le type de la fonction d'onde. La sommation sur l s'effectue sur toute les cellules unités.

La fonction d'onde du cristal de vecteur d'onde \mathbf{k} s'exprime par une combinaison linéaire de fonctions de Bloch.

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{m=1}^M a_m(\mathbf{k}) \Phi_m(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (1.28)$$

La somme sur m est finie et comporte M fonctions de base servant à la description des bandes.

L'hamiltonien monoélectronique décrivant un électron dans le cristal est de la forme:

$$H(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{crist}(\mathbf{r}) \quad (1.29)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger

$$H(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E(\mathbf{k}) \Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (1.30)$$

nous donne les énergies et les fonctions d'ondes associées aux électrons du cristal. Maintenant on introduit l'expression (1.28) dans (1.30) et on multiplie cette relation par Φ_n , on obtient un ensemble d'équations linéaires simultanées dépendant des M constantes inconnues $a_m(\mathbf{k})$.

$$\sum_m a_m(\mathbf{k}) \left[\langle \Phi_n | H | \Phi_m \rangle - E(\mathbf{k}) \langle \Phi_n | \Phi_m \rangle \right] = 0 \quad (1.31)$$

La condition d'existence d'une solution est que le déterminant des coefficients $\langle \Phi_n | H | \Phi_m \rangle$ et $\langle \Phi_n | \Phi_m \rangle$ soit nul.

$$\| \langle \Phi_n | H | \Phi_m \rangle - E(\mathbf{k}) \langle \Phi_n | \Phi_m \rangle \| = 0 \quad (1.32)$$

On pose $\langle \Phi_n | H | \Phi_m \rangle = H_{nm}$ et $\langle \Phi_n | \Phi_m \rangle = S_{nm}$.

L'équation séculaire à résoudre s'écrit:

$$\| H_{nm} - E(\mathbf{k}) S_{nm} \| = 0 \quad (1.33)$$

où H_{nm} et S_{nm} peuvent être considérés comme les éléments de deux matrices H et S . H est la matrice associée à l'hamiltonien construit sur la base des fonctions de Bloch et S la matrice de recouvrement.

1.3.2 Densité de charge LCAO du cristal.

Dans ce paragraphe nous développons les expressions des densités électroniques autour de chaque site du cristal. La connaissance de ces densités est nécessaire pour mener un calcul autocohérent. La résolution de l'équation de Kohn-Sham permet d'obtenir les fonctions localisées. La connaissance de ces fonctions permet de calculer la densité de charge du cristal.

La densité de charge associée à la bande λ est définie par:

$$\rho_\lambda(\mathbf{r}) = e \sum_{\mathbf{k} \in ZB} \Psi_\lambda^+(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \Psi_\lambda(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (1.34)$$

$\Psi_\lambda(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ est la fonction cristalline monoélectronique correspondant à la valeur $E_\lambda(\mathbf{k})$ de la bande λ . La fonction associée à la bande λ a pour expression:

$$\Psi_\lambda(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^M C_i^\lambda(\mathbf{k}) \Phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (1.35)$$

Les $\Phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ représentent les fonctions de Bloch, M étant la dimension de la base. Dans ces conditions l'expression de la densité associée à la bande λ devient :

$$\rho_\lambda(\mathbf{r}) = e \sum_{\mathbf{k} \in ZB} \sum_{i,j}^M C_i^{\lambda+}(\mathbf{k}) C_j^\lambda(\mathbf{k}) \Phi_i^+(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (1.36)$$

En définissant :

$$\rho_{\lambda,ij}(\mathbf{r}) = e \sum_{\mathbf{k} \in ZB} C_i^{\lambda+}(\mathbf{k}) C_j^\lambda(\mathbf{k}) \Phi_i^+(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (1.37)$$

La densité de charge associée à la bande λ s'écrit:

$$\rho_\lambda(\mathbf{r}) = \sum_{i,j}^M \rho_{\lambda,ij}(\mathbf{r}) \quad (1.38)$$

avec $\rho_{\lambda,ij}(\mathbf{r}) = \rho_{\lambda,ji}^+(\mathbf{r})$

La densité de charge de l'état fondamental du cristal est exprimée à partir des fonctions d'onde $\Psi_\lambda(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ du cristal et s'écrit:

$$\rho_c(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda}^{occ} \rho_\lambda(\mathbf{r}) = e \sum_{\mathbf{k} \in ZB} \Psi_\lambda^+(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \Psi_\lambda(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (1.39)$$

La sommation s'effectue sur toute la zone de Brillouin et sur toutes les bandes occupées.

Dans la pratique nous employons une densité de charge radiale afin de résoudre l'équation de Poisson.

Les éléments de la matrice densité sont définis par:

$$\rho_{i,j}(\mathbf{r}) = e \sum_{\lambda}^{occ} \sum_{\mathbf{k} \in ZB} C_i^{\lambda+}(\mathbf{k}) C_j^\lambda(\mathbf{k}) \Phi_i^+(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (1.40)$$

on peut alors écrire la densité par la formule condensée suivante:

$$\rho_{crist}(\mathbf{r}) = \sum_{i,j} \rho_{i,j}(\mathbf{r}) \quad (1.41)$$

Pour obtenir une densité radiale on intègre tous les éléments de matrice suivant $d\Omega_{\theta,\phi}$.

$$\rho_{i,j}(r) = \int_{\Omega_{\theta,\phi}} \rho_{i,j}(\mathbf{r}) d\Omega_{\theta,\phi} \quad (1.42)$$

La connaissance des éléments de matrice $\rho_{i,j}(\mathbf{r})$ sert à définir la population attachée à une fonction de Bloch Φ_i par la relation :

$$P_i = \int \rho_i(r) dr \quad (1.43)$$

La population attachée à chaque orbitale peut être utilisée comme test de convergence. En effet on peut arrêter les itérations lorsque la valeur de P_i reste constante. Enfin l'ionicité est définie par la relation suivante:

$$Q = Z - \sum_i P_i \quad (1.44)$$

1.4 Application du formalisme au cas d'un cristal.

1.4.1 Expression du potentiel cristallin.

Le potentiel du cristal ne correspond pas à la simple superposition des potentiels d'ions ou d'atomes libres parce qu'il est construit à partir des potentiels qui tiennent compte de l'environnement cristallin.

Potentiel de l'hamiltonien local.

Le potentiel $V^l(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu)$, où d_μ désigne un atome ou un ion dans la cellule élémentaire se déduit de la relation (1.17) de l'hamiltonien local. Le potentiel de Coulomb et celui d'échange-corrélation sont à symétrie sphérique. La symétrie du cristal intervient grâce au potentiel provenant des autres cellules selon la relation (1.20).

$$V_{intercell}^l(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu) = V_{Mad}^l + V_{sym-crist}^l(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu) \quad (1.45)$$

V_{Mad}^l est appelé potentiel de Madelung et représente le terme d'ordre zéro du développement de la relation (1.20). Il est constant et déplace rigidement le potentiel d'un site.

Le terme $V_{sym-crist}^l(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu)$ s'exprime en fonction des harmonique sphériques compatibles avec la symétrie du réseau. Il lève la dégénérescence des niveaux d (voir annexe B).

Comme les cellules élémentaires de chaque site l sont approximées par des sphères de rayon fini r_l , le potentiel de l'hamiltonien local s'écrit sous la forme:

$$V^l(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu) = -\frac{Z e^2}{r} + V_{coul}^l(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu) + V_{ech-corr}^l(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu) \quad (1.46)$$

$$+ V_{Mad}^l r < r_l + V_0^l r > r_l + V_{sym-crist}^l(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu)$$

La partie du potentiel à symétrie sphérique a pour expression:

$$V^l(r - d_\mu) = V_{r < r_l}^l(r - d_\mu) + V_0^l r > r_l \quad (1.47)$$

Le potentiel à l'intérieur de la sphère de rayon r_l est donné par:

$$V_{r < r_l}^l(r - d_\mu) = -\frac{Z e^2}{r} + V_{coul}^l(r - d_\mu) + V_{ech-corr}^l(r - d_\mu) \quad (1.48)$$

$$+ V_{Mad}^l r < r_l$$

Le potentiel de l'hamiltonien local $V^l(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu)$ fait intervenir le voisinage du site par l'intermédiaire de la densité totale dans la partie à symétrie sphérique et la nature du réseau dans le potentiel $V_{sym-crist}^l(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu)$.

La résolution de l'hamiltonien local se fait avec le potentiel à symétrie sphérique représenté schématiquement par la figure (1.1).

Définition du potentiel cristallin.

A chaque site du cristal est associée une sphère de potentiel dont le rayon est en rapport avec les dimensions des atomes qui le constituent. Pour un composé binaire les atomes de même type sont deuxième voisins et porteront des potentiels tangents s'ils sont de plus grand rayon. Les atomes premiers voisins autour de l'atome origine précédent auront des sphères de potentiels qui se recouvrent dont le rayon est fixé de manière à occuper au mieux le volume du cristal. Dans les régions limitées du cristal non occupées par les sphères de potentiel nous convenons de prendre le potentiel égal à zéro.

$$V_{crist}(\mathbf{r}) = \sum_{d_\mu} \sum_{R_l} V^\mu(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu - \mathbf{R}_l) \quad (1.49)$$

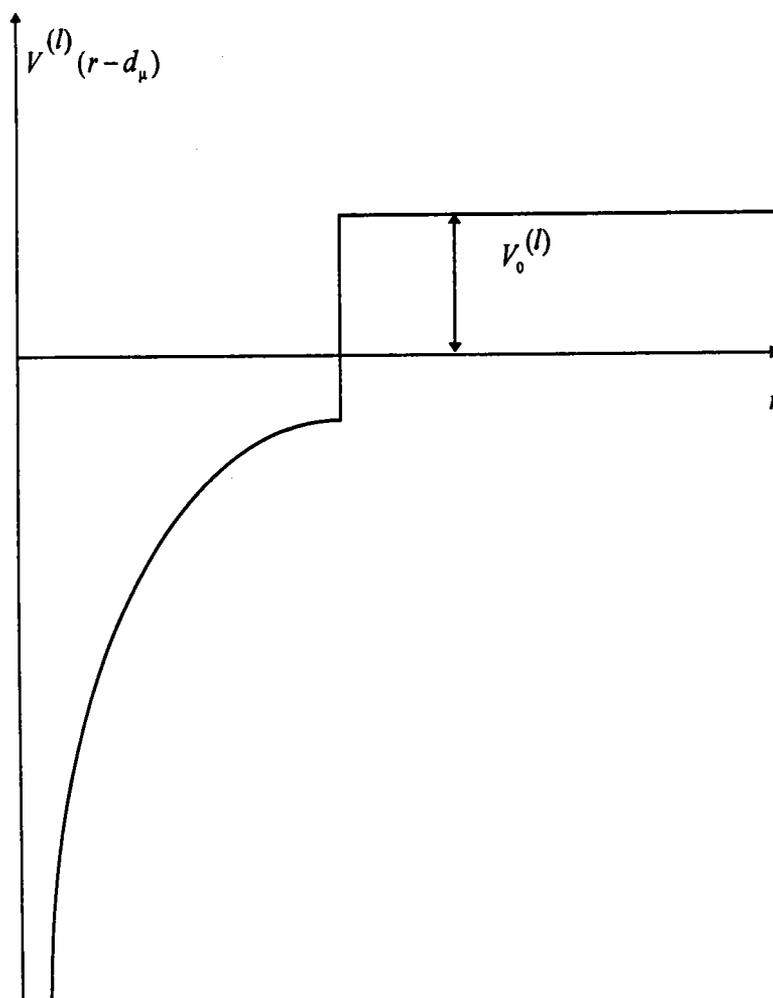


FIG. 1.1 - Représentation schématique du potentiel à symétrie sphérique $V^l(r - d_\mu)$ centré sur le site d_μ .

La partie sphérique de V_{crist} est définie comme étant la somme des potentiels sphériques locaux attachés à chaque site du réseau, il ne faut pas ajouter deux fois ces potentiels dans la région commune aux sphères. Le potentiel du cristal s'exprime formellement par :

$$V_{crist}(\mathbf{r}) = \sum_{d_\mu} \sum_{R_l} V^\mu(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu - \mathbf{R}_l) + \sum_{d_\mu} \sum_{R_l} V_{sym-crist}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu - \mathbf{R}_l) \quad (1.50)$$

La sommation sur μ s'effectue sur les ions ou atomes appartenant à la cellule élémentaire.

1.4.2 Expression formelle des éléments de matrice.

Le développement détaillé des éléments de matrice est indiqué dans la référence [14]. Nous nous limiterons à donner l'expression finale et la signification physique des différents termes. La procédure LCAO appliquée aux fonctions localisées est différente de la méthode classique. La première modification provient du recouvrement des sphères de potentiels. La deuxième modification réside dans la compensation du potentiel extérieur V_0 dans les éléments de matrice.

Expression d'un élément de matrice diagonal $H_{mm} = \langle \Phi_m | H | \Phi_m \rangle$.

L'expression formelle d'un élément de matrice diagonal est :

$$H_{mm} = \frac{1}{N} \sum_{\nu \nu'} e^{i \mathbf{k} \mathbf{R}_{\nu'}} \langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu - \mathbf{R}_{\nu'}) | H | e^{i \mathbf{k} \mathbf{R}_\nu} \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu - \mathbf{R}_\nu) \rangle \quad (1.51)$$

La sommation sur ν et ν' s'étend sur tout le cristal. La symétrie de translation permet de supprimer un indice et de simplifier par $\frac{1}{N}$.

$$H_{mm} = \sum_{\nu} e^{i \mathbf{k} \mathbf{R}_\nu} \langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu) | H | \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu - \mathbf{R}_\nu) \rangle \quad (1.52)$$

Afin de nous servir des résultats de l'hamiltonien local en particulier des niveaux d'énergies des fonctions localisées, nous réalisons une opération " blanche " en additionnant et en soustrayant le potentiel extérieur dans l'hamiltonien du cristal.

Par ailleurs lorsque nous développons l'expression (1.52) nous considérons toujours le potentiel local sous forme sphérique, la partie du potentiel qui dépend de la symétrie du cristal étant traitée en perturbation.

$$H_{mm} = \sum_{\nu} e^{i \mathbf{kR}_{\nu}} \langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu}) | -\nabla^2 + \sum_{\mu} \sum_{\nu'} V^{\mu}(r - d_{\mu} - R_{\nu'})_{r < r_{\mu}} \quad (1.53)$$

$$+ V_{0 \ r > r_{\mu}} - V_{0 \ r > r_{\mu}} | \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu} - \mathbf{R}_{\nu}) \rangle$$

Dans cette expression, figurent des termes à trois centres dont l'évaluation reste toujours difficile dans le cas d'une intégration entièrement numérique. Pour remédier à cette difficulté on utilise l'approximation à deux centres [15, 16] qui consiste à supprimer tous les termes à trois centres. Cette technique a été très souvent utilisée mais sa validité peut être mise en doute [15] si les intégrales à trois centres ne peuvent pas être négligées devant celles à deux centres. Nous avons pris le parti de ne pas tenir compte des intégrales à trois centres en arguant du fait que l'utilisation de fonctions localisées et d'un potentiel muffin-tin sont des facteurs qui diminuent leur valeur par rapport à celle obtenue dans la méthode classique.

Moyennant cette approximation, nous arrivons après quelques étapes de calcul à:

$$H_{mm} = E_m + C_m - V_0^{\mu} \langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu}) | \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu}) \rangle_{r > r_{\mu}} \quad (1.54)$$

$$+ E_m \sum_{\nu} e^{i \mathbf{kR}_{\nu}} \langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu}) | \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu} - \mathbf{R}_{\nu}) \rangle$$

$$- V_0^{\mu} \sum_{\nu} e^{i \mathbf{kR}_{\nu}} \langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu}) | \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu} - \mathbf{R}_{\nu}) \rangle_{r > r_{\mu}}$$

$$+ \sum_{\nu} e^{i \mathbf{kR}_{\nu}} [\langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu}) | V^{\mu}(r - d_{\mu}) | \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu} - \mathbf{R}_{\nu}) \rangle]_{r < r_{\mu}}$$

a. Energie de niveau E_m .

Le terme E_m est la valeur propre de l'énergie associée à la fonction localisée $|\psi_m\rangle$ obtenue par la résolution de l'hamiltonien local. Il correspond à l'équation:

$$E_m = \langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu}) | -\nabla^2 + V^{\mu}(r - d_{\mu})_{r < r_{\mu}} + V_{0 \ r > r_{\mu}} | \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu}) \rangle \quad (1.55)$$

b. Intégrales à deux centres de type champ cristallin.

Le terme C_m a pour expression:

$$C_m = \sum_{\mu} \sum_{\nu \neq 0} \langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu}) | V^{\mu}(r - d_{\mu} - R_{\nu})_{r < r_{\mu}} | \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu}) \rangle \quad (1.56)$$

C_m représente une somme d'intégrales appelées intégrales de " champ cristallin " et donne la séparation et le déplacement des niveaux individuels dus à la présence des potentiels des autres atomes du réseau.

L'évaluation des intégrales à deux centres premiers voisins doit se faire sur un volume sphérique tronqué de la partie commune aux deux sphères et avec un potentiel adapté qui tient compte de la contribution $\langle \psi_m | V_{r < r_{\mu}}^{\mu} | \psi_m \rangle$ incluse dans E_m . Ces deux prescriptions sont visualisées sur la figure (1.2) où la partie hachurée se rapporte à l'intégrale à deux centres premiers voisins de type champ cristallin et où la partie non hachurée correspond à la contribution $\langle \psi_m | V_{r < r_{\mu}}^{\mu} | \psi_m \rangle$ de E_m . De cette façon nous sommes assurés de ne pas tenir compte de termes supplémentaires dus au recouvrement des sphères de potentiels.

c. Intégrales à deux centres de type recouvrement.

Les intégrales à deux centres du type:

$$\langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu}) | \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu} - \mathbf{R}_{\nu}) \rangle = \int \psi_m^+(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu}) \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu} - \mathbf{R}_{\nu}) d\mathbf{r} \quad (1.57)$$

sont appelées intégrales de recouvrement.

d. Intégrales à deux centres de type potentiel.

Les intégrales à deux centres du type:

$$\begin{aligned} & \langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu}) | V^{\mu}(r - d_{\mu}) | \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu} - \mathbf{R}_{\nu}) \rangle \\ & = \int_{r < r_{\mu}} \psi_m^+(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu}) \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu} - \mathbf{R}_{\nu}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (1.58)$$

sont appelées intégrales de potentiel ou d'interaction.

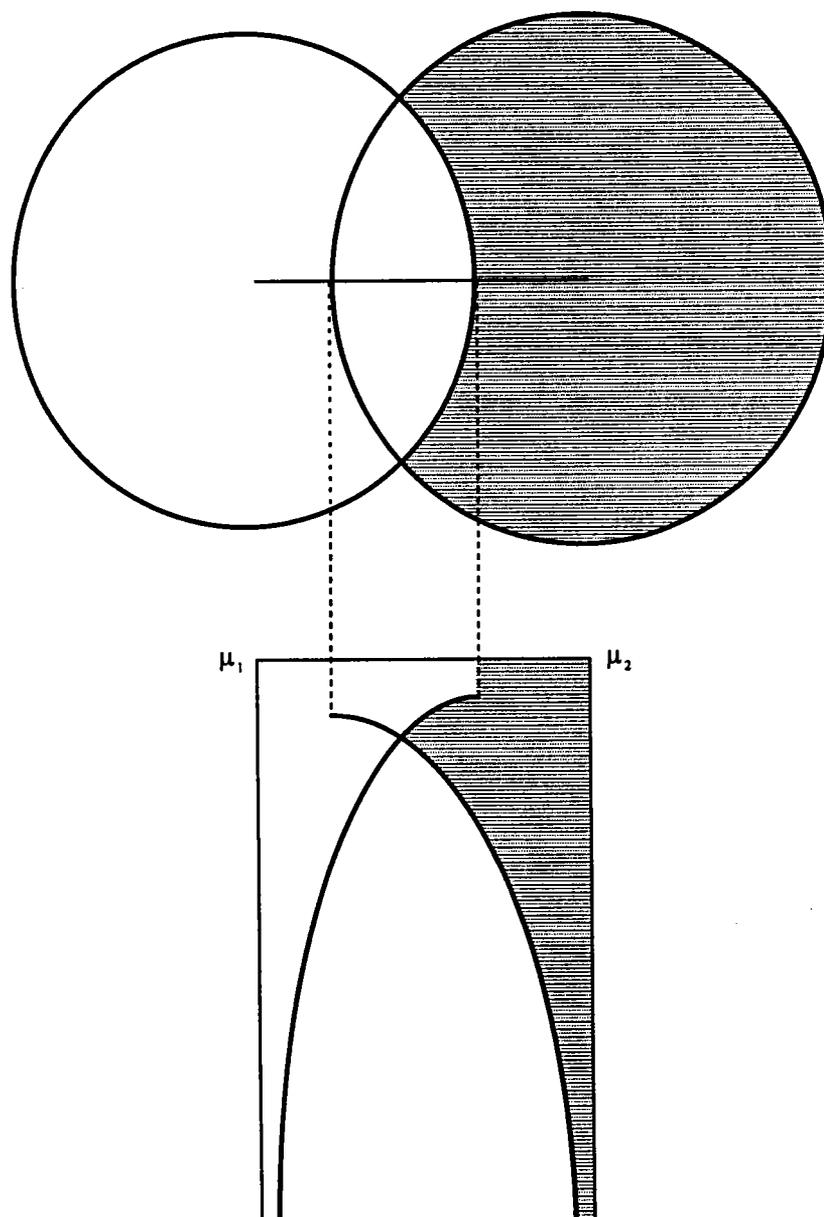


FIG. 1.2 - Volume d'intégration et valeur du potentiel en hachuré pour l'évaluation des intégrales à deux centres premiers voisins (intégrales du type champ cristallin et potentiel).

e. Termes qui compensent les niveaux E_m .

Afin de pouvoir faire usage des niveaux individuels des fonctions propres de l'hamiltonien local nous avons introduit le potentiel extérieur V_0 dans l'expression (1.55). Les troisième et cinquième termes de l'expression (1.54) compensent les termes où figure l'énergie E_m .

Eléments de matrice non diagonaux $H_{nm} = \langle \Phi_n | H | \Phi_m \rangle$.

On suppose toujours que les intégrales à trois centres sont négligeables devant les intégrales à deux centres. L'expression général d'un élément de matrice non diagonal est :

$$\begin{aligned}
 H_{nm} = & E_m \sum_{\nu} e^{i \mathbf{k} \mathbf{R}_{\nu}} \langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu}) | \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu} - \mathbf{R}_{\nu}) \rangle & (1.59) \\
 & - V_0^{\mu} \sum_{\nu} e^{i \mathbf{k} \mathbf{R}_{\nu}} \langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu}) | \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu} - \mathbf{R}_{\nu}) \rangle_{r > r_{\mu}} \\
 & + \sum_{\nu} e^{i \mathbf{k} \mathbf{R}_{\nu}} [\langle \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu}) | V^{\mu}(r - d_{\mu}) | \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu} - \mathbf{R}_{\nu}) \rangle]_{r < r_{\mu}}
 \end{aligned}$$

Bibliographie

- [1] Born, M., and Oppenheimer J. R., *Ann.Phys.*, **84** 457 (1927).
- [2] Slater, J. C., *Phys.Rev.*, **34**, 1923 (1929).
- [3] Seitz, F. *théorie moderne des solides*. (Masson), Paris, (1949).
- [4] Marcus, P. M., Janak, J. F., and Williams, A. R., *Computational Method in Band Theory*. (Plenum Press), (New York-London), (1971).
- [5] Gunnarsson, O., and Lundqvist, B. I., *Phys.Rev.B.*, **13**, 4274 (1975).
- [6] Hohenberg, P., and Kohn, W., *Phys.Rev.B.*, **136**, B864 (1964).
- [7] Kohn, W., and Sham, J., *Phys.Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- [8] Hugel, J., Carabatos, C., Bassani, F., and Casula, F., *Phys.Rev.B.*, **24**, 5949 (1981).
- [9] U. Von., Barth., and Hedin, L., *J.Phys.C.*, **5**, 1629 (1972).
- [10] Moruzzi, V. L., Janak, J. F., and Williams, A. R., *Calculated electronic properties of metals*. (Pergamon), (New York), (1978).
- [11] Bloch, F., *Z.Phys.*, **52**, 555 (1928).
- [12] Slater, J. C., and Koster, G. F., *Phys.Rev.*, **94**, 1498 (1954).
- [13] Hugel, J., and Kamal, M., *J.Phys.: Condens. Matter.*, **9**, 647 (1997).
- [14] Hugel, J., Thèse d'état, Université de Metz (1982).
- [15] Bassani, F., Knox, R. S., and Fowler, W. B., *Phys.Rev.*, **137**, A1217 (1965).
- [16] Casella, R. C., *Phys.Rev.*, **104**, 1260 (1956).

Bibliographie

Chapitre 2

Application aux monosulfures de
structure NiAs dans l'état
antiferromagnétique et
paramagnétique

2.1 Structure cristalline de NiS dans l'état paramagnétique et antiferromagnétique

2.1.1 Maille élémentaire.

La cellule primitive de NiS représentée sur la figure (2.1), est identique pour les phases paramagnétique et antiferromagnétique. La zone de Brillouin correspondante est montrée sur la figure (2.3). Aux températures supérieures à 265 K les moments magnétiques sur les atomes de nickel disparaissent [1]. Les deux atomes de nickel dans la cellule élémentaire sont équivalents et la symétrie est celle de la structure hexagonale NiAs. Le groupe d'espace pour la phase non magnétique est D_{6h}^4 ; c'est un groupe non-symorphique incluant douze opérations de symétries du type $(\alpha, \mathbf{R}_n + \tau)$, où \mathbf{R}_n et $\tau = \frac{1}{2} \mathbf{c}$ sont les translations primitives et non primitives. Ces opérations de symétrie interchangent les atomes de nickel situés sur les sous-réseaux, à $\mathbf{R}_n = (0, 0, 0)$ et à $\mathbf{R}_n = (0, 0, \frac{1}{2})$ dans la cellule élémentaire. En plus de ces dernières opérations, le groupe d'espace D_{6h}^4 inclut également douze opérations de la forme $\{\alpha \mathbf{R}_n\}$, où α représente les douze opérations du groupe ponctuel D3d. Ces dernières correspondent aux opérations du groupe d'espace D_{3d}^3 , qui est un sous groupe symorphique de D_{6h}^4 . Les groupes d'espace D_{3d}^3 et D_{6h}^4 sont discutés par Slater [2], qui donne les opérations de symétries et les tables des représentations irréductibles en utilisant les techniques standards de la théorie des groupes. Pour une température inférieure à 265 K NiS, passe dans un état antiferromagnétique caractérisé par un ordre magnétique où les moments magnétiques des ions métalliques d'un même plan (001) sont parallèles entre eux, mais antiparallèles à ceux du deuxième plan (001) adjacent.

La structure magnétique décrite par Sparks et Komoto [1] est montrée dans la figure (2.2). Il faut noter que la structure NiAs est conservée lors du passage à l'ordre antiferromagnétique. Nous supposons que dans l'état antiferromagnétique les deux atomes de nickel ne sont plus équivalents. La symétrie de cette phase est traitée comme si les atomes de nickel affectés du spin \uparrow à $(0, 0, 0)$ ont été remplacés par des atomes de type A, alors que les atomes de nickel porteurs

du spin \downarrow à $(0, 0, \frac{1}{2})$ ont été substitués par des atomes de type B. Ce modèle assimile les deux atomes métalliques portant des moments magnétiques de sens opposé à deux atomes de nature chimique différente.

2.1.2 Détermination des sous-réseaux associés aux groupes d'espace D_{6h}^4 et D_{3d}^3 .

La dispersion des bandes d'énergie d'un cristal s'exprime en fonction du vecteur d'onde \mathbf{k} et de la disposition de ses éléments chimiques. L'ensemble des bandes formant " la structure de bandes " est déterminée par le nombre et la nature des constituants du motif. Les vecteurs d'onde permis de la zone de Brillouin dépendent du réseau de Bravais et sont indépendants du motif. Par contre chaque cristal aura sa propre organisation des bandes résultant du facteur de phase attaché à chaque atome du motif. Lorsque dans un motif figure un seul représentant d'une espèce chimique l'identification du sous-réseau est trivial. Au contraire si le motif contient plusieurs représentants d'une même espèce chimique la distinction entre les sous-réseaux se fait à l'aide des opérations de symétrie. Un sous-réseau sera attribué à tout groupe d'atomes ou ions identiques qui restent globalement invariants sous l'action des transformations du groupe d'espace. On peut rencontrer autant de sous-réseaux que d'atomes identiques constituant le motif si les atomes conservent leur position homologue ou simplement un seul sous-réseau si les atomes identiques échangent leur position.

Le motif de NiS est constitué d'un atome de métal $M\uparrow$, d'un atome $M\downarrow$ et de deux atomes de soufre. Ces constituants se répartissent dans la phase antiferromagnétique, en trois sous-réseaux. Un sous-réseau pour le métal $M\uparrow$, un sous-réseau pour le métal $M\downarrow$ et un sous-réseau pour les deux soufres. Dans la phase paramagnétique, la répartition se fait en deux sous-réseaux : un sous-réseau relatif aux atomes métalliques et un autre pour les soufres. La connaissance des sous-réseaux est nécessaire parce qu'ils permettent d'obtenir les déphasages entre les constituants du cristal de façon compatible avec sa symétrie.

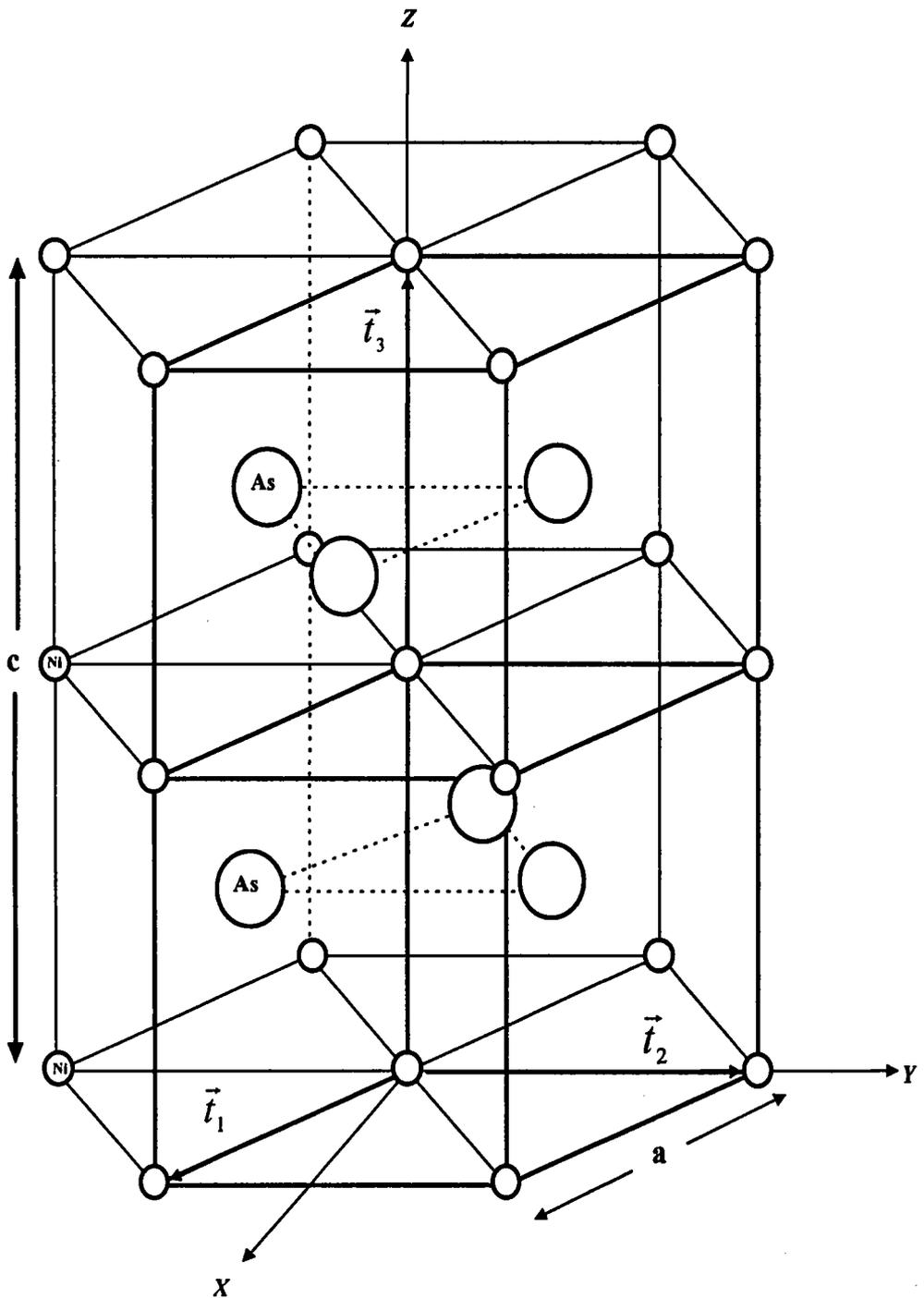


FIG. 2.1 – Cellule primitive de la structure NiAs.

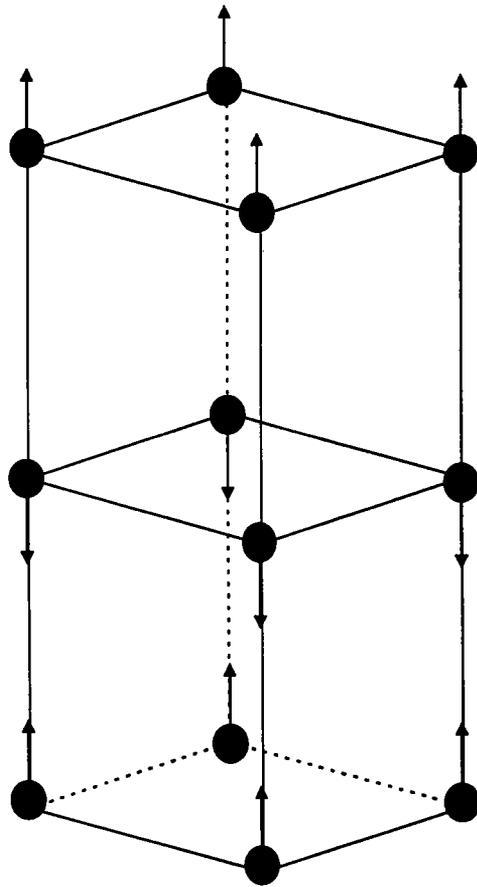


FIG. 2.2 – Structure magnétique de NiS décrite par T. Sparks et T. Komoto. [1].
Les atomes du soufre ne sont pas représentés.

2.2 Le groupe de translations primitives.

Les vecteurs du réseau direct sont représentés sur la figure (2.1), ils sont définis par les relations :

$$\begin{cases} \mathbf{t}_1 = \frac{a}{2}[\sqrt{3} \mathbf{e}_x - \mathbf{e}_y] \\ \mathbf{t}_2 = a \mathbf{e}_y \\ \mathbf{t}_3 = c \mathbf{e}_z \end{cases}$$

\mathbf{e}_x , \mathbf{e}_y et \mathbf{e}_z sont les vecteurs unitaires orthogonaux x, y et z. Le volume construit sur \mathbf{t}_1 , \mathbf{t}_2 et \mathbf{t}_3 est la maille du réseau direct, son volume est $\Omega = (\mathbf{t}_1 \wedge \mathbf{t}_2) \cdot \mathbf{t}_3 = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$

Le groupe de translations primitives est constitué de toutes les translations de la forme $\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{t}_1 + n_2 \mathbf{t}_2 + n_3 \mathbf{t}_3$ avec n_1 , n_2 et n_3 des nombres entiers.

2.3 La zone de Brillouin de NiAs.

2.3.1 le réseau réciproque.

Nous utilisons des vecteurs de réseau réciproque L^{-1} définis par:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{\Omega} \mathbf{t}_2 \wedge \mathbf{t}_3 \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{\Omega} \mathbf{t}_3 \wedge \mathbf{t}_1 \\ \mathbf{b}_3 &= \frac{2\pi}{\Omega} \mathbf{t}_1 \wedge \mathbf{t}_2 \end{aligned} \quad (2.1)$$

D'après cette définition les vecteurs du réseau directs vérifient $\mathbf{t}_i \cdot \mathbf{t}_j = 2\pi \delta_{ij}$

Ces vecteurs \mathbf{b}_i servent de base pour exprimer les vecteurs d'onde \mathbf{k} de l'espace réciproque sous la forme: $\mathbf{k} = k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2 + k_3 \mathbf{b}_3$.

On a l'habitude d'introduire les variables ε , η et ζ par la relation:

$$\mathbf{k} = 2\pi(\varepsilon \mathbf{b}_1 + \eta \mathbf{b}_2 + \zeta \mathbf{b}_3) \quad (2.2)$$

Le vecteur \mathbf{b}_1 s'exprime sur la base orthonormée \mathbf{e}_x , \mathbf{e}_y et \mathbf{e}_z selon la relation suivante:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{\Omega} \begin{pmatrix} 0 \\ a \\ 0 \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

les vecteurs \mathbf{b}_2 et \mathbf{b}_3 se calculent de la même façon, on trouve:

$$\begin{cases} \mathbf{b}_1 = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \mathbf{e}_x \\ \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} (\mathbf{e}_x + \sqrt{3} \mathbf{e}_y) \\ \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{c} \mathbf{e}_z \end{cases}$$

L'angle entre \mathbf{b}_1 et \mathbf{b}_2 est donné par le produit scalaire $\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2 = \|\mathbf{b}_1\| \cdot \|\mathbf{b}_2\| \cos\theta$, on trouve $\theta = \frac{\pi}{3}$.

On construit le réseau réciproque en choisissant une origine quelconque et en utilisant les translations \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 et \mathbf{b}_3 on génère les noeuds du réseau réciproque.

2.3.2 La première zone de Brillouin.

Pour obtenir la cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque on peut procéder de la manière suivante: un noeud du réseau est pris pour origine, on trace les lignes le reliant à ses voisins puis on construit les plans médiateurs de ces segments. Le plus petit volume compris entre les plans médiateurs est appelé cellule de Wigner-Seitz. Par définition, la cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque est la première zone de Brillouin. La première zone de Brillouin de la structure NiAs est un prisme droit à base hexagonale de paramètres:

$$A = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \text{ et } C = \frac{2\pi}{c}$$

2.3.3 Définition d'un volume de base.

Pour toute la zone de Brillouin il existe un domaine de base Ω tel que $\sum_R R\Omega$ est égal au volume $\frac{8\pi^3}{V}$ de toute la zone de Brillouin où R sont les éléments du groupe maximal G . $\Omega = \frac{8\pi^3}{24V}$; c'est le vingt-quatrième de la zone de Brillouin. (voir figure (2.3)).

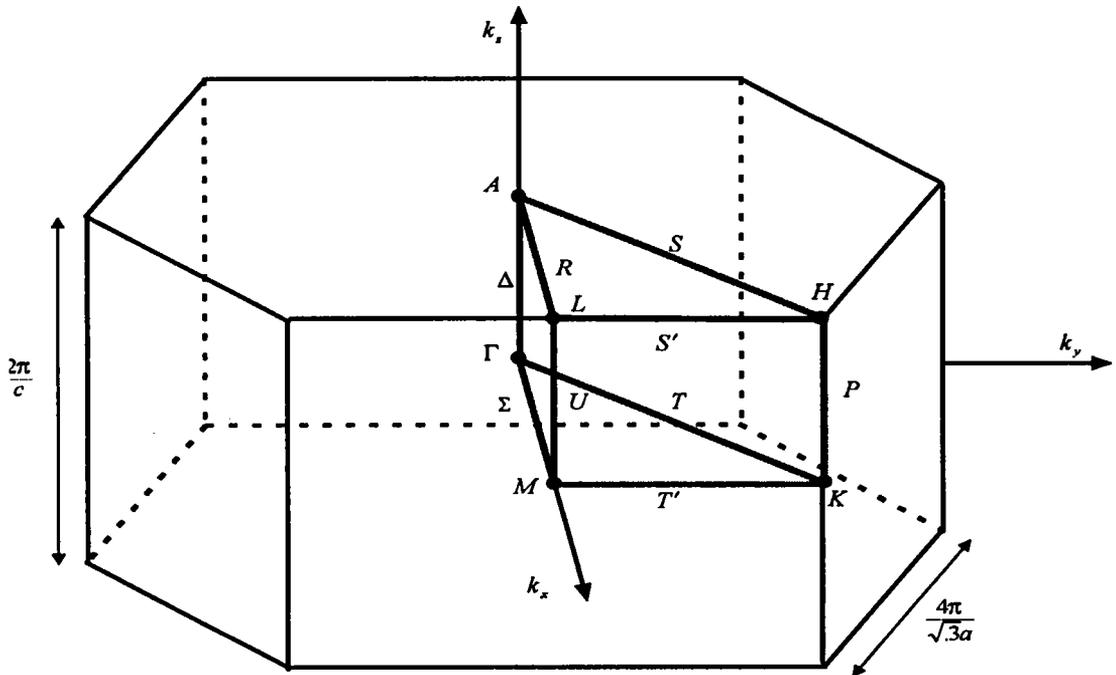


FIG. 2.3 – Zone de Brillouin associée à la structure NiAs.

2.4 Fonctions de base à spin polarisé.

Dans la méthode LCAO les fonctions de Bloch sont construites à partir des fonctions localisées. Dans notre cas les fonctions localisées pour l'atome du soufre sont $3 s_\sigma$, $3 p_{x\sigma}$, $3 p_{y\sigma}$ et $3 p_{z\sigma}$. Pour l'atome de nickel nous avons pris les fonctions $3 d_{xy\sigma}$, $3 d_{yz\sigma}$, $3 d_{zx\sigma}$, $3 d_{3z^2-r^2\sigma}$ et $3 d_{x^2-y^2\sigma}$, $4 s_\sigma$, $4 p_{x\sigma}$, $4 p_{y\sigma}$ et $4 p_{z\sigma}$. σ reflète la direction de spin \uparrow ou \downarrow .

Dans le tableau (2.1), nous donnons les vingt-six fonctions de base spin (\uparrow). Les fonctions spin (\downarrow) sont notées de la même façon, il suffit de remplacer (\uparrow) par (\downarrow) et le numéro i de la fonction par $i+26$.

L'approche spin polarisé signifie que l'Hamiltonien ne contient pas de termes décrivant l'interaction entre les spins up et les spins down.

Nature de l'ion	Type de l'orbitale localisée	Numéro de la fonction
Soufre S	$3s$ (\uparrow)	1
	$3p_x$ (\uparrow)	2
	$3p_y$ (\uparrow)	3
	$3p_z$ (\uparrow)	4
Métal M	$3d_{xy}$ (\uparrow)	5
	$3d_{yz}$ (\uparrow)	6
	$3d_{xz}$ (\uparrow)	7
	$3d_{3z^2-r^2}$ (\uparrow)	8
	$3d_{x^2-y^2}$ (\uparrow)	9
	$4s$ (\uparrow)	10
Soufre S'	$4p_x$ (\uparrow)	11
	$4p_y$ (\uparrow)	12
	$4p_z$ (\uparrow)	13
	$3s'$ (\uparrow)	14
	$3p'_x$ (\uparrow)	15
	$3p'_y$ (\uparrow)	16
Métal M'	$3p'_z$ (\uparrow)	17
	$3d'_{xy}$ (\uparrow)	18
	$3d'_{yz}$ (\uparrow)	19
	$3d'_{xz}$ (\uparrow)	20
	$3d'_{3z^2-r^2}$ (\uparrow)	21
	$3d'_{x^2-y^2}$ (\uparrow)	22
	$4s'$ (\uparrow)	23
	$4p'_x$ (\uparrow)	24
	$4p'_y$ (\uparrow)	25
	$4p'_z$ (\uparrow)	26

TAB. 2.1 – Fonctions de base \uparrow .

La différence entre les fonctions spin \uparrow et les fonctions spin \downarrow apparaît au niveau de la partie radiale des fonctions. En effet celles ci sont obtenues par la résolution de l'équation de Schrödinger avec un potentiel d'échange différent pour les fonctions spin \uparrow et spin \downarrow . Cela provient du fait que pour les métaux de transition le nombre d'électrons \uparrow n'est pas égal au nombre d'électrons \downarrow .

En absence d'interaction entre les spins le déterminant (initialement de dimension 52×52), est bloc diagonal composé de deux matrices de dimension 26×26 . Les interactions soufre-soufre correspondant à $S - S$, $S' - S'$ sont égales puisque les électrons du soufre sont soumis au même potentiel d'échange-corrélation. Dans le cas du métal, nous avons les configurations suivantes pour les électrons $3d$:

5 é (\uparrow) 3 é (\downarrow) pour $M(\uparrow)$ et 3 é (\uparrow) 5 é (\downarrow) pour $M(\downarrow)$

Le passage d'un métal de moment \uparrow à celui de moment \downarrow consiste à échanger globalement toutes les directions de spins des électrons $3d$. Le potentiel d'échange-corrélation décrivant les spins (\uparrow) du premier métal et celui décrivant les spins (\downarrow) du deuxième métal est le même pour les deux métaux, par conséquent les deux blocs 26×26 sont identiques. Ceci nous ramène à diagonaliser un seul bloc.

2.5 Expression des éléments de matrice diagonaux et non diagonaux.

Ce paragraphe est consacré aux développement des éléments de matrice. Par ailleurs nous allons préciser les types de développement utilisés pour calculer les éléments de la matrice D_{3d}^3 . Ceux de la matrice D_{6h}^4 s'en déduisent facilement en prenant les facteurs de phase adéquats.

2.5.1 Définition du potentiel cristallin.

Le potentiel cristallin s'écrit formellement:

$$V_{crist}(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} V^M(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu})_{r < r_M} + \sum_{\nu} V^{M'}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_1 - \mathbf{R}_{\nu})_{r < r_{M'}}$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{\nu} V^S(\mathbf{r} - \mathbf{t}_2 - \mathbf{R}_{\nu})_{r < r_S} + \sum_{\nu} V^{S'}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_3 - \mathbf{R}_{\nu})_{r < r_{S'}} \\
 & + \sum_{\nu} \left[V_{oct}^M(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu}) + \sum_{\nu} V_{oct}^{M'}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_1 - \mathbf{R}_{\nu}) \right]_{r < \frac{d_1}{2}} \\
 & + \sum_{\nu} \left[V_{oct}^S(\mathbf{r} - \mathbf{t}_2 - \mathbf{R}_{\nu}) + \sum_{\nu} V_{oct}^{S'}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_3 - \mathbf{R}_{\nu}) \right]_{r < \frac{d_1}{2}} \quad (2.4)
 \end{aligned}$$

V_{oct} étant le potentiel octaédrique correspondant à $V_{sym-crist}$ de la relation (1.50). d_1 désigne la distance entre deux ions premiers voisins. V_{oct} s'exprime en fonction des harmoniques sphériques compatibles avec la symétrie du réseau. V_{oct} lève la dégénérescence des niveaux $3d$ dont la séparation est calculée par la méthode des perturbations (voir annexe B).

2.6 Expression des fonctions de base

En prenant l'origine du système de référence sur l'atome de nickel M , les fonctions de Bloch correspondant aux ions M , M' , S et S' s'écrivent dans la méthode C.L.O.A sous la forme suivante.

$$\begin{aligned}
 |\phi_m^M(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\nu} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\nu} + \tau_0)) |\psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu})\rangle \\
 |\phi_m^{M'}(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\nu} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\nu} + \tau_1)) |\psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{t}_1 - \mathbf{R}_{\nu})\rangle \\
 |\phi_m^S(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\nu} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\nu} + \tau_2)) |\psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{t}_2 - \mathbf{R}_{\nu})\rangle \\
 |\phi_m^{S'}(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\nu} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\nu} + \tau_3)) |\psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{t}_3 - \mathbf{R}_{\nu})\rangle
 \end{aligned}$$

Le terme de déphasage dans les fonctions de Bloch est exprimé en fonction de l'appartenance des atomes aux différents sous-réseaux. Pour les atomes de nickel, on fait coïncider les noeuds des deux sous-réseaux respectivement avec les noyaux des atomes. Pour le troisième sous-réseau constitué d'un motif à deux atomes de soufre le noeud a été pris au centre de gravité des deux noyaux. Les trois sous réseaux sont donc identifiés par:

$\tau_0 = (0, 0, 0)$ pour le sous-réseau M

$\tau_1 = \frac{1}{2}(0, 0, 1)$ pour le sous-réseau M'

$\tau_2 = (0, 0, 0)$ pour le sous-réseau du motif des deux soufre

Avec $\mathbf{t}_1 = \frac{1}{2}(0, 0, 1)$, $\mathbf{t}_2 = (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4})$, $\mathbf{t}_3 = -\mathbf{t}_2$, $\tau_3 = \tau_2$ et $d_1 = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{16}}$

a et c étant les paramètres du réseau hexagonal.

2.7 Expression générale des éléments de matrice de l'hamiltonien.

Tous les éléments de matrice sont obtenus à partir de trois développements généraux.

2.7.1 Eléments de matrice entre les fonctions d'un même atome.

a. éléments diagonaux $\langle \phi_m^i | H | \phi_m^i \rangle$

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_m^i | H | \phi_m^i \rangle &= \varepsilon_m^i + C_m^i - V_0^i \langle \psi_m^i(\mathbf{r}) | \psi_m^i(\mathbf{r}) \rangle_{r>r_i} & (2.5) \\
 &+ \varepsilon_m^i \sum_{\nu \neq 0} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_\nu} \langle \psi_m^i(\mathbf{r}) | \psi_m^i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu) \rangle \\
 &- V_0^i \sum_{\nu \neq 0} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_\nu} \langle \psi_m^i(\mathbf{r}) | \psi_m^i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu) \rangle_{r>r_i} \\
 &+ \sum_{\nu \neq 0} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_\nu} \langle \psi_m^i(\mathbf{r}) | V^i(\mathbf{r}) | \psi_m^i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu) \rangle_{r<r_i}
 \end{aligned}$$

2.8. Expression des éléments de la matrice H et S en fonction des intégrales à deux centres.

b. éléments non-diagonaux $\langle \phi_m^i | H | \phi_n^i \rangle$

$$\begin{aligned} \langle \phi_m^i | H | \phi_n^i \rangle &= C_{mn}^i + \varepsilon_n^i \sum_{\nu \neq 0} e^{ikR_\nu} \langle \psi_m^i(\mathbf{r}) | \psi_n^i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu) \rangle \\ &\quad - V_0^i \sum_{\nu \neq 0} e^{ikR_\nu} \langle \psi_m^i(\mathbf{r}) | \psi_n^i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu) \rangle_{r > r_i} \\ &\quad + \sum_{\nu \neq 0} e^{ikR_\nu} \langle \psi_m^i(\mathbf{r}) | V^i(\mathbf{r}) | \psi_n^i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu) \rangle_{r < r_i} \end{aligned} \quad (2.6)$$

2.7.2 Éléments de matrice entre deux fonctions appartenant à des sites différents: $\langle \phi_m^i | H | \phi_n^j \rangle$

$$\begin{aligned} \langle \phi_m^i | H | \phi_n^j \rangle &= \varepsilon_n^j \sum_{\nu \neq 0} e^{ik(t_j - t_i + \eta - \eta_j - R_\nu)} \langle \psi_m^i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu) | \psi_n^j(\mathbf{r}) \rangle \\ &\quad - V_0^j \sum_{\nu \neq 0} e^{ik(t_j - t_i + \eta - \eta_j - R_\nu)} \langle \psi_m^i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu) | \psi_n^j(\mathbf{r}) \rangle_{r > r_j} \\ &\quad + \sum_{\nu \neq 0} e^{ik(t_j - t_i + \eta - \eta_j - R_\nu)} \langle \psi_m^i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu) | V^j(\mathbf{r}) | \psi_n^j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu) \rangle_{r < r_i} \end{aligned} \quad (2.7)$$

2.8 Expression des éléments de la matrice H et S en fonction des intégrales à deux centres.

Les intégrales à deux centres qui apparaissent dans le développement des éléments de matrice s'expriment en un nombre plus petit d'intégrales indépendantes comme cela a été montré par Slater et Koster [3].

2.8.1 Éléments de matrice de l'hamiltonien du cristal.

Pour évaluer les valeurs des exponentielles figurant dans les expressions (2.5) à (2.7), on se sert de des définitions du réseau direct et du réseau réciproque.

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi(n_1 \varepsilon + n_2 \eta + n_3 \zeta) \quad (2.8)$$

on pose $X = 2 \pi \varepsilon$, $Y = 2 \pi \eta$, $Z = 2 \pi \zeta$ ceci nous ramène à écrire l'argument de l'exponentielle sous la forme suivante :

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n = n_1 X + n_2 Y + n_3 Z \quad (2.9)$$

X , Y et Z interviennent dans les fonctions de dispersion. Dans l'annexe A, nous montrons sur un exemple comment évaluer un élément de matrice.

Bibliographie

- [1] Sparks, J. T., and Komoto, T., *Rev.Mod.Phys.*, **40**, 752 (1968).
- [2] Slater, J. C., *Quantum theory of Molecules and Solids*. (McGraw-Hill) New-York **2**, (1965).
- [3] Slater, J. C., and Koster, G. F., *Phys.Rev.*, **94**, 1498 (1954).

Bibliographie

Chapitre 3

Correction de la méthode LSDA
dans le cas des systèmes à fortes
corrélations Coulombiennes.

3.1 Introduction.

Les calculs ont montré que l'approximation de la fonctionnelle de la densité locale de spin (LSDA) donne une bonne description des propriétés de l'état fondamental d'une variété de systèmes modérément corrélés [1]. La théorie LSDA est ainsi devenue un outil majeur des méthodes dite "premiers principes" et elle a contribué à la compréhension des propriétés physiques à partir du niveau microscopique. Cependant il y a quelques désaccords systématiques qui ont été relevés en utilisant la méthode LSDA tels que la surestimation de l'énergie de cohésion de la plupart des solides élémentaires, la surestimation de l'énergie de liaison des molécules, ainsi que la sous-estimation des paramètres de réseau à l'équilibre [2, 3]. Par ailleurs la théorie LSDA ne donne pas une prévision correcte de l'état fondamental de Fe [4]. Pour les systèmes fortement corrélés l'approximation LSDA échoue souvent car elle ne décrit pas correctement l'état fondamental des composés supraconducteurs comme La_2CuO_4 [5, 6, 7] et les oxydes de métaux de transition [8, 9]. L'origine physique de l'échec de la théorie LSDA est la sous-estimation du potentiel de corrélation électron-électron pour les systèmes électroniques fortement corrélés.

Pour réduire le désaccord survenant lors de l'application de la théorie de Kohn-Sham dans le cadre de l'approximation LDA, plusieurs tentatives [10, 11, 12] ont été entreprises.

Nous allons indiquer brièvement deux approches développées récemment pour améliorer l'approximation précédente.

3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA).

De nombreuses améliorations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation ont été proposées depuis que la première approximation de la densité locale (LDA) a été proposée par Hohenberg et Kohn [13] et Kohn et Sham [14]. Historiquement, la théorie de la fonctionnelle densité a été appliquée en liaison avec la théorie LDA où le potentiel d'échange et de corrélation est obtenu à partir d'un

gaz uniforme d'électrons. Depuis quelques années l'attention a été déplacée vers la compréhension de la non localité de l'échange et de la corrélation. Le mérite revient à Perdew et Wang [3, 4] qui ont introduit une densité non uniforme. Diverses formes de potentiel d'échange ou de corrélation ont été proposées récemment par de nombreux auteurs [3, 10, 11, 12, 15, 16, 17]. Elles sont toutes basées sur l'utilisation du développement en gradient de la densité avec pour objectif l'amélioration des résultats obtenus à partir du modèle du gaz homogène. Elles sont désignées par le sigle GGA (Approximation du gradient généralisé). Cette approximation a été déjà appliquée à un certain nombre d'atomes, de molécules et de solides [3, 11, 18]. Dans cette approximation l'énergie d'échange-corrélation s'écrit formellement par la relation:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho\uparrow, \rho\downarrow] = \int dr f(\rho\uparrow, \rho\downarrow, \Delta\rho\uparrow, \Delta\rho\downarrow) \quad (3.1)$$

Cette relation exprime le fait que l'énergie d'échange-corrélation est une fonctionnelle de la densité (ρ) et de ses gradients ($\Delta\rho$). Les corrections GGA sont connues pour améliorer les constantes du réseau. Les corrections non locales de la fonctionnelle d'échange-corrélation sous forme d'approximation du gradient généralisé ont été testées récemment [19] sur une série de sulfures de transition. Elles montrent que les résultats obtenus sont généralement meilleurs que ceux obtenus par la simple LDA. En revanche l'approximation du gradient généralisé ne permet pas d'atteindre la valeur expérimentale de la bande interdite mais affecte l'ionicié et le moment magnétique en augmentant leurs valeurs par rapport à la simple LSDA.

3.3 Correction LSDA+U.

Il est bien reconnu aujourd'hui que la LDA et la LSDA présentent des limitations dans la description des systèmes fortement corrélés [20]. Les difficultés apparaissent notamment lorsqu'une approche DFT-LSDA est appliquée au traitement de la structure électronique des matériaux où des ions contiennent des couches d ou f partiellement remplies. Même si l'approximation du gradient

généralisé améliore légèrement la valeur du moment magnétique, elle ne reproduit pas par contre la valeur de la bande interdite observée expérimentalement par les mesures de spectroscopie de photoémission.

La correction LSDA+U [20, 21, 22, 23, 24, 25] (proposée la première fois par Anisimov, Zaanen et Andersen), semble mieux appropriée car elle est propre à chaque orbitale. De ce fait elle doit pouvoir remédier au défaut inhérent à l'approximation du champ moyen qui est d'occuper également toutes les orbitales alors que la réalité physique est différente. Cette correction prend en compte les fluctuations du nombre d'occupation à savoir l'écart entre le nombre d'occupation réel et le nombre d'occupation moyen des orbitales. Cet écart devient important dans le cas des atomes présentant une couche incomplète alors qu'il est pratiquement inexistant dans le cas des atomes à couches saturées. Dans la méthode de la fonctionnelle de la densité locale comme dans la méthode de Hartree-Fock ces fluctuations sont habituellement négligées bien qu'elles soient latentes dans ces méthodes dès lors que l'on considère une densité à moyenne sphérique. Une densité rendue radiale par une procédure de moyenne utile pour résoudre aisément l'équation de Poisson, revient à occuper de manière égale toutes les orbitales y compris celles qui sont initialement inoccupées. Or l'effet du champ cristallin fournit des valeurs différentes pour l'occupation des orbitales du cristal, information qui est perdue au début de l'itération suivante à cause du potentiel à symétrie sphérique.

Anisimov et al. [21] abandonnent le modèle conventionnel du gaz d'électrons homogène et postulent une fonctionnelle de l'énergie totale dépendant des nombres d'occupation des orbitales. Dans le formalisme de la LDA la modification se traduit par un potentiel supplémentaire $V_{m\sigma}$ agissant sur chaque particule. Cette approche fait intervenir deux grandeurs principales: le paramètre de Stoner I que nous calculons et l'interaction de Coulomb U que nous considérons comme une grandeur ajustable. Un des avantages de cette méthode est qu'il est facile d'incorporer la correction de corrélation dans la théorie conventionnelle de la densité. Dans notre formalisme cela revient à ajuster un potentiel supplémentaire $V_{m\sigma}$

dans tous les éléments de matrice où figurent les fonctions 3d.

3.4 Approximation du champ moyen.

Considérons un système de N électrons, interagissant entre eux, se trouvant dans un champ externe. L'hamiltonien du système s'exprime par:

$$H = H_0 + H_1 \quad (3.2)$$

avec

$$H_0 = \sum_{i=1}^N h_i \quad (3.3)$$

$$h_i = -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V_{\text{ext}}(r) \quad (3.4)$$

c'est un hamiltonien à un électron

$$H_1 = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (3.5)$$

Ce dernier terme (interaction de Coulomb) est un hamiltonien à deux électrons. En deuxième quantification et en nous limitant aux termes à deux centres, il s'écrit:

$$H_1 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^N U_{\alpha\beta} n_\alpha n_\beta \quad (3.6)$$

α et β désignent respectivement les états $(il\sigma)$ et $(i'l'\sigma')$. i, j désignent les orbitales. l et l' les sites et σ, σ' dénotent les spins. n_α est l'opérateur nombre de particules dans l'état α .

L'approximation de champ moyen, permet de passer d'un hamiltonien à deux électrons à un hamiltonien à un électron. Pour cela on introduit $\langle n_\alpha \rangle$, la moyenne du nombre d'électrons dans l'état α , dans le produit $n_\alpha n_\beta$ selon la relation:

$$n_\alpha n_\beta = \langle n_\alpha \rangle n_\beta + n_\alpha \langle n_\beta \rangle - \langle n_\alpha \rangle \langle n_\beta \rangle + (n_\alpha - \langle n_\alpha \rangle)(n_\beta - \langle n_\beta \rangle) \quad (3.7)$$

L'hamiltonien H_1 se décompose alors en trois contributions:

- terme à un électron

$$\sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} n_{\alpha} \langle n_{\beta} \rangle \quad (3.8)$$

- terme qui corrige le double comptage

$$-\frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} U_{\alpha\beta} \langle n_{\alpha} \rangle \langle n_{\beta} \rangle \quad (3.9)$$

- terme de fluctuations

$$\frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} (n_{\alpha} - \langle n_{\alpha} \rangle)(n_{\beta} - \langle n_{\beta} \rangle) \quad (3.10)$$

C'est ce dernier terme qui est précisément négligé dans l'approximation du champ moyen. Il sera utilisé par Anisimov et al. [21] pour introduire l'interaction Coulombienne U dans la théorie LSDA. Pour les bandes saturées cette contribution est nulle puisque $n_{\alpha} = \langle n_{\alpha} \rangle$. En revanche pour des bandes partiellement occupées cette contribution est effective, particulièrement dans le cas d'atomes possédant des couches incomplètes.

En tenant compte de l'approximation de Hubbard qui consiste à retenir uniquement les interactions intra-atomiques, le terme de fluctuations se réduit à:

$$\frac{1}{2} \sum_l \sum'_{ij\sigma\sigma'} U_{ij\sigma\sigma'} (n_{i\sigma} - \langle n_{i\sigma} \rangle)(n_{j\sigma'} - \langle n_{j\sigma'} \rangle) \quad (3.11)$$

Où maintenant i et j sont obligatoirement des orbitales d'un même site l .

Le développement du terme de fluctuations donne lieu à des termes d'interactions de Coulomb U_{ij} et des termes d'échanges J_{ij} qui sont définis par les intégrales suivantes:

$$U_{ij} = \langle ij \mid \frac{1}{r} \mid ij \rangle \quad \text{et} \quad J_{ij} = \langle ij \mid \frac{1}{r} \mid ji \rangle$$

Le terme d'échange ne se manifeste que si les deux électrons ont le même spin. Le symbole \sum' signifie que nous ne comptons pas le cas où deux électrons sont

dans le même état. Cela se traduit par les conditions suivantes:

lorsque $\sigma' = \sigma$ alors $j \neq i$ et quand $\sigma' = -\sigma$ alors j peut être égal à i .

Finalement, le terme de fluctuations associé à un site s'exprime de manière générale par la formule:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{ij\sigma} U_{ij\sigma} (n_{i\sigma} - \langle n_{i\sigma} \rangle)(n_{j-\sigma} - \langle n_{j-\sigma} \rangle) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i,\sigma} U_{ij\sigma} (n_{i\sigma} - \langle n_{i\sigma} \rangle)(n_{j\sigma} - \langle n_{j\sigma} \rangle) \\ & - \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i,\sigma} J_{ij\sigma} (n_{i\sigma} - \langle n_{i\sigma} \rangle)(n_{j\sigma} - \langle n_{j\sigma} \rangle) \end{aligned} \quad (3.12)$$

3.5 Introduction de l'interaction Coulombienne U dans l'approximation LSDA.

L'emploi d'une densité locale à symétrie sphérique facilite le calcul de bandes. En effet l'équation de Poisson, qui initialement dépend des trois coordonnées de l'espace x , y et z , devient une simple équation à une dimension dépendant du module r du vecteur position. En ce faisant nous perdons l'information sur l'occupation réelle des orbitales. Les orbitales d'une même couche atomique ont alors la même occupation; il s'agit d'une moyenne d'occupation $\langle n_{m\sigma} \rangle$, m et σ sont les paramètres décrivant respectivement l'orbitale et la direction du spin. Pour remédier à cela Anisimov et al. [21], en s'inspirant du modèle du champ moyen, proposent d'ajouter au traitement LSDA une simple correction consistant à remplacer $n_{m\sigma}$ par sa fluctuation c'est à dire, $n_{m\sigma} - n^0$. n^0 étant le nombre d'occupation moyenne d'une orbitale d défini par:

$$n^0 = \frac{n_d}{10} \quad (3.13)$$

n_d est la somme des nombres d'occupation de toutes les orbitales $3d$. De cette façon, l'énergie totale système peut être écrite comme:

$$E = E^{LSDA} + \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} U (n_{m\sigma} - n^0)(n_{m'-\sigma} - n^0) \quad (3.14)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{m,m'(m \neq m'),\sigma} U (n_{m\sigma} - n^0)(n_{m'\sigma} - n^0) \quad (3.15)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{m,m'(m \neq m'),\sigma} J (n_{m\sigma} - n^0)(n_{m'\sigma} - n^0)$$

Où E^{LSDA} est l'énergie totale LSDA habituelle, U et J sont l'énergie de Coulomb et l'énergie d'échange respectivement. Pour simplifier le problème on admet que les paramètres U et J sont identiques pour toutes les orbitales.

La dérivation de cette expression par rapport au nombre d'occupation $n_{m\sigma}$, donne le potentiel.

$$V_{m\sigma} = V^{LSDA} + U \sum_{m'} (n_{m'-\sigma} - n^0) + U \sum_{m' \neq m} (n_{m'-\sigma} - n^0) \quad (3.16)$$

$$- J \sum_{m' \neq m} (n_{m'\sigma} - n^0)$$

3.6 Détermination des paramètres U et J.

Le paramètre U a été introduit par Hubbard pour traduire l'énergie d'interaction entre deux électrons du même site. Ce paramètre est très difficile à déterminer en raison de l'existence des effets d'écran et de corrélation. Traditionnellement il a été déduit de l'expérience.

La signification de U a été discutée par Herring [26] dans le cas d'un système à n électrons $3d$. Dans ce cadre il interpréta U comme l'énergie qu'il faut dépenser pour transférer un électron d d'un atome métallique à un autre, les deux atomes ayant initialement le même nombre d'électrons. La traduction quantitative est la suivante:

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n)$$

E représentent les énergies fondamentales associées aux trois configurations électroniques d^{n+1} , d^{n-1} et d^n . Pour évaluer U il faut effectuer trois calculs indépendants de l'énergie fondamentale pour chacune des configurations.

Slater [27] proposa une méthode permettant de calculer U à partir des énergies individuelles ϵ_i des états de bande. Il montra que la différence entre deux énergies fondamentales pouvait s'exprimer par la différence des valeurs propres des équations monoélectroniques à condition de prendre une configuration intermédiaire dite de transition. La configuration comporte des occupations demi-entières puisqu'elle est intermédiaire entre la configuration initiale et finale. D'après la règle de Slater, U s'exprime de façon équivalente par l'expression:

$$U = \epsilon_{3d\uparrow} \left(n_{d\uparrow} = \frac{n^0 + 1}{2}, n_{d\downarrow} = \frac{n^0}{2} \right) - \epsilon_{3d\downarrow} \left(n_{d\uparrow} = \frac{n^0 + 1}{2}, n_{d\downarrow} = \frac{n^0 - 2}{2} \right) \quad (3.17)$$

Où $\epsilon_{3d\sigma}$ ($\sigma = \uparrow \downarrow$) est la valeur propre de l'état $3d\sigma$ d'un atome dans la configuration indiquée.

Plusieurs méthodes sont utilisées pour calculer le paramètre d'échange J. Dans le cas des électrons $3d$; on donne généralement à J la valeur suivante:

$$J = \frac{\epsilon_{3d\uparrow} - \epsilon_{3d\downarrow}}{m} \quad (3.18)$$

m étant le moment magnétique de l'atome.

Dans l'approximation de la fonctionnelle de la densité locale, la grandeur J définie par la relation (3.18), tient compte de l'échange et de la corrélation. J a donc la même définition que le paramètre de Stoner I qui est responsable de l'écart énergétique entre les orbitales de spins opposés.

3.7 Définition du moment magnétique.

Le moment magnétique est représenté par le moment magnétique de spin défini par le nombre d'occupation total des orbitales à spin majoritaires diminué du nombre d'occupation total des orbitales à spin minoritaires.

$$\mu = \sum_m (n_{m\sigma} - n_{m-\sigma}) \quad (3.19)$$

La contribution du moment orbital n'est prise en compte. D'une part la présence du champ cristallin sature totalement le moment orbital des états e_g et il n'y a pas d'interaction spin-orbite pour ces états [28]. D'autre part pour les états t_{2g} où le moment orbital n'est que partiellement saturé on peut négliger l'interaction spin-orbite devant l'interaction du champ cristallin. La différence entre les grandeurs justifie cette approximation puisque le paramètre de couplage spin-orbite est évalué à 0.07 eV pour le nickel [29] alors que l'intensité du champ cubique est de l'ordre de 1 eV .

Bibliographie

- [1] R. O., Jones, and O., Gunnarsson, *Rev.Mod.Phys.*, **61**, 689 (1989).
- [2] T. C., Leung, C. T., Chan, and B. N., Harmon, *Phys.Rev.B.*, **44**, 2923 (1991).
- [3] J. P., Perdew, J. A., Chevary, S. H., Vosko, Koblar A., Jackson, Mark, R., Pederson, D. J., Singh, and Carlos, Fiolhais, *Phys.Rev.B.*, **46**, 6671 (1992).
- [4] C. S., Wang, B. M., Klein, and H. Krakauer, *Phys.Rev.Lett.*, **54**, 1852 (1985).
- [5] W., Weber, *Phys.Rev.Lett.*, **58**, 1371 (1987); **58**, 2154(E) (1987).
- [6] T. C., Leung, X. W., Wang, and B. N., Harmon, *Phys.Rev.B.*, **37**, 384 (1988).
- [7] W. E., Pickett, *Rev.Mod.Phys.*, **61**, 433 (1989).
- [8] K., Terakura, A. R., Williams, T., Oguchi, and J., Kübler, *Phys.Rev.Lett.*, **52**, 1830 (1984). K., Terakura, A. R., Williams, and J., Kübler, *Phys.Rev.B.*, **30**, 4734 (1984).
- [9] M., Kamal, thèse de doctorat, université de Metz (1995).
- [10] D. C., Langreth, and M. J., Mehl, *Phys.Rev.Lett.*, **47**, 446 (1981); *Phys.Rev.B.*, **28**, 1809 (1983).
- [11] J., Perdew, and Wang, Yue, *Phys.Rev.B.*, **33**, 8800 (1986).
- [12] J., Perdew, *Phys.Rev.B.*, **33**, 8822 (1986).
- [13] Hohenberg, P., and Kohn, W., *Phys.Rev.B.*, **136**, B864 (1964).
- [14] Kohn, W., and Sham, J., *Phys.Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- [15] J., Perdew, *Phys.Rev.B.*, **34**, 7406(E) (1986).

- [16] D. C., Langreth, and M. J., Mehl, Phys.Rev.B., **29**, 2310(E) (1984).
- [17] A. D., Becke, Phys.Rev.B., **38**, 3098 (1988).
- [18] J., Perdew, and Y., Wang, Phys.Rev.B., **45**, 13244 (1992).
- [19] Raybaud, P., Kresse, G., Hafner, J., and Toulhoat, H., J.Phys.: Condens. Matter., **9**, 11085, 11107 (1997).
- [20] Pan, Wei., and Zheng, Qing. Qi., Phys.Rev.B., **49**, 10864 (1993).
- [21] V. I., Anisimov, M. A., Korotin, J., Zaanen, O. K., Andersen, Phys.Rev.Lett., **68**, 345 (1991). Phys.Rev.B., **44**, 943 (1991).
- [22] Pan, Wei., and Zheng, Qing. Qi., Phys.Rev.B., **49**, 12159 (1993).
- [23] M., Biagini, C., Calandra, and Stefano., Osscini, Phys.Rev.B., **52**, 10468 (1995).
- [24] J., Hugel, and M., Kamal, J.Phys.: Condens. Matter., **9**, 647 (1997).
- [25] S. L., Dudarev, G. A., Botton, S. Y., Savrasov, C. J., Humphreys, A. P., Sutton, Phys.Rev.B., **57**, 1505 (1998).
- [26] C., Herring, in *Magnetism*, edited by G. T., Rado and H., Suhl (Academic, NY, 1966), Vol. IV.
- [27] J. C., Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, (McGraw-Hill, NY, 1974).
- [28] S., Sugano, Y., Tanabe, and H., Kamimura, *Multiplets of transition-metal ions in crystals* (Academic, NY, 1970).
- [29] G. H. O., Daalderop, P. J., Kelly, and M. F. H., Schuurmans, Phys.Rev.B., **41**, 11919 (1990).

Chapitre 4

Densité d'états du sulfure de Nickel.

4.1 La transition isolant-métal dans NiS. Résultats expérimentaux et théoriques antérieurs.

4.1.1 Situation expérimentale.

NiS présente une transition de phase du premier ordre isolant-métal ou semiconducteur-métal [1] vers 265 K. Au dessus de cette température NiS est métallique. La résistivité électrique en fonction de la température, le pouvoir thermoélectrique et le coefficient de Seebeck ont été mesurés respectivement par Sparks et Komoto [2] (1968), Anzai [3] (1968), Townsend [4] (1971) et Ohtani [5] (1970). Sparks et Komoto ont noté que la résistivité électrique chute abruptement par un facteur de 40 lors de la transition [6]. Au dessus de la transition la résistivité est linéaire en fonction de la température avec un coefficient positif

$$\left[\frac{\rho(T)}{\rho(0^\circ C)} = 0.76 + 6.8 \cdot 10^{-4} T(^{\circ} K) \right] \text{ indiquant un caractère métallique.}$$

L'étude des propriétés magnétiques à température ambiante met en évidence un paramagnétisme de Pauli indépendant de la température [2, 3], le moment magnétique présent sur l'atome de nickel étant inférieur à la limite de détection du moment magnétique par diffraction des neutrons [2]. A 265 K apparaît une transition accompagnée d'une discontinuité importante des valeurs de la ré-

sistivité et de la constante de Hall [7]. Le moment magnétique par diffraction neutronique à 260 K quelques degrés au dessous de la transition est d'environ $(1.5 + 0.1\mu B)$ [6, 8, 9].

La transition de NiS de l'état métallique vers l'état semi-conducteur (T décroissant) est accompagnée d'une augmentation de volume de la maille cristalline par rapport à la phase métallique. Les paramètres a et c augmentent respectivement de 0.3 et 1 % [10]. Les études de rayons X par Trahan et al. [1] indiquent qu'une distorsion cristalline a lieu à la transition métal-semiconducteur. Cependant McWhan et al. [11] concluent à l'absence de distorsion dans les limites de l'erreur expérimentale.

Des études de la réflectivité de NiS en fonction de la longueur d'onde par Barker et al. [12] ont montré l'apparition d'une bande interdite évaluée entre 0.1 et 0.4 eV.

Des études sous pressions montrent que la température de Néel varie très rapidement avec la pression : $\frac{dT_N}{dp} = (-6.0 \pm 0.3) K/kbar$ [13], alors que les mesures de diffraction neutronique sous pression [13] révèlent que la compressibilité de la maille est très faible et indépendante de la température. Les atomes de nickel subissent de légers déplacements des positions octaédriques vers les interstices tétraédriques quand la pression augmente.

Des études expérimentales sur NiS il ressort que la transition métal-non-métal est caractérisée par une brusque discontinuité des propriétés physiques à la température de transition.

4.1.2 Situation théorique.

La situation théorique est encore controversée puisque aucune interprétation définitive au sujet de la nature de la bande interdite n'est disponible. La nature de la bande interdite demeure toujours un sujet de polémique [14, 15, 16]. Deux mécanismes ont été considérés pour expliquer la nature du gap de NiS. Certains auteurs [17, 18] considèrent NiS comme un isolant de Mott-Hubbard où la bande Ni $3d$ est scindée en deux sous-bandes séparées par une bande interdite dans la

phase à basse température par suite de l'interaction forte de Coulomb. L'autre point de vue [19, 20, 21], basé sur un calcul de " cluster " et des expériences de photoémission, suppose que la bande interdite dans NiS est de type transfert de charge, c'est à dire que la bande interdite dans NiS est formée entre les bandes S 3p et Ni 3d la plus haute en énergie. La distinction et la définition des deux organisations des états électroniques sont schématisées sur la figure (4.1) pour $T < T_t^1$.

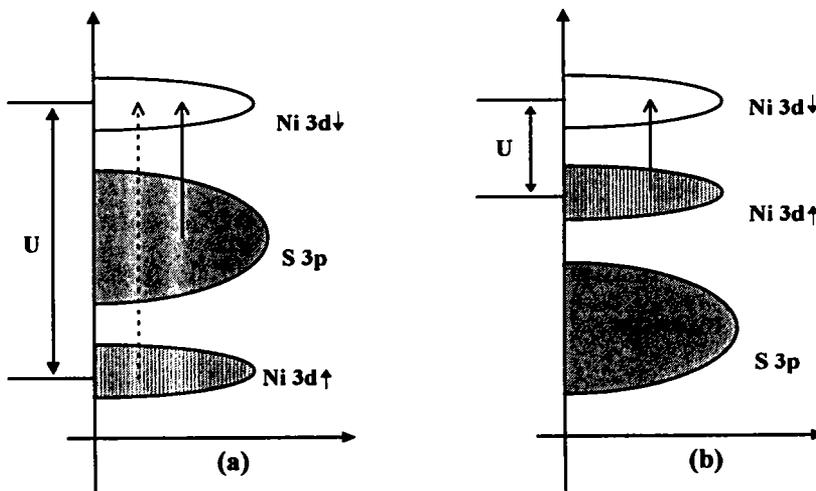


FIG. 4.1 - Représentation schématique de la densité d'états de NiS pour $T < T_t$
 (a) modèle de transfert de charge (b) modèle de Mott-Hubbard.

La première approche théorique du monosulfure de Nickel est due à Tyler et Fry [22] qui ont effectué un calcul de bandes sur la phase métallique dans l'approximation des liaisons fortes. Ils trouvent que la bande 3d du Nickel large d'environ 3 eV se superpose avec la bande 4s, le niveau de Fermi se plaçant à l'intérieur de la bande d à proximité de sa limite supérieure. Cependant White et Mott [17] ont montré que le recouvrement des bandes 4s et 3d du Nickel est peu probable. Ils attribuent l'apparition du gap dans la phase à basse température à

1. T_t est la température de transition.

un rétrécissement des bandes e_g du nickel. L'approche suppose un mécanisme de Mott-Hubbard dans lequel l'énergie intra-atomique de Coulomb U des électrons $3d$ du nickel et la largeur W de la bande d ont des grandeurs comparables. Ce modèle prévoit qu'un petit changement de U peut induire la transition.

Les calculs théoriques de Kasowski (Méthode LCMTO : linear combinaison of muffin-tin orbital) [23, 24] lui ont permis de proposer une explication alternative. Selon lui les vibrations du réseau seraient prépondérantes et introduiraient la transition (la transition est associée à un couplage moyen électron-phonon plutôt qu'au changement discontinu des paramètres de réseau).

En utilisant la méthode des ondes planes augmentées (APW), Mattheiss [25] a supposé que la transition était induite par la structure antiferromagnétique. Pour simuler l'ordre antiferromagnétique Mattheiss affecte aux atomes de nickel disposés selon l'axe c et distants de $\frac{c}{2}$ alternativement un potentiel correctif $-V_S$ et $+V_S$ ($V_S \simeq 0.04 Ry$). L'introduction de ce potentiel additionnel conduit à l'ouverture d'une bande interdite.

Contrairement aux résultats ci-dessus Fujimori et al. [19, 20, 21, 26] estiment que la transition métal-non-métal dans NiS ne peut pas être expliquée par un calcul de bande classique. Comparant les résultats calculés aux spectres mesurés de photoémission, ils ont attribué le pic principal à des états finaux $d^8\mathbf{L}$ où \mathbf{L} représente un trou de ligand. Ils ont conclu que comme dans le cas de NiO le gap d'énergie dans NiS est du type transfert de charge ($S\ 3p \rightarrow Ni\ 3d$) qui s'ouvre entre les bandes $S\ 3p$ et $Ni\ 3d$. Ils excluent ainsi la possibilité d'un gap de corrélation de Mott-Hubbard comme a été suggéré dans les références [17] et [18]. L'argument principal est l'élargissement important de la bande d dans la phase antiferromagnétique en raison de l'interaction d'échange.

Une étude de la structure électronique d'environ une trentaine sulfures de métaux de transition (MnS_2 , FeS_2 , CoS_2 , NiS_2 , VS, CrS FeS, CoS, NiS, etc \dots) a été faite récemment par Raybaud et al. [27, 28]. Ils ont utilisés l'approximation de la densité locale (LDA) avec l'approximation non locale du gradient généralisé dans la phase paramagnétique. Le résultat principal pour les monosulfures de

type NiAs (FeS, CoS et NiS) concerne la bande $3d$ du métal de transition. Les états d forment une seule bande large et il n'y a pas de séparation due au champ cristallin. La densité d'états de NiS dans la phase paramagnétique est en accord satisfaisant avec les spectres de photoémission [21].

4.2 Résultats: densité d'états de NiS.

Le reste de ce chapitre est consacré à la présentation de nos différentes résultats numériques sur NiS dans ses phases paramagnétique et antiferromagnétique. Nous mettons l'accent sur la clarification de l'origine de la bande interdite lors de la transition métal non-métal dans NiS en étudiant l'état fondamental électronique dans les phases magnétique et non-magnétique. Nous tenons compte de trois facteurs: le groupe de symétrie, l'interaction d'échange et les dimensions du réseau. L'influence de chaque facteur vis à vis de l'apparition de la bande interdite sera précisée.

4.2.1 Considérations pratiques: rayon des sphères muffin-tin, potentiels extérieur et intégration sur la zone de Brillouin.

Les atomes de nickel sont situés dans la cellule élémentaire aux coordonnées $(0, 0, 0)$ et $(0, 0, \frac{1}{2})$, ceux du soufre sont situés aux coordonnées $\pm(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4})$. Les constantes de réseau utilisées dans la phase paramagnétique sont $a = 6.5064$ et $c = 10.046$ unités atomiques. Ils correspondent aux valeurs observées juste au dessus de la température de transition [2, 25]. Les rayons des sphères de potentiel sont déterminés en admettant que les sphères se touchent pour les atomes d'une même espèce. Le contact pour les sphères de potentiel de nickel se fait le long de l'axe sénaire c , par contre pour le soufre les sphères de potentiel se touchent le long de l'arête la plus courte de l'octaèdre distordu formé par les six atomes de soufre. Le recouvrement des sphères de potentiel a lieu entre le métal et le soufre.

Les bandes d'énergies ont été calculées en utilisant les orbitales $3s$ et $3p$ du

soufre et les orbitales $3d$, $4s$ et $4p$ de nickel. Puisqu'il y a deux atomes de chaque espèce dans la maille élémentaire la dimension du déterminant séculaire est de (26×26) . Les rayons de sphères de potentiel pour l'atome du soufre et de nickel sont donnés par les relations suivantes:

$$\begin{aligned} R_S &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}} \\ R_{Ni} &= \frac{c}{4} \end{aligned} \quad (4.1)$$

On arrête la procédure autocohérente lorsque le nombre d'occupation des orbitales reste stable.

La zone de Brillouin est divisée en petits tétraèdres. Les points d'intégrations sont les centres de gravité des tétraèdres. La précision peut être augmentée en variant les dimensions des tétraèdres. La somme des volumes des tétraèdres est toujours égal au volume de la zone de Brillouin. Nos densités d'états ont été obtenues avec 375 points sur un domaine d'intégration égal à $\frac{1}{24}$ de la zone de Brillouin.

A chaque phase est associée un groupe d'espace approprié. En dessous de la température de transition l'ordre magnétique correspond à un composé de type ABS_2 appartenant au groupe d'espace D_{3d}^3 . Au dessus de 265 K le sulfure de nickel se trouve dans sa phase paramagnétique métallique et cristallise dans un système hexagonal (type NiAs) correspondant au groupe d'espace D_{6h}^4 . La cellule élémentaire contient deux atomes de nickel et deux atomes de soufre pour les deux phases. Dans la phase à basse température les atomes de métal \uparrow et métal \downarrow sont situés sur deux sous-réseaux distincts. Par contre dans la phase paramagnétique les deux atomes de nickel sont attachés à un seul sous-réseau et par conséquent soumis au même facteur de phase.

4.2.2 Densités d'états paramagnétique de NiS.

La phase paramagnétique a été traitée avec un Hamiltonien dont les éléments de matrice satisfont la symétrie D_{6h}^4 . Nous résumons dans le tableau (4.1) les divers paramètres structuraux qui sont utilisés dans le présent calcul pour NiS.

Les valeurs des paramètres sont identiques à ceux utilisées dans le calcul APW de Mattheiss [25] et de Tyler et Fry [22]. En revanche ils diffèrent légèrement de ceux utilisées dans la méthode LCMTO de Kasowski [23, 24].

constantes de réseau (u.a) [25]	$a = 6.50640$ $c = 10.0460$
rayon des sphères de potentiel (u.a)	$R_S = 3.1360$ $R_{Ni} = 2.5115$
potentiel extérieur (u.a)	$V_S = 0.50$ $V_{Ni} = 0.80$
position atomiques	S_1 à $-\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}\right)$ S_2 à $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}\right)$ M_1 à $(0, 0, 0)$ M_2 à $\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$

TAB. 4.1 - Paramètres structuraux pour NiS paramagnétique.

Nous avons effectué un calcul autocohérent dont les densités partielles et la densité totale sont présentées sur la figure (4.2). Les bandes peuvent être rangées dans quatre groupes distincts: une bande S 3s provenant des orbitales 3s du soufre situées entre les énergies -15 eV et -14 eV, une bande S 3p située entre -8 eV et -3 eV, la bande principale 3d du métal dont les énergies se trouvent dans l'intervalle -1 eV à 3.4 eV, enfin la bande de conduction située aux énergies supérieure à 4 eV. Les bandes sont bien identifiées et fournissent des arguments en faveur de la nature ionique de NiS. Le taux d'hybridation des orbitales est exprimé en pourcent dans le tableau (4.2).

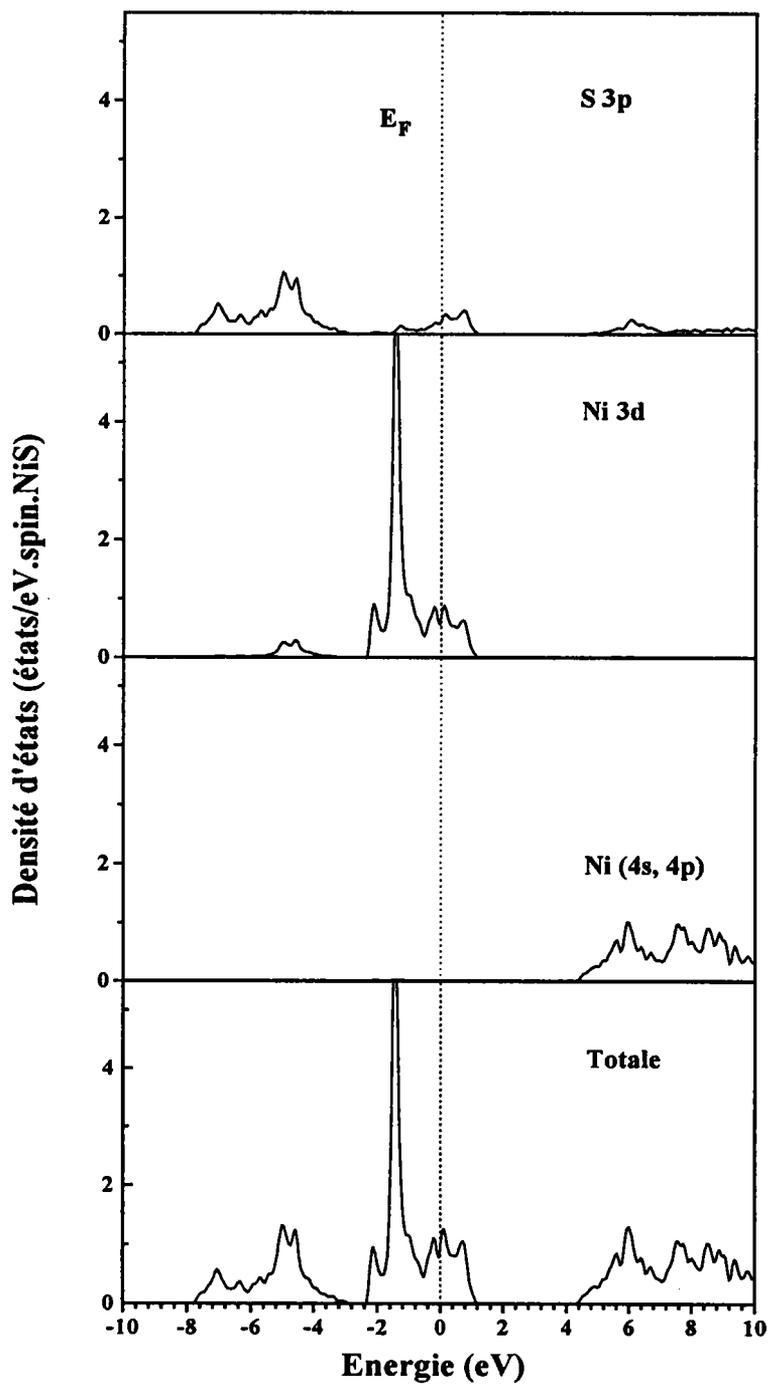


FIG. 4.2 – Densités d'états totale et partielles paramagnétique dans l'approximation LDA pour NiS de groupe d'espace D_{6h}^4 .

Globalement la densité d'états paramagnétique est semblable à celle obtenue récemment par Raybaud et al. (1997) [28]. La seule différence concerne le non recouvrement entre les bandes S 3p et Ni 3d dans notre spectre. Cependant l'emplacement des pics, la position du niveau de Fermi et la forme globale de la courbe de densité d'états sont en accord satisfaisant avec les résultats expérimentaux de photoémission [21] et les calculs théoriques de Raybaud [28] (voir figure (4.3)). Il est à remarquer que les bandes t_{2g} et e_g ne sont pas séparées par le champ cristallin.

	bandes du métal		
	bande du soufre	taux des orbitales 3d occupées en pour cent	taux des orbitales 3d inoccupées en pour cent
phase paramagnétique	84.4	93.9	65.8
phase antiferromagnétique	81.4	92.1	67.0
pression uniaxiale	86.9	90.0	67.0
pression hydrostatique	84.4	92.0	66.3
LSDA+U (U=4 eV)	71.5	43.6	77.8
PW91 [30]	81.6	91.9	68.6

TAB. 4.2 – Pourcentage des orbitales majoritaires dans les bandes du soufre et du métal.

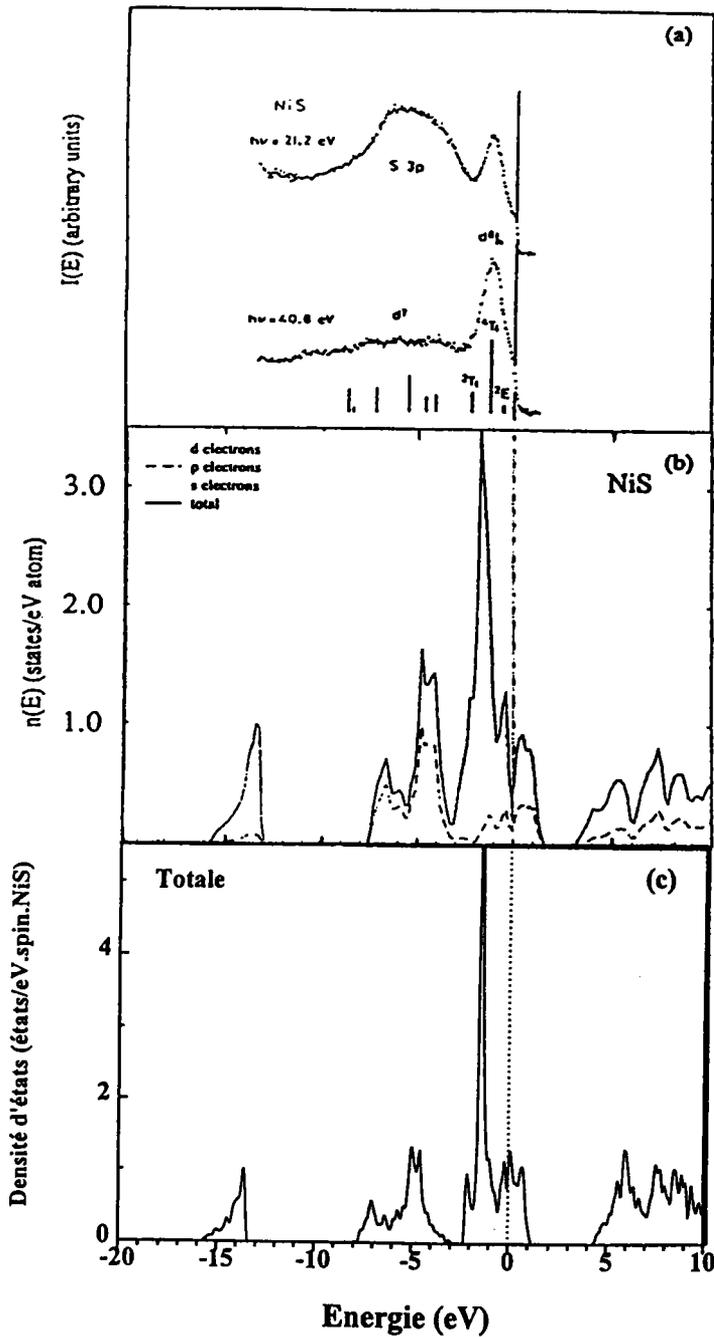


FIG. 4.3 – Comparaison des densités paramagnétique expérimentale et théoriques pour NiS. (a) spectre de photoémission mesuré par Fujimori et al. [21], (b) densité d'états calculées par Raybaud et al. [28], (c) densité d'états du présent travail.

4.2.3 Densités d'états antiferromagnétique de NiS.

Dans ce qui suit nous allons voir comment la structure de bandes de NiS va être modifiée dans la phase antiferromagnétique où les deux atomes de nickel ne sont plus équivalents. Maintenant les éléments de matrice de l'Hamiltonien satisfont la symétrie D_{3d}^3 .

Nous avons vu précédemment que la transition vers les basses températures est accompagnée d'une expansion de volume de la maille cristalline par rapport à la phase métallique (les paramètres a et c augmentent respectivement de 0.3 et 1 % [1, 10, 25]. Le tableau (4.3) résume les différents paramètres utilisés dans ce calcul. Sur la figure (4.4) on représente les densités d'états partielles et la densité d'états totale de la phase antiferromagnétique.

constantes de réseau (u.a)	$a = 6.5260$ $c = 10.146$
rayon des sphères de potentielles (u.a)	$R_S = 3.1597$ $R_{Ni} = 2.5366$
potentiel extérieur (u.a)	$V_S = 0.50$ $V_{Ni} = 0.80$
position atomiques	$S_1 \text{ à } -\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}\right)$ $S_2 \text{ à } \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}\right)$ $M_1 \text{ à } (0, 0, 0)$ $M_2 \text{ à } \left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$

TAB. 4.3 – Paramètres structuraux pour NiS antiferromagnétique.

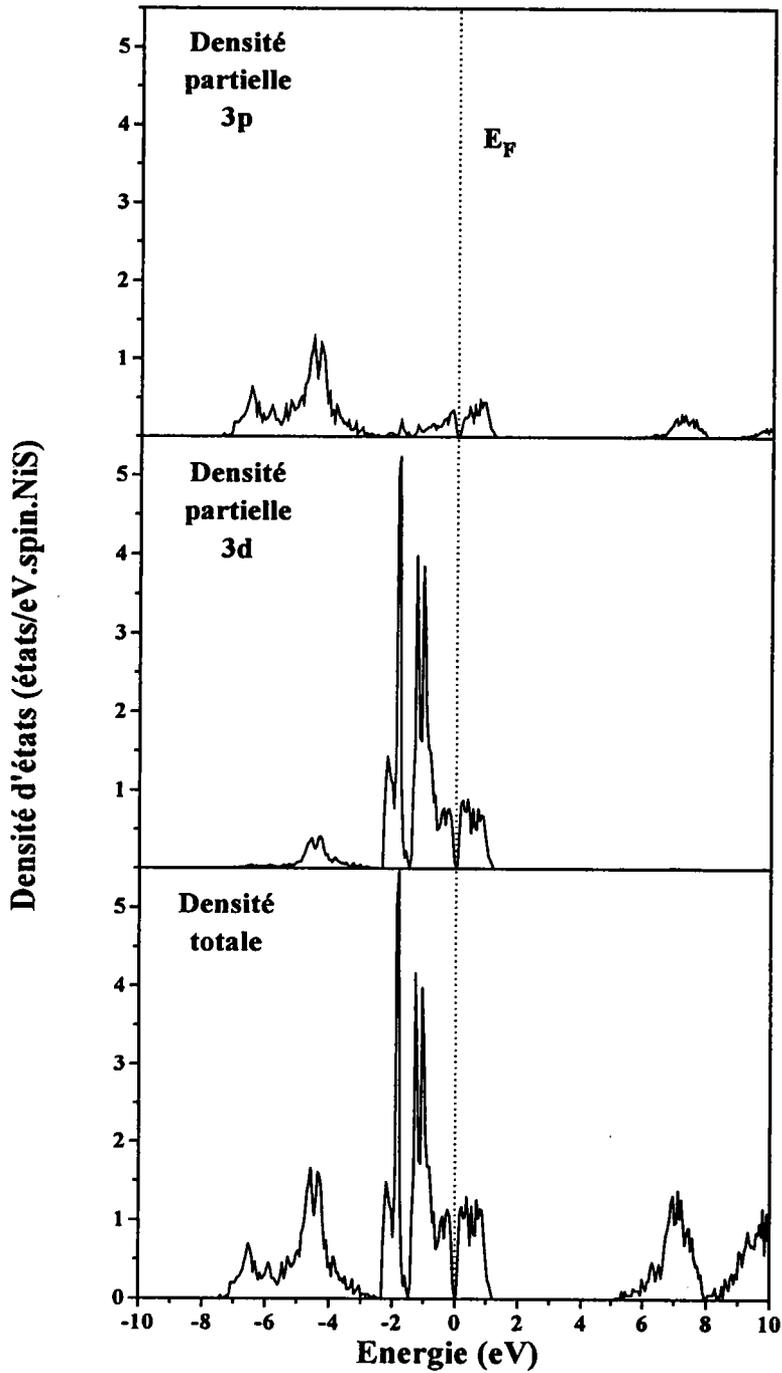


FIG. 4.4 – Densités d'états totale et partielles antiferromagnétique dans l'approximation LSDA pour NiS de groupe d'espace D_{3d}^3 .

On constate que les états d'énergies obtenus avec la matrice de symétrie D_{3d}^3 s'étendent pratiquement sur les mêmes intervalles d'énergies que ceux de la phase paramagnétique. L'effet le plus significatif et le plus intéressant concerne l'ouverture d'une faible bande interdite (d'environ 0.1 eV) entre les bandes t_{2g} et e_g minoritaires. La grosse différence réside dans l'organisation des bandes d par suite de la polarisation de spin. La bande principale d de la phase paramagnétique est divisée en deux sous bandes séparées par 0.65 eV. La séparation des bandes majoritaires et minoritaires et liée aux potentiels d'échange-corrélation distincts agissant sur chaque direction de spin.

La valeur du moment magnétique égale à 0.86 μB est comparable à la valeur théorique citée par Fujimori [20]. Expérimentalement les valeurs mesurées se situent entre 1.45 μB et 1.7 μB [2, 6, 9, 13, 31].

On s'aperçoit d'après les résultats du tableau (4.4) (voir page 85) que l'ionité n'a pas beaucoup changée lorsqu'on passe de la phase paramagnétique à la phase antiferromagnétique. La faible variation de l'ionité se traduit par un effet négligeable du champ cristallin, ce n'est donc pas le champ cristallin qui est à l'origine de l'ouverture de la bande interdite. L'apparition de la bande interdite dans la phase magnétique est due principalement à l'effet de la polarisation du spin.

Pour conforter ce résultat nous avons fait les simulations suivantes. Premièrement on a introduit artificiellement la polarisation de spin dans la matrice D_{6h}^4 de la phase paramagnétique. Maintenant chaque composante de la densité électronique totale ($\rho\uparrow$ ou $\rho\downarrow$) voit un potentiel d'échange-corrélation différent. La conséquence est l'ouverture d'une bande interdite (voir figure (4.5)).

Au contraire lorsqu'on supprime l'effet de la polarisation de spin dans la matrice D_{3d}^3 de la phase antiferromagnétique, la bande interdite disparaît (voir figure (4.6)).

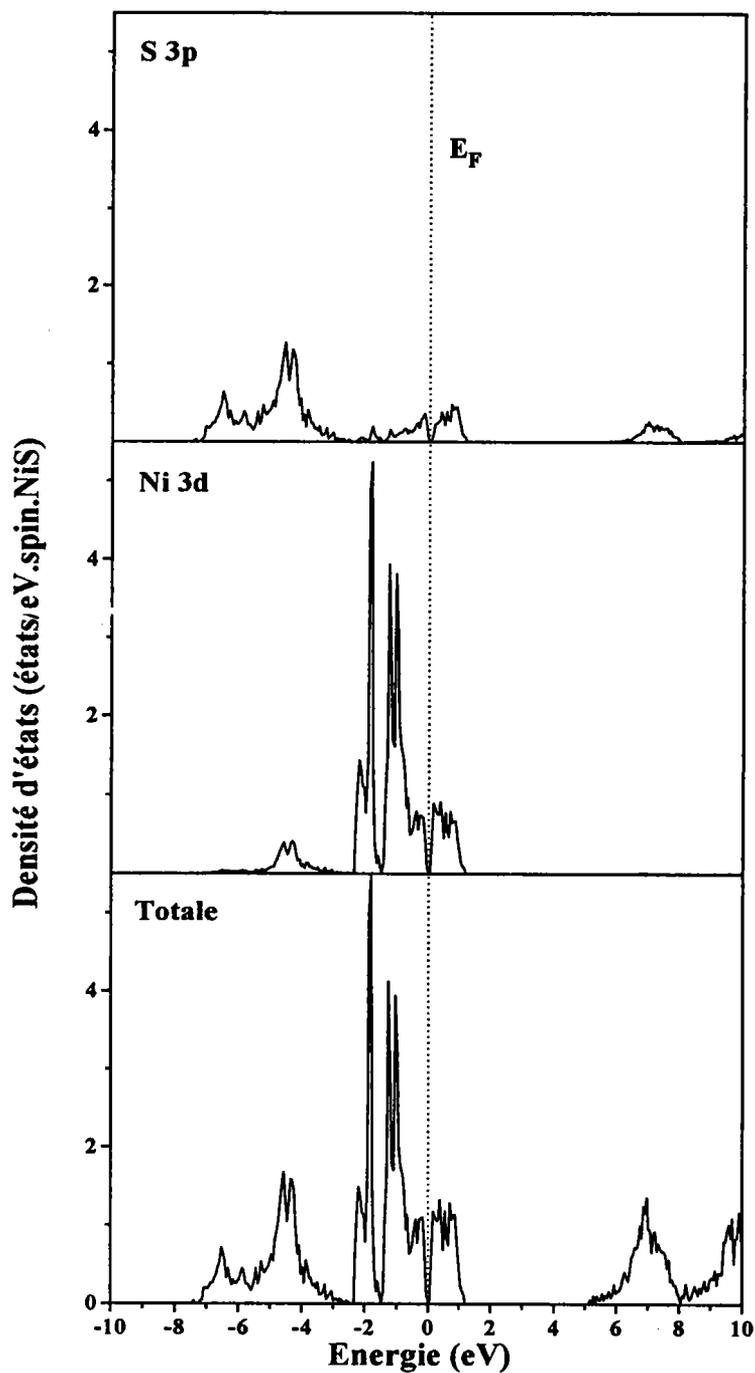


FIG. 4.5 - NiS: Densités d'états totale et partielles correspondant à la matrice D_{6h}^4 (phase paramagnétique) et à l'échange antiferromagnétique (polarisation de spin).

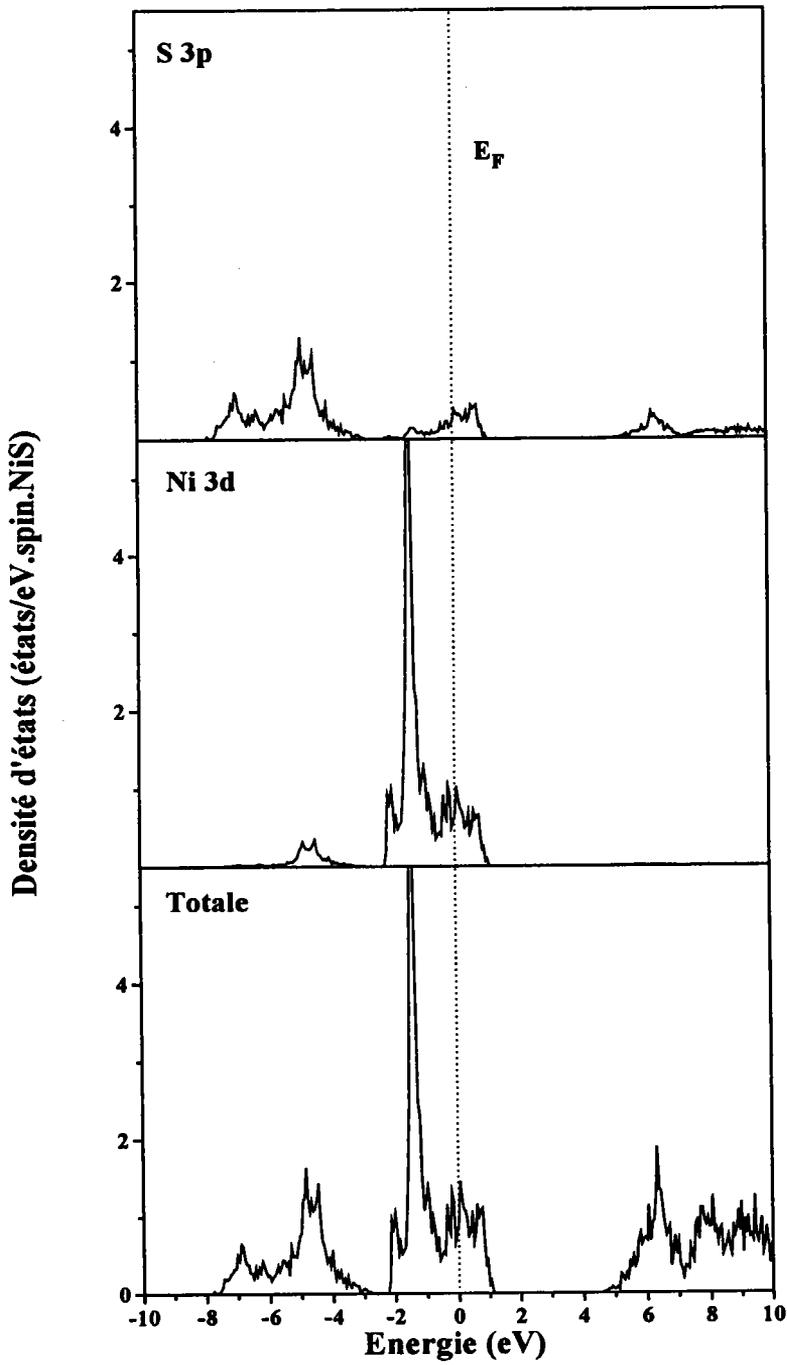


FIG. 4.6 – NiS: Densités d'états totale et partielles correspondant à la matrice D_{3d}^3 (phase antiferromagnétique) et à l'échange paramagnétique (absence de polarisation de spin).

Pour les deux symétries D_{3d}^3 et D_{6h}^4 l'absence de la polarisation de spin se manifeste par un comportement métallique. En conclusion l'approche de spin polarisé avec son traitement spécifique pour chaque direction de spin est le facteur principal qui régit l'apparition de la bande interdite.

Pour terminer nos investigations, nous avons aussi étudié l'influence des dimensions de réseau. En effet Anzai (1970) [32] et Kosyreva (1972) [33] ont mis expérimentalement en évidence l'influence de la pression sur le gap. Une forte pression modifie les paramètres du cristal et supprime la bande interdite. Une pression uniaxiale a été simulée en diminuant le paramètre c du réseau. On a constaté qu'une diminution de 3.9 % du paramètre c supprime la bande interdite. Par contre une pression hydrostatique caractérisée par une réduction uniforme de tous les paramètres du réseau supprime elle aussi la bande interdite pour une réduction de 1.9 %. La première simulation s'accompagne d'une réduction de volume de 3.9 % alors que la pression hydrostatique réduit le volume du cristal de 5.7 %. On en déduit que la bande interdite peut être supprimée facilement par une pression uniaxiale et que le gain du recouvrement entre les orbitales p et d est suffisant pour éliminer le gap.

Même si l'existence de la bande interdite peut être démontrée seulement dans l'approche à spin polarisée le gap est aussi sensible aux constantes de réseau.

4.3 Discussion des résultats LSDA.

4.3.1 Origine de la bande interdite.

Les états électroniques d sont soumis à l'effet du champ cristallin produit par un octaèdre légèrement déformé (trigonal-prismatique) constitué par six atomes de soufre. Nous rappelons que la présence autour du métal central de charges négatives dues aux ligands lève la dégénérescence des orbitales (elles sont quintuplement dégénérées dans le cas d'un atome neutre). Dans le cas d'un octaèdre régulier, le champ cristallin a pour effet de séparer les états d en une bande t_{2g} triplement dégénérée et une bande e_g doublement dégénérée. Dans le système

de référence que nous utilisons la bande t_{2g} à pour fonctions propres $3z^2 - r^2$, $\sqrt{\frac{2}{3}} d_{xy} + \sqrt{\frac{1}{3}} d_{yz}$ et $-\sqrt{\frac{1}{3}} d_{zx} + \frac{2}{3} d_{x^2-y^2}$. La bande e_g est associée aux fonctions $\sqrt{\frac{1}{3}} d_{xy} - \sqrt{\frac{2}{3}} d_{yz}$ et $\sqrt{\frac{2}{3}} d_{zx} + \sqrt{\frac{1}{3}} d_{x^2-y^2}$.

Dans la structure NiAs les atomes de métaux de transition sont au centre d'octaèdres déformés constitués par des ligands. Les trois niveaux t_{2g} initialement dégénérés se séparent en un niveau $3z^2 - r^2$ de plus basse énergie et deux niveaux doublement dégénérés (voir l'annexe B). Les expressions des fonctions propres résultent du choix du système de coordonnées dans lequel l'axe z a été pris parallèle à l'axe c du système hexagonal.

L'interprétation de nos résultats est basée sur l'analyse des densités d'états partielles d dans la phase antiferromagnétique présentées sur la figure (4.7). Le calcul du nombre d'électrons en fonction de l'énergie permet d'identifier les bandes t_{2g} et e_g majoritaires et minoritaires.

La bande majoritaire t_{2g} ($t_{2g\uparrow}$), occupe un intervalle d'énergie compris entre -2.7 eV et -1.9 eV et la bande $e_{g\uparrow}$ s'étend sur un intervalle de -1.9 eV à -0.3 eV. La bande t_{2g} minoritaire ($t_{2g\downarrow}$) s'étale sur le même intervalle d'énergie que la bande $e_{g\uparrow}$. Enfin la bande $e_{g\downarrow}$ s'étend de 0.2 eV à 1 eV sur l'échelle des énergies. Une représentation schématique des densités d'états paramagnétique et antiferromagnétique est résumée sur la figure (4.8).

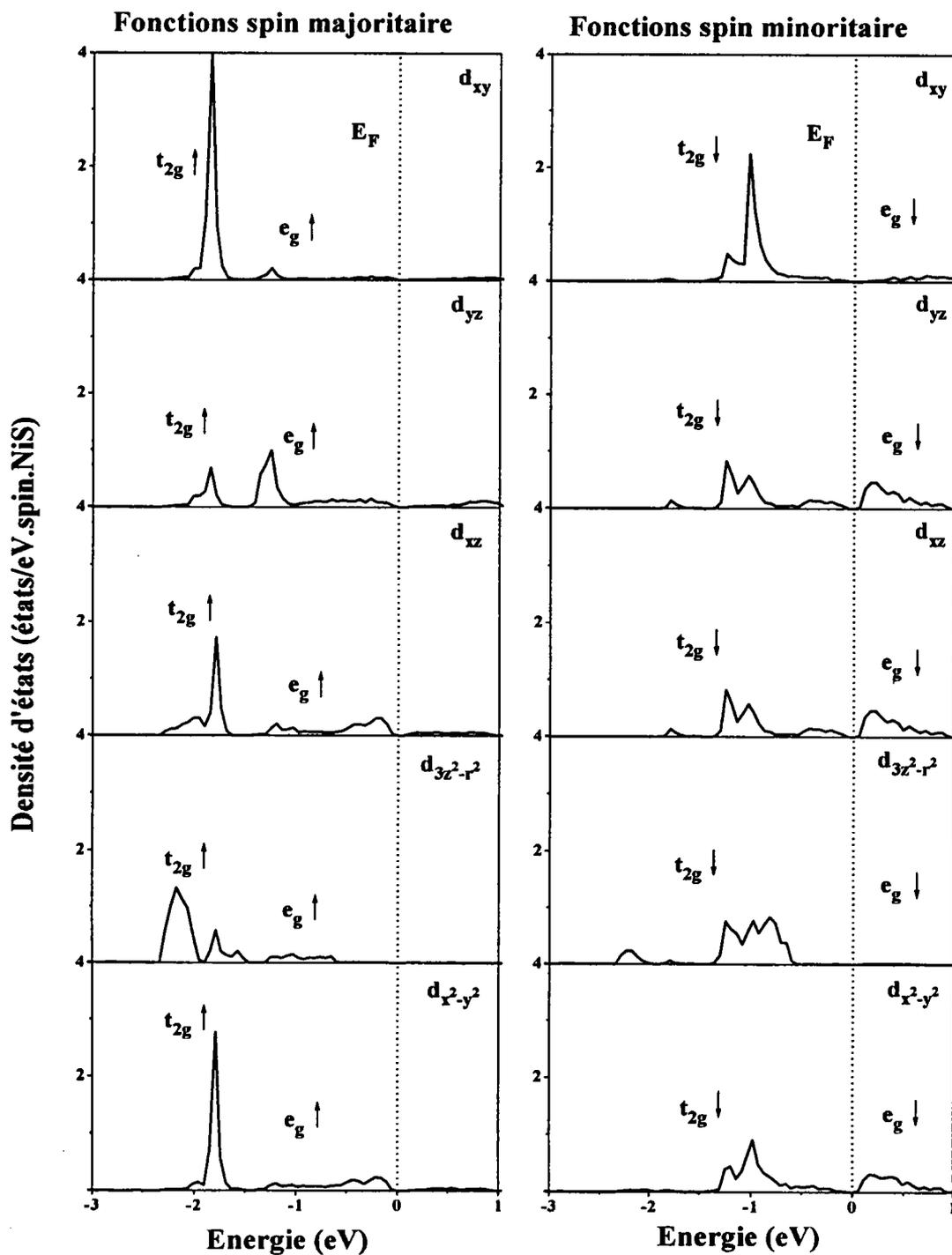


FIG. 4.7 – Densités d'états partielles associées aux fonctions 3d de NiS dans la phase antiferromagnétique D_{3d}^3 .

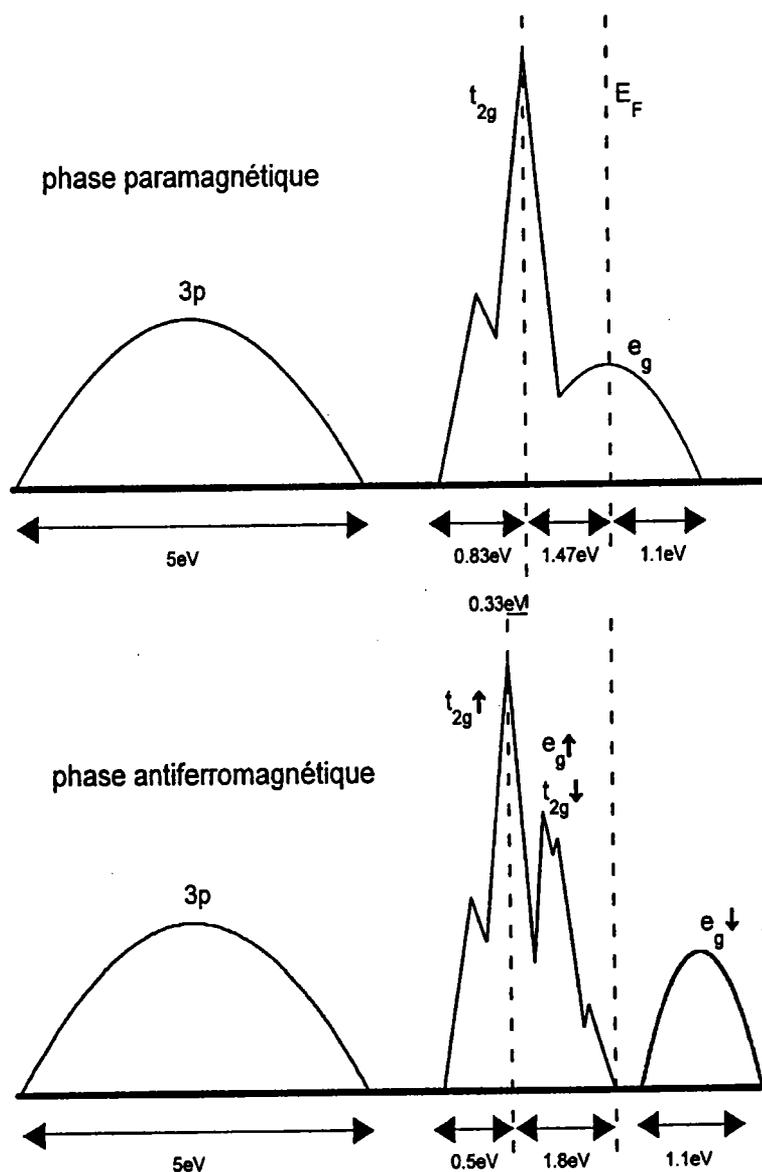


FIG. 4.8 – Modèle schématique de la densité d'états de NiS dans les phases paramagnétique et antiferromagnétique.

L'identification des diverses bandes montre que la bande interdite apparaît entre les bandes à caractère prédominant d . En conséquence le gap dans NiS peut se caractériser comme étant un gap d'échange-corrélation. Le sulfure de nickel est un cas limite pour lequel l'effet de polarisation de spin et la séparation due au champ des ligands sont de même ordre de grandeur. Cette situation conduit à l'existence de la bande interdite grâce à la séparation entre les bandes $t_{2g\downarrow}$ et $e_{g\downarrow}$.

L'apparition de la bande interdite dans NiS provient du concours de trois facteurs: la présence du champ cristallin, l'approche en terme de polarisation de spin et des constantes de réseaux propices à l'ouverture d'une bande interdite. Néanmoins nos résultats ne peuvent pas attribuer l'origine de la bande interdite au seul changement discontinu des constantes de réseau lors de la transition comme a été suggérée par Kasowski [24].

4.3.2 effets de la pression.

La réduction de la largeur de la bande interdite induite par les effets de pression (hydrostatique ou uniaxiale), s'explique facilement par l'analyse des densités partielles d . L'analyse des densités d'états de la figure (4.7) montre que les bandes minoritaires $t_{2g\downarrow}$ et $e_{g\downarrow}$ se trouvent de part et d'autre du niveau de Fermi. La dispersion des bandes d'énergie dépend de l'importance des intégrales à deux centres. En règle générale une augmentation du recouvrement des orbitales agrandit les largeurs des bandes permises. Selon Slater et Koster [34] les interactions $p-d$ et $d-d$ peuvent être exprimées par des intégrales standards bien connues σ , π et δ avec $|dd\sigma| \geq |dd\pi| \geq |dd\delta|$ d'une part et $|pd\sigma| \geq |pd\pi|$ d'autre part.

Une compression uniaxiale le long de l'axe c affecte les intégrales de type σ tandis que les intégrales de type π sont sensibles à une compression dans le plan xOy . L'élargissement des bandes t_{2g} et de e_g produit par une augmentation du recouvrement dépend de la nature des intégrales impliquées (σ , π ou δ). Ainsi une compression uniforme implique toutes les intégrales à deux centres, contrairement à la pression uniaxiale qui affecte uniquement les intégrales de type σ . Puisque

les intégrales σ sont plus importantes que les autres, la pression uniaxiale supprime plus facilement la bande interdite qu'une compression hydrostatique pour une même variation de volume.

On constate que la compression du cristal est accompagnée d'une augmentation de la valeur de l'ionicté et d'une diminution de la valeur du moment magnétique (voir tableau (4.4)). Ceci s'explique par une réorganisation de la densité d'états qui peut être déduite du taux d'occupation. Les modifications des occupations des états d sont interprétées par une perte d'états d majoritaires compensée par un gain d'états p dans la bande $3p$ du soufre.

	Moment en (μB)	ionicté en (e)	gap en (eV)
phase paramagnétique (LDA)	0.00	1.00	0.00
phase antiferromagnétique (LSDA)	0.86	1.02	0.10
PW91 [30]	0.94	1.05	0.18
pression uniaxiale avec LSDA	0.80	1.17	0.08
pression hydrostatique avec LSDA	0.74	1.25	0.00
LSDA+U (U=4 eV)	1.54	1.19	1.10

TAB. 4.4 – NiS : Comparaison du moment magnétique, de l'ionicté et de la bande interdite pour différentes approximations et simulations.

4.3.3 effets de polarisation de spin.

Une autre réorganisation des états d'énergie explique l'effet de la polarisation de spin. La polarisation du spin ne sépare pas en bloc les états d majoritaires et minoritaires. La séparation est accompagnée d'un changement de la distribution des états p et d illustrée par le taux d'hybridation donné dans le tableau (4.2). Comme les valeurs des ionicités dans les phases paramagnétique et antiferromagnétique sont très voisines, le nombre d'états p et d occupés demeurent pratiquement inchangés. Le changement provient d'une fraction des états p qui est poussée vers des énergies plus élevées et qui se substitue aux états minoritaires d . Les états d'énergies p ainsi libérés sont occupés par des états d majoritaires qui accentuent le déséquilibre entre les états d majoritaires et minoritaires.

Toutefois le moment magnétique calculé est inférieur à la valeur expérimentale. Le manque de succès de l'approximation LSDA pour les composés de métaux de transition peut être associée à une description non satisfaisante de la forte répulsion de Coulomb entre les électrons $3d$ localisés sur les ions des métaux. Il s'avère nécessaire d'introduire une correction au traitement LSDA afin de trouver une valeur proche de la valeur expérimentale et de pallier ainsi aux inconvénients rencontrés lors de l'utilisation de la simple LSDA.

4.4 Correction à la LSDA.

4.4.1 Approximation du gradient généralisé.

Les densités d'états totale et partielles présentés sur la figure (4.9), ont été obtenues en utilisant la densité fonctionnelle du gradient généralisé proposée récemment par Perdew et Wang (PW91) [30]. La comparaison des lignes 2 et 3 du tableau (4.4), fait apparaître une augmentation de 10 % du moment ainsi qu'une augmentation de 80 % de la largeur de la bande interdite. Ce dernier résultat ne traduit pas un élargissement conséquent du gap dans le cas général. Beaucoup plus simplement il montre que la GGA contribue à hauteur de 0.08 eV à l'élargissement de la bande interdite. L'origine est une réorganisation entre les

états majoritaires et minoritaires. Une large différence persiste toujours entre le moment magnétique calculé et le moment magnétique mesuré par diffraction de neutron. Une des raisons de ce désaccord devrait être attribuée au fait que l'effet des corrélations n'a pas été suffisamment pris en compte.

Nos résultats montrent que l'approximation du gradient généralisé ne mène pas aux résultats expérimentaux pour NiS.

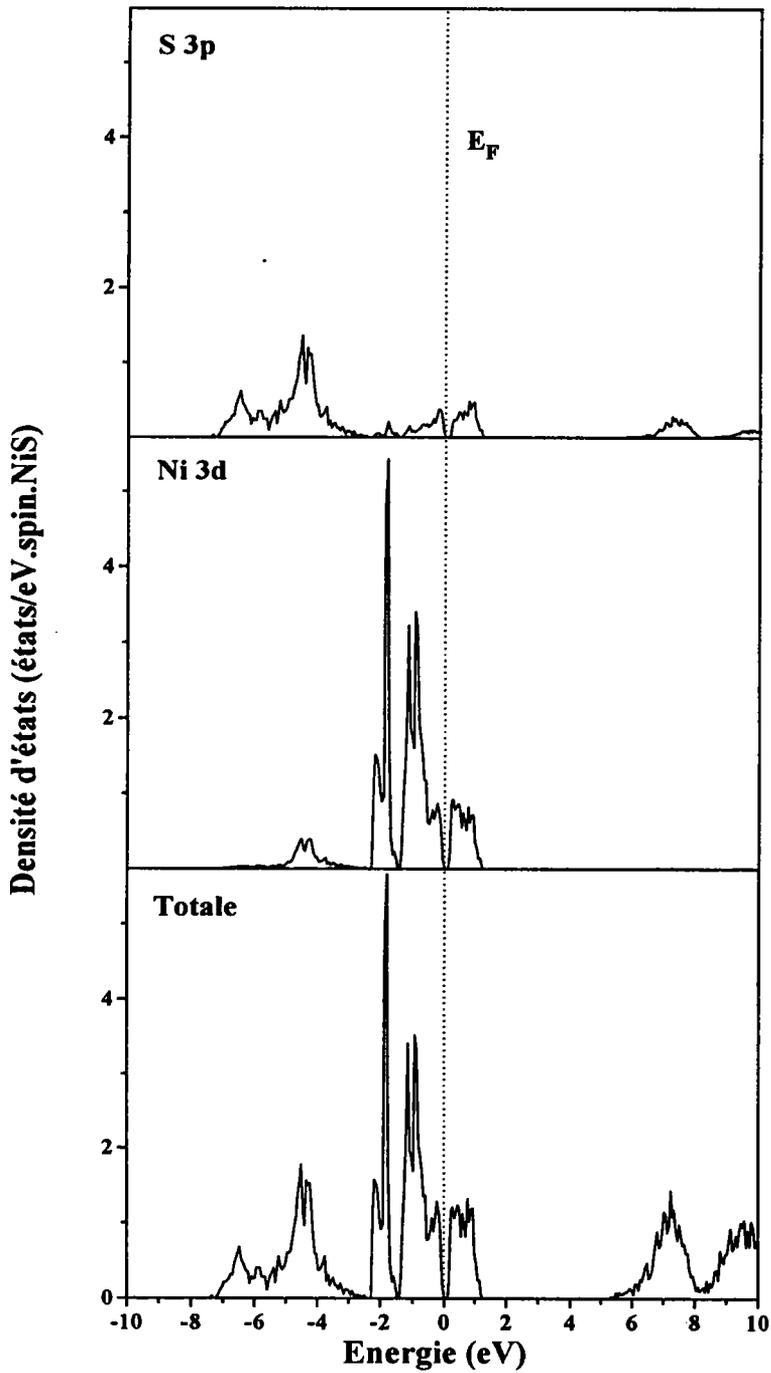


FIG. 4.9 – NiS: densité d'états totale et partielles de la phase antiferromagnétique D_{3d}^3 calculées avec l'approximation GGA version PW91 [30].

4.4.2 Correction LSDA+U.

L'approximation LSDA+U [35] appliquée à NiO [36] a pu reproduire les valeurs expérimentales du moment magnétique et de la bande interdite pour ce composé. Ce succès nous a incité à utiliser la même approximation pour NiS. En effet plusieurs études ont montré que l'énergie de corrélation intra-site U des électrons d augmente la valeur de la bande interdite et celle du moment magnétique. Les deux quantités sont nettement améliorées dans le cas de NiO [36]. Il est bien connu que les approximations LDA et LSDA sont limitées pour décrire les systèmes fortement corrélés. La correction LSDA+U [35, 37, 38, 39, 40, 41] semble appropriée car elle est spécifique à chaque orbitale. De ce fait elle doit remédier au défaut inhérent à l'approximation du champ moyen qui est d'occuper également toutes les orbitales d alors que la réalité physique est différente. Anisimov, Zaanen et Andersen [35] ont proposé une modification à la méthode LSDA en ajoutant un potentiel supplémentaire $V_{m\sigma}$ agissant uniquement sur les fonctions $3d$.

Cette approche fait intervenir deux grandeurs principales: le paramètre de Stoner I et l'interaction de Coulomb U que nous considérons comme une grandeur ajustable.

U (eV)	Moment en (μB)	ionicté en (e)	gap en (eV)
1.5	1.13	1.05	0.35
2.0	1.21	1.07	0.43
3.0	1.39	1.12	0.82
4.0	1.54	1.19	1.10

TAB. 4.5 – NiS: Evolution du moment magnétique, de l'ionicté et de la bande interdite pour différentes valeurs de U .

Les évolutions de moment magnétique, de l'ionicté et de la largeur de la bande interdite en fonction des valeurs de U sont indiquées dans le tableau (4.5). La densité d'états correspondant à la valeur de U égale à 4 eV est illustrée sur la

figure (4.10). Pour cette valeur de U on constate un bon accord avec le moment expérimental situé entre 1.45 et $1.70 \mu B$ [2, 6, 9, 13, 31]. Mais la largeur de la bande interdite estimée entre 0.1 et 0.4 eV [12] est surestimée puisqu'elle atteint 1.1 eV. Cette valeur élevée pour le gap empêche sa suppression lorsqu'une faible réduction des dimensions du réseau est appliquée. Si par contre on assure un gap conforme aux données expérimentales on trouve une valeur du moment calculé inférieure à l'expérience mais malgré tout améliorée par rapport à la LSDA ($0.86 \mu B$). Cette observation est déduite du tableau (4.5) pour les valeurs de U égales à 1.5 et 2 eV. Ces résultats nous amènent à dire que le traitement LSDA+ U ne fournit pas la réponse définitive au problème de la bande interdite de NiS bien qu'il représente une contribution intéressante par rapport à la simple LSDA.

Les densités d'états paramagnétique et antiferromagnétique calculées ne sont pas rigoureusement identiques comme dans la situation expérimentale [21]. La différence majeure réside dans la position du pic principal d par rapport au niveau de Fermi. Le décalage calculé entre les spectres paramagnétique et antiferromagnétique est de l'ordre de 0.33 eV alors que les spectres expérimentaux de Fujimori ne montrent qu'un décalage de 0.05 eV (voir la figure (4.11)). Naturellement les densités d'états théoriques calculées dans le cadre des spins polarisés et non polarisés ne peuvent pas coïncider à cause de la différence inhérente à l'expression de leur potentiel d'échange-corrélation. Cet argument a été invoqué par Fujimori et al. [21] pour affirmer la supériorité du modèle de cluster par rapport au calcul de bande classique qu'ils considèrent inapproprié pour NiS dans la phase antiferromagnétique. Nous considérons par contre l'écart de 0.3 eV entre le pic théorique et expérimental est un accord satisfaisant obtenu par la simple LSDA et confirme la validité de l'approche dans un modèle à un électron.

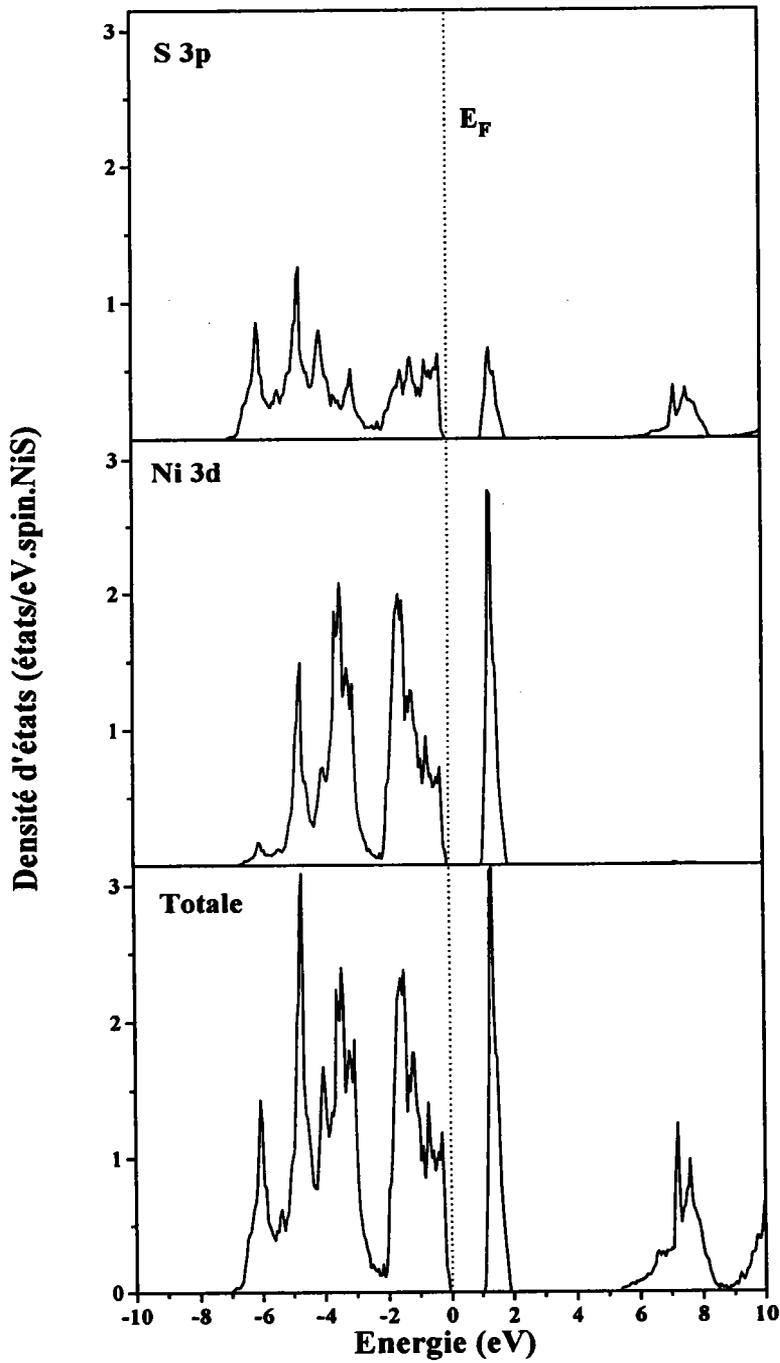


FIG. 4.10 – NiS : densités d'états totale et partielles de la phase antiferromagnétique calculées dans l'approximation LSDA+U ($U=4$ eV).

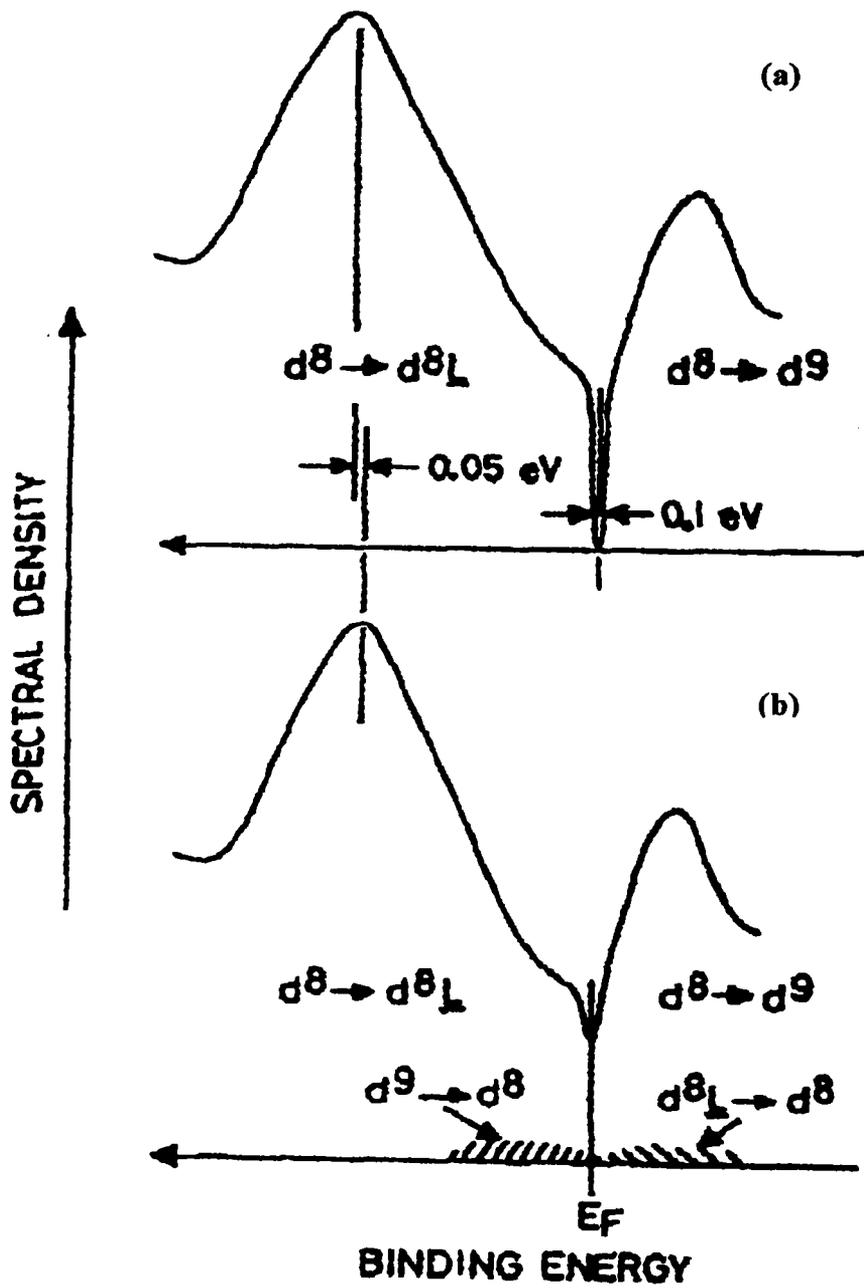


FIG. 4.11 – Densités d'états expérimentale pour les phases antiferromagnétique (a) et paramagnétique (b).

4.4.3 Comparaison entre les densités théorique et expérimentale.

Les résultats obtenus dans le cadre du modèle à un électron sont comparés à l'expérience dans la figure (4.12), où les densités d'états partielles calculés par Fujimori et al. [20] ont été multipliées par les sections efficace de photoionisation et élargies avec la résolution instrumentale (~ 0.5 eV). Pour la phase paramagnétique, l'accord entre le modèle à un électron et les résultats expérimentaux est considéré bien établi. L'aptitude de la théorie de bandes à décrire convenablement le spectre paramagnétique de NiS a été indiquée en premier par Fujimori et al. [20] puis a été confirmée par les travaux de Raybaud et al. [28] et les nôtres. Le modèle de " cluster " appliqué à l'amas NiS dans la phase antiferromagnétique décrit tout aussi bien la phase paramagnétique. Les deux approches reproduisent avec succès le pic principal pour les énergies de liaison situées dans l'intervalle $0 - 3$ eV. Contrairement au cas de la phase paramagnétique, la situation de la phase antiferromagnétique reste sujet à débats. L'échec de la solution antiferromagnétique LAPW reportée par Fujimori [20] ne peut pas être pris comme un argument définitif contre le modèle à un électron.

La densité d'états de la solution LSDA présentée dans le présent travail est satisfaisante en ce qui concerne l'intensité du pic principal. Par contre l'emplacement de ce dernier par rapport au niveau de Fermi est moins satisfaisant à cause de son déplacement de 0.3 eV. Une autre différence est que la théorie de bandes et le modèle de cluster n'attribuent pas le même caractère aux états occupés de haute énergie. Le sommet de la bande de valence est à caractère p selon le résultat du calcul de " cluster " donné dans la référence [20]. Nos calculs de bandes montrent un mélange des états $p - d$ dans la bande de valence mais la proportion des états p du soufre n'avoisine que 25%. Le faible degré d'hybridation des fonctions $3p$ du soufre pour les états de valence situés près du niveau de Fermi explique la valeur modeste du moment magnétique qui s'avère être trop petit. Ces difficultés liées à l'emplacement du pic principal par rapport au niveau de Fermi et à la valeur du moment magnétique ne sont pas dues à la théorie de bande elle-même, mais

plutôt au caractère de champ moyen de l'approximation de la densité locale.

4.5 Influence de la base restreinte.

Nous avons mentionné précédemment la possibilité de modifier la base en faisant varier le potentiel extérieur V_0 . Il a été montré [42] que la variation du potentiel extérieur est accompagnée d'un changement de l'ionicté et du moment magnétique. Afin d'illustrer l'influence de V_0 sur ces deux grandeurs, nous avons fait trois séries de calculs dans trois approches différentes (LSDA, GGA, et LSDA+U).

Les résultats sont récapitulés dans les figures (4.13) et (4.14). Ils sont obtenus en fixant le potentiel extérieur de l'atome métallique V_0^{Ni} à 0.8, 1.0 et à 1.2 *u.a* en faisant varier le potentiel extérieur V_0^S sur le site du soufre de 0.1 à 0.9 *u.a*. L'analyse des figures (4.13) et (4.14) montre que:

- l'ionicté et le moment magnétique dépendent de la base choisie.
- le moment magnétique et l'ionicté varient dans le même sens.
- les résultats obtenus en utilisant l'approximation du gradient généralisée sont sensiblement les mêmes que ceux obtenus par la simple LSDA.
- La correction U proposée par Anisimov et al. [35] augmente les valeurs du moment magnétique et de l'ionicté.

L'interprétation des résultats découle de l'organisation des états électroniques. Pour toutes les solutions la bande S 3*p* est située en dessous des bandes 3*d* du nickel. Le transfert de charge entre les deux constituants du cristal dépend du nombre d'états 3*p* du soufre et 3*d* du métal présents dans les bandes de valence. L'ionicté parfaite correspond à la configuration électronique ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6-3d^8$) pour l'ion métal et ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) pour l'ion soufre. Par contre pour une autre ionicté la répartition électronique se fait autrement. Nous reportons dans les tableaux (4.6), (4.7) et (4.8) le taux des états 3*p* du soufre présents dans la bande de valence respectivement dans l'approche de densité locale de spin, de la correction du gradient généralisé et avec le procédé LSDA+U. Selon les résultats

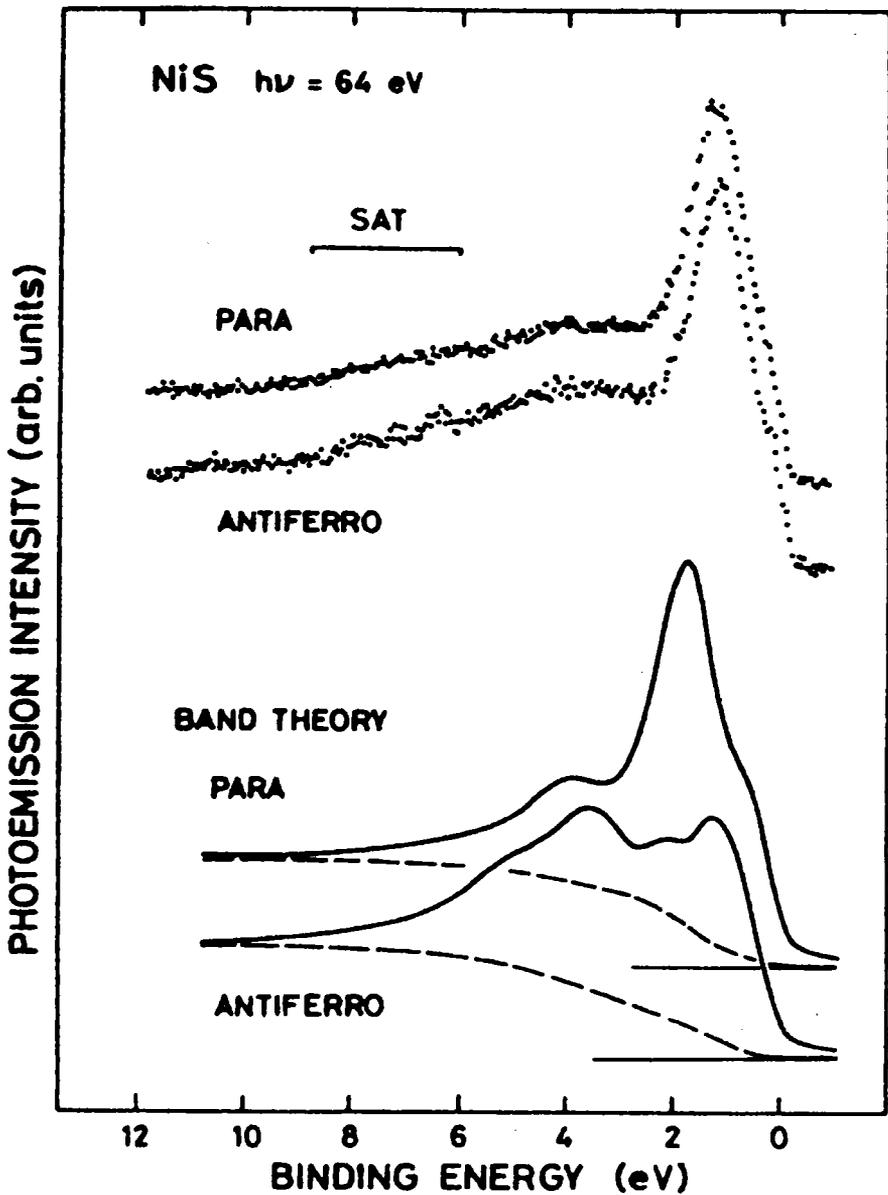


FIG. 4.12 – Valence-band photoemission spectra of NiS in the paramagnetic and antiferromagnetic phases compared with the theoretical spectra calculated from the energy-band densities of states. The dashed curves represent backgrounds due to secondary electrons. Fujimori et al. [19]

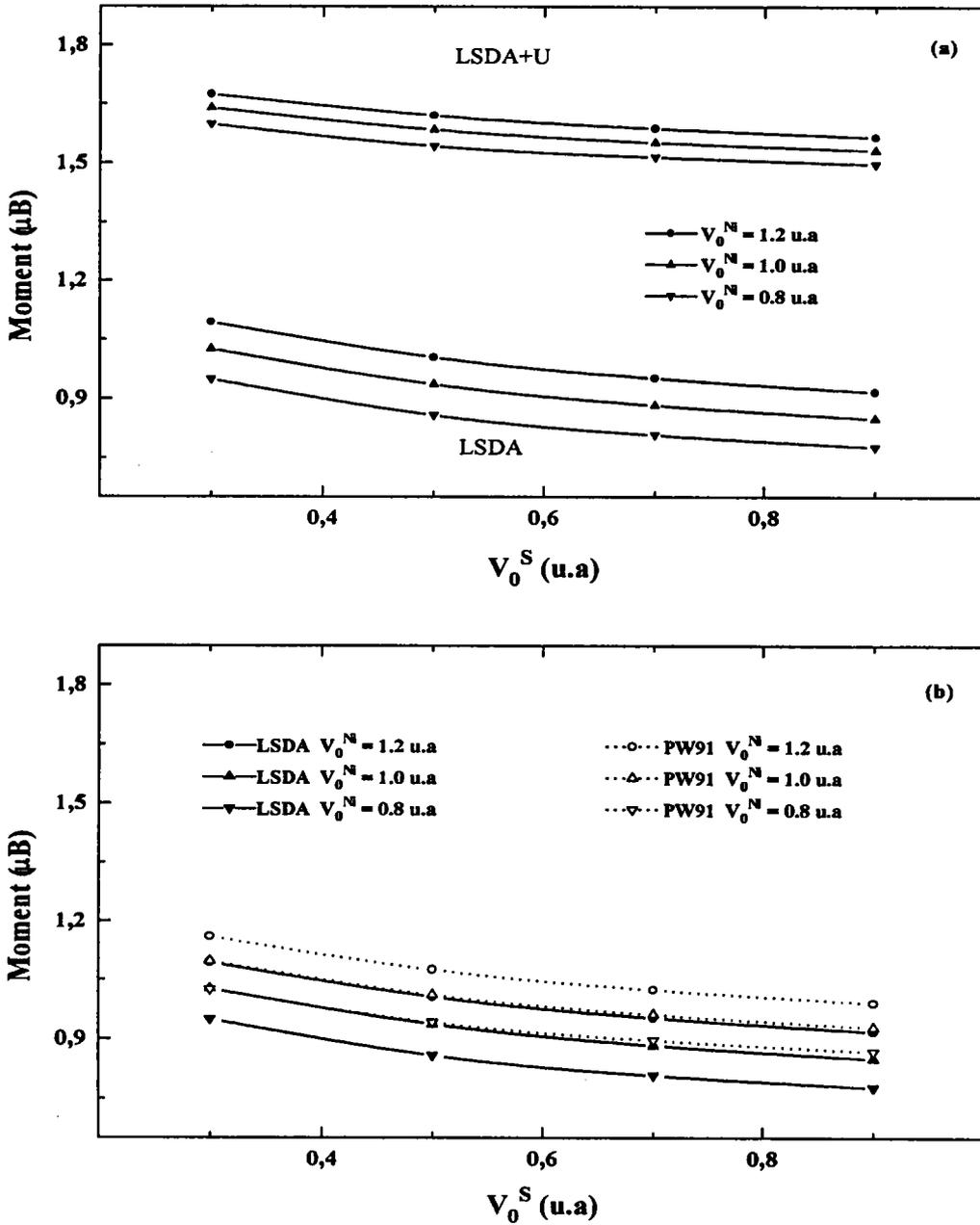


FIG. 4.13 – Variation du moment magnétique de spin en fonction de V_0^S , potentiel extérieur de l'atome du soufre lorsque le potentiel extérieur du métal V_0^{Ni} est fixé. (a) comparaison entre les résultats LSDA et LSDA+U, (b) comparaison entre les résultats LSDA et GGA [30].

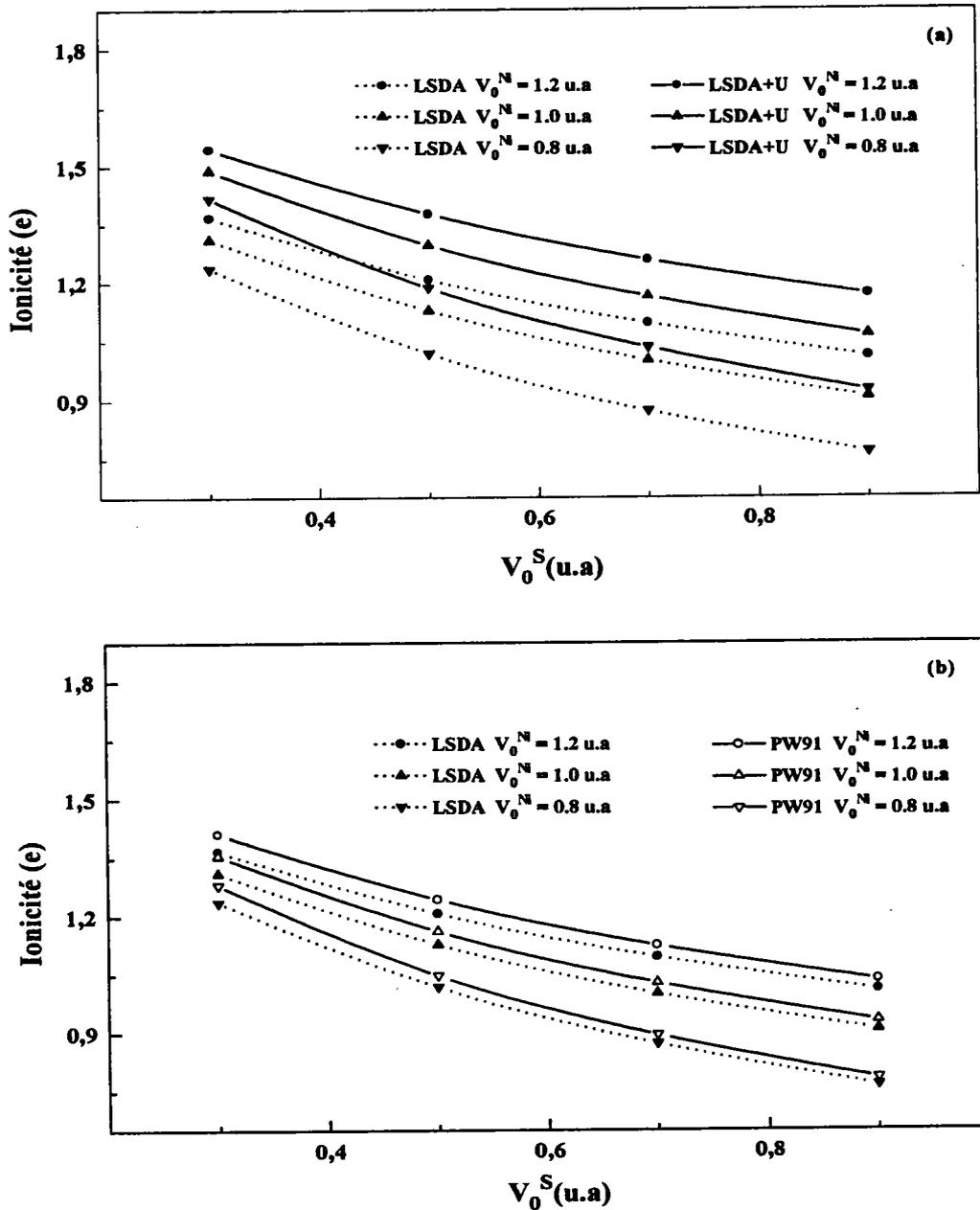


FIG. 4.14 – Variation de l'ionicité en fonction du potentiel extérieur de l'atome du soufre V_0^S , lorsque le potentiel extérieur du métal est fixé. (a) comparaison entre les résultats LSDA et LSDA+U, (b) comparaison entre les résultats LSDA et GGA [30].

présentés dans les tableaux (4.6), (4.7) et (4.8) on observe une diminution des états $3p$ dans la bande de valence quand les fonctions $3p$ du soufre sont contractées par l'intermédiaire de l'action du potentiel extérieur V_0^S . A V_0^{Ni} fixé la contraction des orbitales $3p$ du soufre s'accroît lorsque V_0^S augmente. Cette réduction du nombre d'états $3p$ entraîne une diminution de l'ionicté. En effet le nombre d'états occupés demeurant constant, une perte d'états p est compensée par un gain d'états d minoritaires. La différence entre le nombre d'états $3d$ majoritaires et minoritaires diminue et abaisse le moment magnétique.

Actuellement le choix de la base restreinte n'a pas été fait sur la valeur du moment magnétique mais au contraire sur la largeur de la bande interdite. Les constantes retenues à savoir $V_0^{Ni} = 0.8$ et $V_0^S = 0.5$ u.a sont celles pour lesquelles on obtient un gap de 0.1 eV. Il est clair que le critère à retenir et qui évite toutes les objections est celui de l'énergie totale. Ce travail est en cours de réalisation.

$V_0^{Ni}(u.a) \backslash V_0^S(u.a)$	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
0.8	41.15	37.89	36.14	35.06	34.34
1.0	41.29	38.40	36.90	35.95	35.30
1.2	41.46	38.81	37.46	36.60	36.00

TAB. 4.6 - Pourcentage des états $3p$ du soufre dans les bandes de valence pour la solution LSDA.

$V_0^{Ni}(u.a) \backslash V_0^S(u.a)$	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
0.8	41.53	38.21	36.38	35.25	34.49
1.0	41.66	38.73	37.15	36.16	35.45
1.2	41.81	39.14	37.72	36.82	36.19

TAB. 4.7 - Pourcentage des états $3p$ du soufre dans les bandes de valence pour la solution PW91.

$V_0^{Ni}(u.a) \backslash V_0^S(u.a)$	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
0.8	43.00	39.45	37.61	36.48	35.72
1.0	43.06	39.95	38.36	37.36	36.67
1.2	43.15	40.35	38.91	38.00	37.37

TAB. 4.8 – Pourcentage des états 3p du soufre dans les bandes de valence pour la solution LSDA+U.

4.6 Conclusion.

L'approximation de la fonctionnelle densité de spin (LSDA) est apte à décrire la densité d'états électroniques de NiS ainsi que la présence de la bande interdite. L'apparition du gap est due à la combinaison de trois facteurs: la présence du champ cristallin, le traitement à spins polarisés et les dimensions du réseau. Le schéma de bandes proposé dans ce travail est celui de Mott-Hubbard car la bande interdite est située entre les bandes d . Les bandes t_{2g} et e_g ne sont pas des bandes pures car elles présentent toutes un degré d'hybridation avec les états 3p du soufre. Il est à remarquer que l'hybridation avec les orbitales 3p est le plus fort dans la dernière bande occupée mais pas au point de rendre leur présence majoritaire. La densité d'états paramagnétique est en bon accord avec les spectres de photoémission et les calculs récents. Les résultats pour la phase antiferromagnétique sont acceptables même s'ils ne reproduisent pas entièrement la densité d'états expérimentale et la valeur du moment magnétique.

L'approximation GGA basée sur la correction du gradient de la densité au premier ordre n'affecte qu'une faible proportion des états électroniques. Son action sur NiS est mise en évidence par une augmentation minimale du moment et de la largeur de la bande interdite. La GGA n'est pas en mesure de changer la densité d'états au point d'atteindre la valeur expérimentale du moment.

L'approximation LSDA+U, du fait de la flexibilité laissée à la valeur de U, agit plus nettement sur le moment, l'ionicté et la largeur de la bande interdite. Toutefois on ne peut pas trouver une valeur de U qui conduise à des résultats satisfaisants à la fois pour le moment et la bande interdite. La valeur de U va

dépendre de la grandeur pour laquelle on veut réaliser l'accord avec l'expérience. Même avec cette limitation l'approximation LSDA+U permet d'obtenir un meilleur accord global avec les grandeurs expérimentales disponibles que ne le fait l'approximation LSDA.

Le sulfure de Nickel est un composé intéressant qui exige des développements théoriques ultérieurs afin de mieux reproduire les résultats expérimentaux.

Bibliographie

- [1] J. Trahan, and R. G. Goodrich, and S. F. Watkins Phys.Rev.B. **2**, 2859 (1970).
- [2] Sparks, J. T., and Komoto, T., Rev.Mod.Phys., **40**, 752 (1968).
- [3] Anzai, S., and Osawa, K., J.Phys.Soc.Jpn., **24**, 271 (1968).
- [4] Townsend, M. G., Tremblay, R. J., Horwood, J. L., and Ripley L. J., J.Phys.C: Solid state phys., **4**, 598 (1971).
- [5] Ohtani, T., Kosuge, K., and Kachi, S., J.Phys.Soc.Jpn., **29**, 521 (1970).
- [6] Sparks, J. T., and Komoto, T., J.App.Phys., **39**, 715 (1968).
- [7] Ohtani, T., Kosuge, K., and Kachi, S., J.Phys.Soc.Jpn., **28**, 1588 (1970).
- [8] Hüfner, S., and Wertheim G. K., J.Phys.Lett., **44**, 133 (1973).
- [9] Hüfner, S., Z.Phys.B-Condensed Matter, **58**, 1 (1984).
- [10] Sparks, J. T., and Komoto, T., J.App.Phys., **34**, 1191 (1963).
- [11] McWhan, D. B., Marezio, M., Remeika, J. P., and Dernier, P. D., J.Phys.B., **5**, 2552 (1972).
- [12] A. S., Barker, Jr., and Remeika J. P., Phys.Rev.B., **10**, 987 (1974).
- [13] Smith, F. A., and Sparks, J. T., J.App.Phys., **40**, 1332 (1969).
J.Phys.C: (Solid state phys)., **6**, 1661 (1973).
- [14] Mott, N. F., Proc.Phys.Soc., (London), **A62**, 416 (1949), and Can.J.Phys., **34**, 1356 (1956), and Phi.Mag., **6**, 286 (1961). Hubbard, J., Proc .Phys.Soc. (London), **A277**, 237 (1964), and **281**, 401 (1964).
- [15] Fujimori, A., Minami, F., and Sugano, S., Phys.Rev.B., **29**, 5225 (1984).

- Fujimori, A., and Minami, F., *Phys.Rev.B.*, **30**, 957 (1984). Sawatzky, G. A., and Allen J. W., *Phys.Rev.Lett.*, **53**, 2239 (1984).
- [16] Terakura, K., Williams, A. R., Oguchi, T., and Kuebler, J., *Phys.Rev.Lett.*, **52**, 1830 (1984); Terakura, K., Oguchi, T., Williams, A. R., and Kuebler, J., *Phys.Rev.B.*, **30**, 4734 (1984).
- [17] White R. M., and Mott, N. F., *Phil.Mag.*, **24**, 845 (1971).
- [18] Richard, F., Koehler, Jr., and White, R. L., *J.App.Phys.*, **44**, 1682 (1973).
- [19] Fujimori, A., Matoba, M., Anzai, S., Terakura, K., Taniguchi, M., Ogawa, S., and Suga, S., *J.Magn.Magn.Mater.*, **70**, 67 (1987).
- [20] Fujimori, A., Terakura, K., Taniguchi, M., Ogawa, S., Suga, S., Matoba, M., and Anzai, S., *Phys.Rev.B.*, **37**, 3109 (1988).
- [21] Fujimori, A., Namatame, H., Matoba, M., and Anzai, S., *Phys.Rev.B.*, **42**, 620 (1990).
- [22] Tyler, J. M., and Fry, J. L., *Phys.Rev.B.*, **12**, 4604 (1970).
- [23] Kasowski, R. V., *Phys.Rev.B.*, **8**, 1378 (1973).
- [24] Kasowski, R. V., *Solid.State.Comm.*, **14**, 103 (1974).
- [25] Mattheiss, L. F., *Phys.Rev.B.*, **10**, 995 (1974).
- [26] Nakamura, M., Sekiyama, A., Namatame, H., Kino, H., Fujimori, A., Misu, A., Ikoma, H., Matoba, M., and Anzai, S., *Phys.Rev.Lett.*, **73**, 2891 (1994).
- [27] Raybaud, P., Kresse, G., Hafner, J., and Toulhoat, H., *J.Phys.: Condens. Matter.*, **9**, 11085 (1997).
- [28] Raybaud, P., Kresse, G., Hafner, J., and Toulhoat, H., *J.Phys.: Condens. Matter.*, **9**, 11107 (1997).
- [29] Hugel, J., Thèse d'état, université de Metz (1982).
- [30] J. P. Perdew, in *Electronic Structure of Solids*, edited by P. Ziesche and H. Eschrig (Akademie-Verlag, Berlin,1991).
- [31] Coe, J. M. D., Brusetti, R., Schweizer, J. L., and Fuess, H., *Phys.Rev.Lett.*, **32**, 1257 (1974).
- [32] Anzai, S., and Ozawa, K., *J.App.Phys.*, **41**, 3558 (1970).

-
- [33] Kosyreva, M. S., Novikov, V. N., and Talerchik B. A., *Sov.Phys.Sol.St.*, **14**, 639 (1972).
- [34] Slater, J. C., and Koster, G. F., *Phys.Rev.*, **94**, 1498 (1954).
- [35] Anisimov, V. I., Zaanen, J., and Andersen, O. K., *Phys.Rev.B.*, **44**, 943 (1991).
- [36] Hugel, J., and Kamal, M., *J.Phys.: Condens. Matter.*, **9**, 647 (1997).
- [37] Pan. Wei, and Zheng, Qing, Qi., *Phys.Rev.B.*, **49**, 10864 (1993).
- [38] Solovyev, I. V., Dederichs, P. H., and Anisimov, V. I., *Phys.Rev.B.*, **50**, 16861 (1994).
- [39] Liechtenstein, A. I., Anisimov, V. I., and Zaanen, J., *Phys.Rev.B.*, **52**, R5467 (1995).
- [40] Biagini. M., Calandra, C., and Stefano, Ossicini., *Phys.Rev.B.*, **52**, 10468 (1995).
- [41] Dudarev, S. L., Botton, G. A., Savrasov, S. Y., Humphreys, C. J., and Sutton, A. P., *Phys.Rev.B.*, **57**, 1505 (1998).
- [42] D. Fristot, S. Doyen-Lang, and J. Hugel, *Computational Materials Science*, **10**, 287 (1998).

Bibliographie

Chapitre 5

Etude de la densité d'états des sulfures de fer (FeS) et de cobalt (CoS).

5.1 Densité d'états du sulfure de fer.

Tout comme le sulfure de nickel, le sulfure de fer (FeS) a suscité beaucoup d'attention depuis de nombreuses années et a été l'objet d'une recherche expérimentale et théorique abondante. En plus de ses propriétés magnétiques et optiques intéressantes du point de vue de la physique du solide, FeS intervient dans la composition des noyaux des planètes Terre et Mars et présente également un intérêt géophysique et géologique. Ses propriétés électroniques et dynamiques ont été étudiées dans les conditions normales et extrêmes de températures et de pressions. La structure cristalline et la densité électronique de FeS sous haute pression et à haute température ont été déterminées expérimentalement [1, 2, 3]. Franzen et al.[4] ont examiné l'ordre de la transition de phase qui se produit dans FeS stoechiométrique aux températures élevées et à la pression ambiante. FeS est connu pour présenter une transformation structurale vers 420 K (transition α) [5]. Au dessus de $T_\alpha = 420$ K le sulfure de fer présente une structure cristalline de type NiAs alors qu'en dessous FeS cristallise dans la structure troilite [6]. Du point de vue électrique FeS se comporte comme un métal au dessus de T_α et comme un semi-conducteur avec une bande interdite très faible de l'ordre de

0,04 eV [7]. Ces résultats ont été confirmés récemment par Shimada (1996) et al. [6] qui considèrent FeS comme antiferromagnétique en dessous de la température de Néel estimée entre $T_N = 593$ à $598K$.

Récemment (février 1999) des résultats expérimentaux très intéressants sur FeS ont été publiés par Rueff et al. [8]. Les auteurs ont mis en évidence par spectrométrie d'émission de R.X. une transition "high-spin to low-spin" induite par la pression dans la phase antiferromagnétique. Pour des raisons de délais l'étude de cette propriété sera étudiée après la soutenance de la thèse.

Le sulfure de fer ainsi que le sulfure de nickel sont des matériaux présentant une transition semi-conducteur-métal induite par la température [9]. Afin de préciser la structure cristalline du sulfure de fer la plus stable à haute pression Sherman [2] a effectué des calculs pour trois structures différentes: NiAs, CsCl et NaCl. Il a utilisé la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) (Linearised Augmented Plane Wave) dans une version " Full Potential" et qui permet de traiter correctement le potentiel dans la région interstitielle par opposition à l'approximation des sphères atomiques (ASA). Il a constaté que les trois structures considérées sont plus stables dans la phase non-magnétique que dans la phase magnétique. Des calculs similaires basés sur une approche de pseudo-potentiel "ultrasoft" de Vanderbilt avec l'approximation du gradient généralisé ont été réalisés par Alfè et Gillan [10]. Leurs résultats montrent en revanche que c'est la phase magnétique qui est la plus stable dans les structures NiAs et CsCl contrairement aux résultats de Sherman.

Des calculs de structure électroniques basés sur la méthode (LAPW) ont été effectués sur FeS dans la structure idéale NiAs pour les phases magnétique et non-magnétique par Ikeda et ses collaborateurs [11]. Ils ont obtenus des structures électroniques très différentes dans les deux cas à cause de l'effet important produit par le potentiel d'échange-corrélation. Leurs résultats prédisent un caractère métallique à FeS pour les deux phases.

Raybaud et al. [12, 13] ont entrepris une étude systématique d'environ trente sulfures de métaux de transition. Les propriétés structurales, cohésives et électroniques ont été précisées afin d'établir une corrélation entre l'activité catalytique et les forces de liaison pour ces composés.

Les spectres de photoémission et BIS [6] du sulfure de fer montrent des structures à des énergies de liaison situés à $-2,5$ eV, et $-0,3$ eV du niveau de Fermi pour la photoémission et une structure BIS située à 1 eV au dessus du niveau de Fermi. Les résultats expérimentaux sont en accord satisfaisant avec les densités de l'état fondamental prédites par Ikeda et al. [11] après élargissement et convolution de la densité d'état théorique. Les structures ont été assignées [11] aux sous-bandes d occupées et vides après que les bandes de valence aient été décalées par rapport à la bande de conduction. Les deux structures en dessous du niveau de Fermi correspondent à la bande majoritaire $t_{2g\uparrow}$ pour le premier et à la superposition des bandes $e_{g\uparrow}$ et $t_{2g\downarrow}$ pour le second. La structure BIS est attribuée aux états de la bande $e_{g\downarrow}$.

Le but du présent travail est d'explorer le caractère semi-conducteur de FeS dans la phase antiferromagnétique à la température ambiante. Des calculs de la densité d'états électroniques ont été réalisés pour décrire les états proches du niveau de Fermi et pour interpréter les spectres mesurés. Puisque la structure troilite peut être considérée comme une structure légèrement modifiée de la structure idéale NiAs [14] nous avons effectué les calculs de densité d'états dans la structure NiAs pour le sulfure de fer dans les phases paramagnétique et antiferromagnétique. Nous avons utilisé la procédure autocohérente de combinaison linéaire d'orbitales atomiques dans trois approches: l'approximation de la simple LSDA, la correction GGA et le procédé LSDA+U. Dans la dernière approximation U sera considéré comme paramètre dont le rôle est de séparer les deux pics de densité qui se trouvent de part et d'autre du niveau de Fermi. L'énergie de corrélation U est un moyen d'ajuster l'intervalle en énergie séparant le haut de la bande de valence du bas de la bande de conduction avec la séparation expérimentale.

5.1.1 Résultats

Les constantes de réseau a et c utilisées dans ce calcul correspondent à celles utilisés par Ikeda et al. [11]. Les rayons des sphères de potentiel ont été déterminés par les relations (4.1) en admettant comme dans le cas de NiS que les sphères se touchent pour les atomes d'une même espèce. Le contact pour les sphères de potentiel de fer se fait le long de l'axe sénaire c alors que pour le soufre les sphères de potentiel se touchent le long de l'arête la plus courte de l'octaèdre distordu formé par six atomes de soufre. Nous récapitulons dans la table (5.1) les différents paramètres utilisés dans ce calcul.

constantes de réseau (u.a) [11]	$a = 6.4970$ $c = 11.112$
rayon des sphères de potentielles (u.a)	$R_S = 3.3520$ $R_{Ni} = 2.7779$
potentiel extérieur (u.a)	$V_S = 0.50$ $V_{Ni} = 0.80$
position atomiques	S_1 à $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}\right)$ S_2 à $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}\right)$ M_1 à $(0, 0, 0)$ M_2 à $\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$

TAB. 5.1 – Paramètres structuraux pour FeS .

Comme dans le cas du sulfure de nickel, la base des orbitales localisées a été limitée aux fonctions $3d$, $4s$ et $4p$ pour l'atome du fer et aux fonctions $3s$ et $3p$ pour l'atome de soufre.

Nous avons conservé les mêmes constantes de potentiel extérieur que dans le cas du sulfure de nickel. La cellule élémentaire contient deux atomes du soufre et deux atomes de métal pour la phase paramagnétique et pour la phase antiferromagnétique. La différence apparaît dans les groupes d'espaces puisque l'état non magnétique appartient au groupe D_{6h}^4 tandis que l'état antiferromagnétique satisfait la symétrie D_{3d}^3 . Cette différence provient du fait que dans la phase antiferromagnétique les deux atomes de fer sont considérés comme deux espèces de nature chimique différente.

La figure (5.1) montre les densités d'états partielles et la densité d'états totale pour la phase paramagnétique.

La densité d'états composée des orbitales Fe $3d$ et S $3p$ s'étend sur une intervalle d'énergie comprise entre -8 eV et 2 eV. On distingue une bande S $3p$ située entre les énergies -8 eV et -3 eV et une bande Fe $3d$ qui s'étale sur l'intervalle d'énergie comprise entre -1.5 eV et 2.25 eV.

Le niveau de Fermi coupe la crête principale de la dernière bande $3d$ occupée. On observe que l'action du champ cristallin n'est pas assez fort pour séparer les sous-bandes t_{2g} des bandes e_g . L'organisation de notre structure de bandes est grosso modo similaire à celles présentées dans les références [11] et [13] quant à la nature des bandes concernées et leur organisation par énergie croissante. Par contre notre spectre ne montre pas de recouvrement entre les bandes $3p$ et $3d$.

La densité d'états pour la phase antiferromagnétique obtenue dans le cadre de l'approximation LSDA est présentée dans la figure (5.2). Par rapport à la densité d'états paramagnétique, les sous-bandes d majoritaires et minoritaires sont clairement séparées en conséquence du traitement à spins polarisés. La séparation due à l'échange-corrélation est de l'ordre de 3 eV.

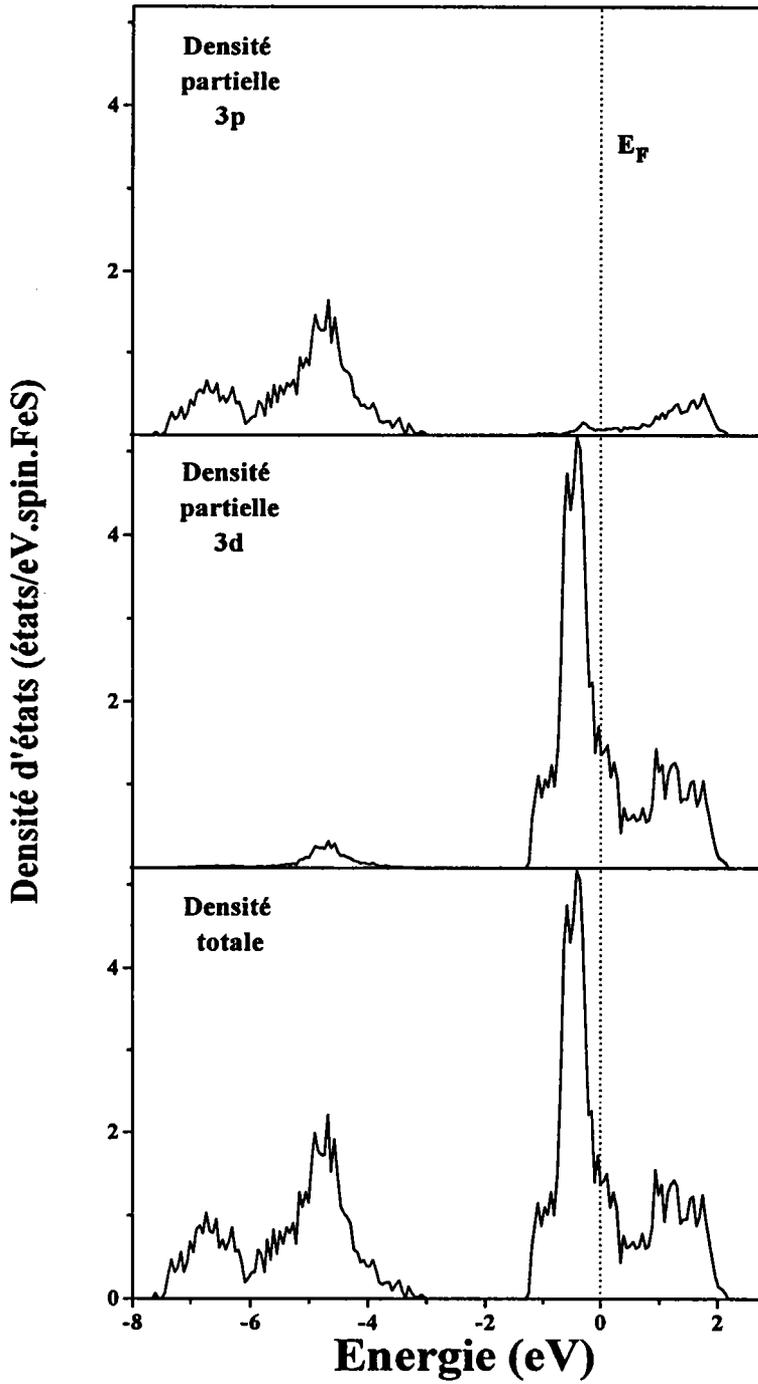


FIG. 5.1 – Densités partielles et totale LDA pour FeS dans la phase paramagnétique.

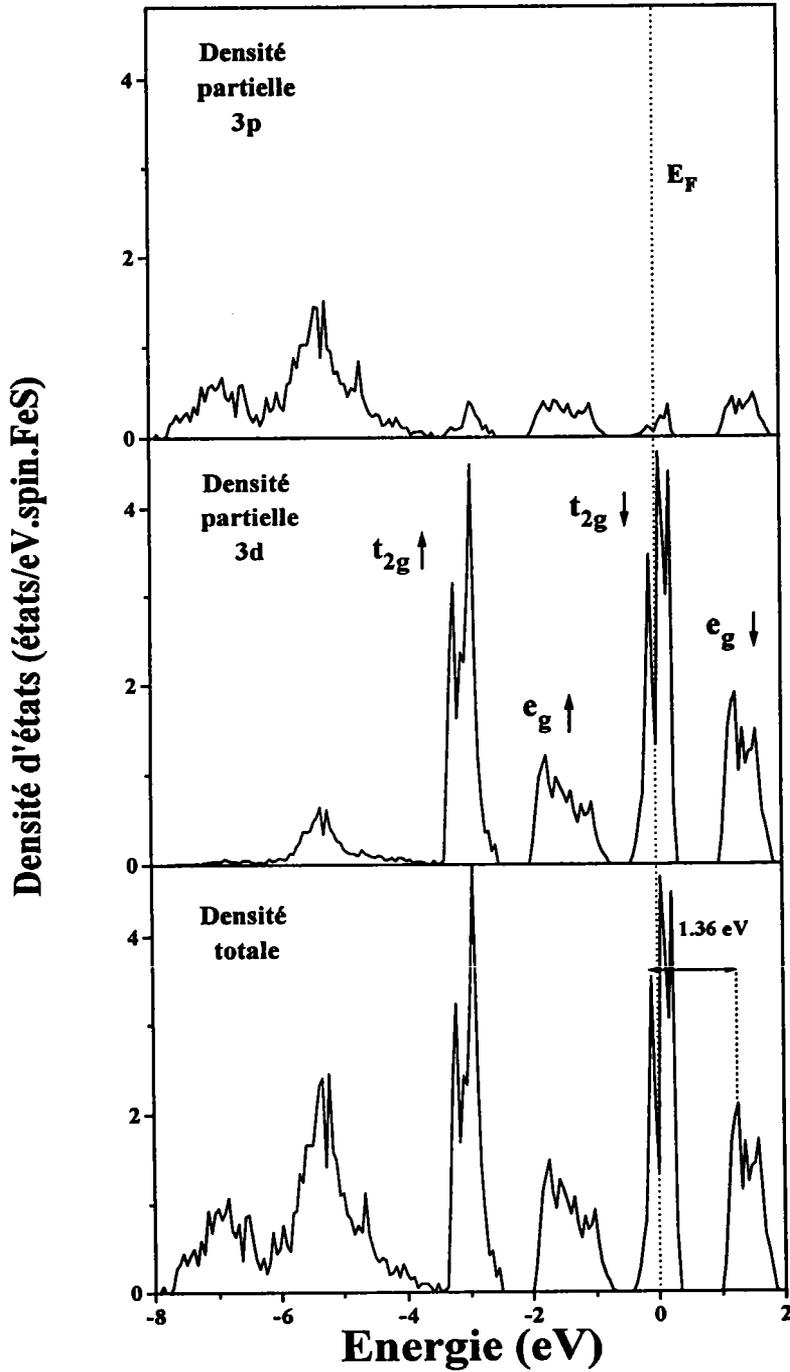


FIG. 5.2 – Densités partielles et totale LSDA pour FeS dans la phase antiferromagnétique. La séparation des pics de densité entre la bande $t_{2g\downarrow}$ occupée et la bande $e_{g\downarrow}$ vide est de 1.36 eV.

Le niveau de Fermi se situe dans le creux se produisant dans la sous-bande $t_{2g\downarrow}$ minoritaire. La présence du creux dans les bandes $t_{2g\downarrow}$ est une conséquence de la structure cristalline. Les états d sont soumis à l'effet du champ cristallin produit par six atomes de soufre situés sur un octaèdre déformé. Les états t_{2g} qui sont triplement dégénérés dans une symétrie octaédrique sont séparés (dans une symétrie trigonale) en un état de plus basse énergie et deux états de plus haute énergie doublement dégénérés. Cependant le minimum de densité d'état dans la bande t_{2g} minoritaire ne peut pas être assimilé à une bande interdite.

La densité d'états calculée dans l'approximation GGA (PBE) [15] montre des structures semblables à celles de la simple LSDA. En conséquence nous ne la représentons pas ici puisqu'on n'a pas observé de différences notables entre les deux structures. Les légères différences par rapport aux résultats de la simple LSDA sont récapitulées dans le tableau (5.2).

5.1. Densité d'états du sulfure de fer.

Orbitales	LSDA	GGA (PBE)	LSDA+U U=1.50 (eV)
3s du soufre pour une direction de spin	0.95	0.95	0.95
3p du soufre pour une direction de spin	2.54	2.56	2.57
Fe 3d spin up	4.90	4.91	4.97
Fe 3d spin down	1.51	1.46	1.32
4s du métal spin up	0.16	0.15	0.16
4p du métal spin up	0.17	0.16	0.17
4s du métal spin down	0.13	0.12	0.13
4p du métal spin down	0.15	0.14	0.15

TAB. 5.2 – Nombres d'occupation des orbitales de l'ion soufre et fer pour les approximations LSDA, GGA et LSDA+U.

Afin d'élargir la séparation des pics de la bande t_{2g} minoritaire ($t_{2g\downarrow}$) et de séparer ainsi les états occupés des états vides, nous avons utilisé le procédé LSDA+U (voir chapitre 3). La raison est que l'énergie de corrélation U peut engendrer l'ouverture d'une bande interdite puisqu'elle abaisse les états d occupés et remonte les états inoccupés. L'évolution des quantités fondamentales en fonction de l'énergie de corrélation U est résumée dans le tableau (5.3). Pour une valeur de U supérieure à 1.5 eV une bande interdite est ouverte dans la bande t_{2g} minoritaire ce qui confère un caractère semi-conducteur à FeS dans la phase antiferromagnétique. Le résultat correspondant à $U = 1.5$ eV est présenté sur la figure (5.3).

5.2 Discussion.

5.2.1 Ionicité et moment magnétique.

D'après le tableau (5.4) et pour les trois calculs, on observe que le moment magnétique est proche du moment ionique qui est de $4 \mu_B$ à $0.5 \mu_B$ près. Ce résultat laisse penser que le fer dans FeS correspond à un ion effectif F^{++} [16]. Cependant la valeur théorique de l'ionicité d'environ 1 électron contredit la prévision précédente. La réponse est donnée par l'examen des nombres d'occupation des orbitales donnés dans le tableau (5.2). La configuration d'un atome dans un cristal n'est pas le même que celui de l'atome libre. A titre d'exemple le résultat du calcul GGA (colonne 3 du tableau (5.2)) montre que les électrons se réarrangent dans une configuration $3d^{4.91}4s^{0.15}4p^{0.16}$ pour les spins majoritaires, une configuration $3d^{1.46}4s^{0.12}4p^{0.14}$ pour les spins minoritaires et une configuration $3s^{0.95}3p^{2.56}$ pour chaque direction de spin du soufre. La différence entre le nombre d'électrons $3d$ majoritaires et le nombre d'électrons $3d$ minoritaires mène à un moment magnétique de $3,5 \mu_B$ ce qui se traduit par un manque de 0,5 (e) par rapport à l'ionicité parfaite.

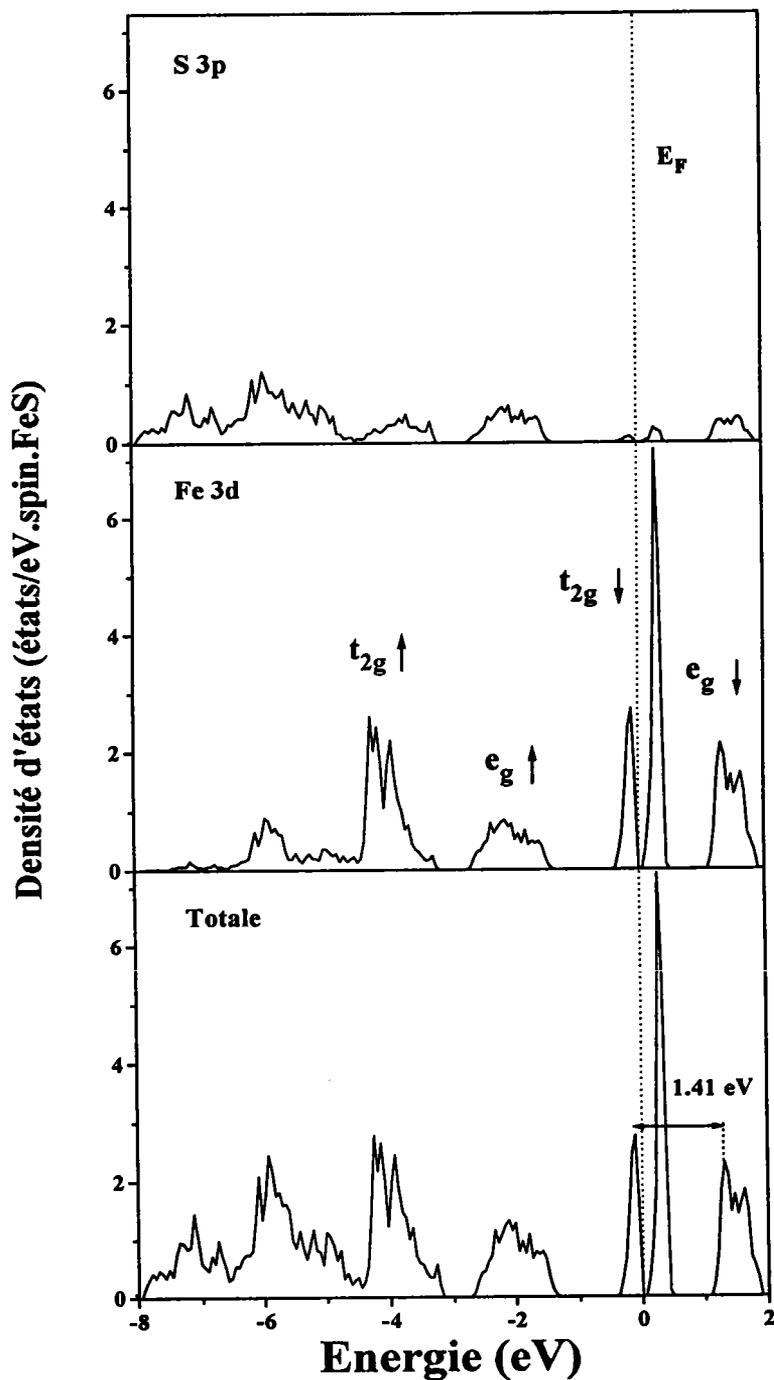


FIG. 5.3 – Densités partielles et totale de FeS correspondant à la solution LSDA+U ($U=1.5$ eV). La séparation des pics de densité entre les bandes $t_{2g\downarrow}$ occupées et $e_{g\downarrow}$ vide est de 1.41 eV.

U (eV)	1.00	1.50	2.00	2.50
Ionicité (e)	1.02	1.05	1.08	1.10
Moment (μB)	3.56	3.61	3.66	3.70
Gap (eV)	-	0.11	0.54	0.92
Séparation entre les pics $t_{2g\downarrow}$	0.16	0.38	0.87	1.36
Séparation en énergie entre $t_{2g\downarrow}$ et $e_{g\downarrow}$	1.20	1.41	1.79	2.23

TAB. 5.3 – Valeurs de grandeurs fondamentales en fonction de la correction U .

Dans FeS l'ionicté attendue de 1,5 (e) n'est pas atteinte à cause de la présence d'environ 0.57 électrons 4s et 4p. Par ailleurs les résultats du tableau (5.4) précisent les modifications introduites par les approximations GGA et LSDA+U par rapport à la simple LSDA. L'ionicté et le moment magnétique sont augmentés puisque les corrections polarisent les niveaux 3d majoritaires et vident les états 3d minoritaires. Les états vides sont remplacés par des états *p* du soufre. Ces changements contribuent simultanément à l'augmentation de l'ionicté et du moment magnétique. Ces tendances sont renforcées avec la correction U par comparaison avec l'approximation GGA.

	Ionicté (e)	Moment (μB)	séparation entre les bandes $t_{2g\uparrow}$ et $t_{2g\downarrow}$ due à la polarisation des spins (potentiel d'échange-corrélation)
LSDA	0.98	3.46	3.00
GGA (PBE)	1.04	3.50	3.23
LSDA+U U=1.50 (eV)	1.05	3.69	4.13

TAB. 5.4 – Valeurs de l'ionicté, du moment magnétique et de la séparation entre les bandes $t_{2g\uparrow}$ et $t_{2g\downarrow}$ due à la polarisation de spin pour les approches LSDA, GGA et LSDA+U.

5.2.2 Interprétation des résultats de photoémission.

La séparation en énergie des pics de la densité d'états expérimentales et théoriques est donnée dans un but de comparaison dans le tableau (5.5). Les bandes de valence expérimentales XPS [9] montrent six structures (voir figure (5.4)) pour lesquelles nous pouvons proposer une identification. Les structures mesurées sont environ à -14.5 eV, -6.7 eV, -5.00 eV, -3,5 eV, -2.00 eV et à -0,80 eV. Les trois premières structures correspondent respectivement aux bandes 3s et 3p du soufre, la quatrième à la bande t_{2g} majoritaire, la cinquième à la bande e_g majoritaire enfin la dernière structure correspond à la partie occupée de la bande $t_{2g\downarrow}$. Le meilleur accord est obtenu avec le procédé LSDA+U pour les valeurs de U comprises entre 1 et 1,5 eV. Le spectre de photoémission mesuré par Shimada et al. [6] montre seulement deux structures présentées sur la figure (5.4): une large structure en dessous du niveau de Fermi à -2,5 eV que nous assignons à la bande e_g majoritaire et une structure à -0,3 eV que nous attribuons à la bande t_{2g} minoritaire. La séparation entre le dernier pic de photoémission et la structure BIS est de 1.3 eV [6]. Néanmoins il y a une question non résolue qui concerne la symétrie de la densité provoquant la structure située à 1 eV. La connaissance de la nature des bandes sous-tendant la structure BIS donne des indications sur l'origine de la bande interdite dont l'existence est suggérée par les expériences [7] et [6]. Comme l'énergie de Fermi coupe la bande $t_{2g\downarrow}$ il faut écarter les états occupés des états vides pour obtenir une bande interdite. Ceci peut être fait par l'intermédiaire de l'énergie de corrélation U. Selon les résultats du tableau (5.5), deux possibilités basées sur une séparation en énergie d'environ 1,3 eV sont trouvées. Les deux possibilités peuvent servir à proposer une affectation pour la structure BIS à 1 eV. D'une part le résultat pour U égal à 1,5 eV peut être retenu. En effet un petit gap de 0,11 eV est créé avec une séparation en énergie de 1,4 eV entre la partie occupée de la bande $t_{2g\downarrow}$ et la bande $e_{g\downarrow}$ vide. Pour cette solution le spectre BIS est de nature e_g et l'affectation est en accord avec la proposition donnée dans la référence [6]. Néanmoins on doit noter que la structure théorique prévue à 0,3 eV est absente dans le spectre expérimental.

D'autre part la solution avec la valeur de U égale à 2,5 eV permet également de trouver un accord entre l'intervalle d'énergie théorique et expérimental pour les structures situées au voisinage du niveau de Fermi. En effet l'écart entre les deux pics t_{2g} minoritaires est de 1.36 eV (voir tableau 5.3). Pour ce dernier cas l'origine du pic BIS diffère de précédent puisqu'il résulte de la partie vide de la bande $t_{2g\downarrow}$. Parmi les deux solutions nous avons privilégié la première ($U=1.5$ eV) parce qu'aucune valeur précise de la bande interdite n'est disponible et parce que son évidence expérimentale n'est pas clairement prouvée.

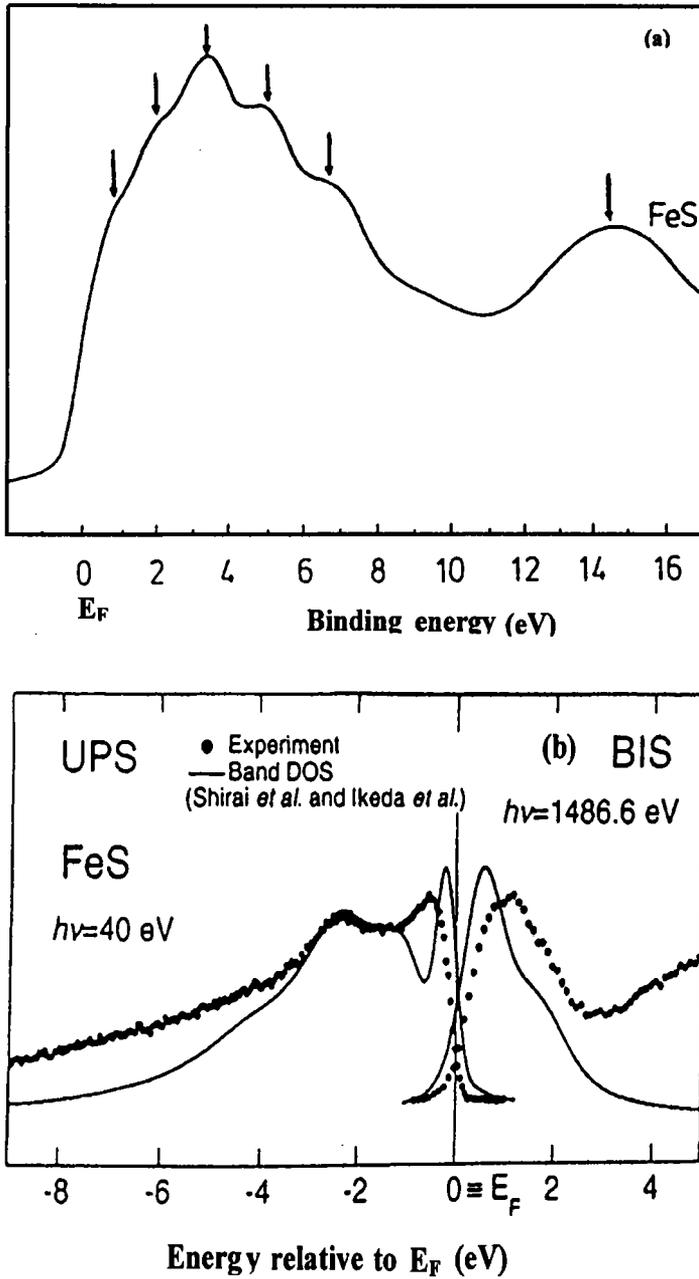


FIG. 5.4 – Résultats expérimentaux du sulfure de fer empruntés à Shimada et Gopalakrishnan. (a) spectre XPS expérimental de la bande de valence d'après Gopalakrishnan [9]. (b) spectres de photoémission et BIS comparés avec la densité d'états théorique (élargies) de Shirai et al. [17] et Ikeda et al. [18] en trait continu.

expérience								
Ref. [9]	~ -14.51	~ -6.75	~ -5.00	~ -3.43	~ - 2.00	~ -0.80		
Ref. [6]					-2.5	- 0.3	+1	
					$t_{2g\uparrow}$	$t_{2g\downarrow}$ et $e_{g\uparrow}$	$e_{g\downarrow}$	
théorie								
LSDA	-13.86	-6.85	-5.21	-2.93	-1.73	-0.10	0.23	1.25
PBE	-14.08	-7.01	-5.49	-3.09	-1.90	-0.10	0.22	1.15
LSDA+U U=1.5 (eV)	-13.98	-7.12	-5.90	-4.24	-2.12	-0.11	0.27	1.31
LSDA+U U=2.5 (eV)	-13.43	-6.75	-5.77	-4.18	-1.74	-0.16	1.20	2.07
affectation proposée	3s	3p	3p	$t_{2g\uparrow}$	$e_{g\uparrow}$	$t_{2g\downarrow}^o$	$t_{2g\downarrow}^v$	$e_{g\downarrow}$

TAB. 5.5 – Position des structures expérimentales et théoriques. Le zéro en énergie est pris au niveau de Fermi. Les énergies sont en eV.

5.2.3 Conclusion.

Le calcul basé sur l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) prévoit une densité d'états fondamentale à caractère métallique avec néanmoins un creux dans la densité d'états au niveau de Fermi qui peut être considéré comme un pseudogap. L'approximation LSDA+U confirme l'hypothèse précédente puisque une petite valeur de U permet de séparer les états occupés des états vides. La nature des états électroniques de part et d'autre du niveau de Fermi est à très forte prédominance $3d$ ce qui confère un caractère de Mott-Hubbard à FeS. Les résultats de l'approximation LSDA+U sont en accord acceptable avec les spectres récents de photoémission et BIS puisque les structures théoriques au voisinage du niveau de Fermi sont bien reproduites. D'autres travaux expérimentaux sont nécessaires pour mettre en évidence l'existence effective de la bande interdite.

5.3 Densité d'états électronique de CoS.

Les résultats théoriques et expérimentaux pour CoS sont beaucoup moins nombreux que ceux de FeS et NiS. Cela tient à l'intérêt moindre que suscite l'étude de ce composé puisqu'il ne subit pas de transition semi-conducteur métal comme les deux précédentes substances. Toutefois il possède le même comportement magnétique à savoir qu'il est antiferromagnétique en dessous de la température de Néel estimée à 358 K [19].

Comme pour FeS et NiS nous avons calculé la densité d'états électroniques de l'état fondamental dans les phases paramagnétique et antiferromagnétique pour une structure idéale NiAs. Les paramètres utilisés sont résumés dans le tableau (5.6). Nous présentons sur la figure (5.5) la densité d'états de la phase paramagnétique. L'allure de la densité d'états est semblable à celle de FeS mais avec un niveau de Fermi qui s'est déplacé par rapport au pic principal, le cobalt ayant un électron de plus que le fer. Entre -8 eV et -3 eV on rencontre une bande 3*p* du soufre puis entre -2 eV et +2 eV un ensemble de sous-bandes 3*d* du cobalt. Par rapport aux résultats numériques de Ikeda et al. [11] et Raybaud et al. [13] nos bandes 3*d* sont beaucoup plus étroites. Nous pensons que c'est une conséquence de l'utilisation des fonctions localisées mais aussi de la non prise en compte des intégrales à trois centres.

Sur la figure (5.6), nous montrons la densité d'états à spins polarisés de la phase antiferromagnétique. On observe la séparation des bandes majoritaires et minoritaires de même que la séparation pour chaque direction de spin des états *d* en sous-bandes *t*_{2*g*} et *e*_g. Le niveau de Fermi coupe la bande *t*_{2*g*} minoritaire pratiquement en plein milieu du pic le plus important.

Pour les deux phases nous observons un comportement métallique.

Le tableau (5.7) indique les valeurs de l'ionocité et du moment magnétique de la phase antiferromagnétique.

Le moment magnétique de 2.4 μB laisse supposer un écart de 0.6 électrons par rapport à un moment de 3 μB si l'ionocité était parfaite. Dans ce raisonnement

constantes de réseau (u.a) [12]	$a = 6.3683$ $c = 10.4464$
rayon des sphères de potentielles (u.a)	$R_S = 3.1938$ $R_{Ni} = 2.6116$
potentiel extérieur (u.a)	$V_S = 0.50$ $V_{Ni} = 0.80$
position atomiques	S_1 à $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}\right)$ S_2 à $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}\right)$ M_1 à $(0, 0, 0)$ M_2 à $\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$

TAB. 5.6 – Paramètres structuraux pour CoS .

on ne tient compte que des orbitales 3d du cobalt et 3s du soufre. Notre valeur de 1.56 électrons pour l'ionicté est proche de l'ionicté prévue de 1.4 électrons. Il en résulte que contrairement à FeS et NiS, il y a beaucoup moins d'électrons 4s et 4p localisés autour du site du cobalt. Ce résultat est confirmé par l'examen du tableau (5.8) où sont représentés les nombres d'occupation des orbitales. Le nombre total d'électrons 4s et 4p est de l'ordre de 0.08 électrons.

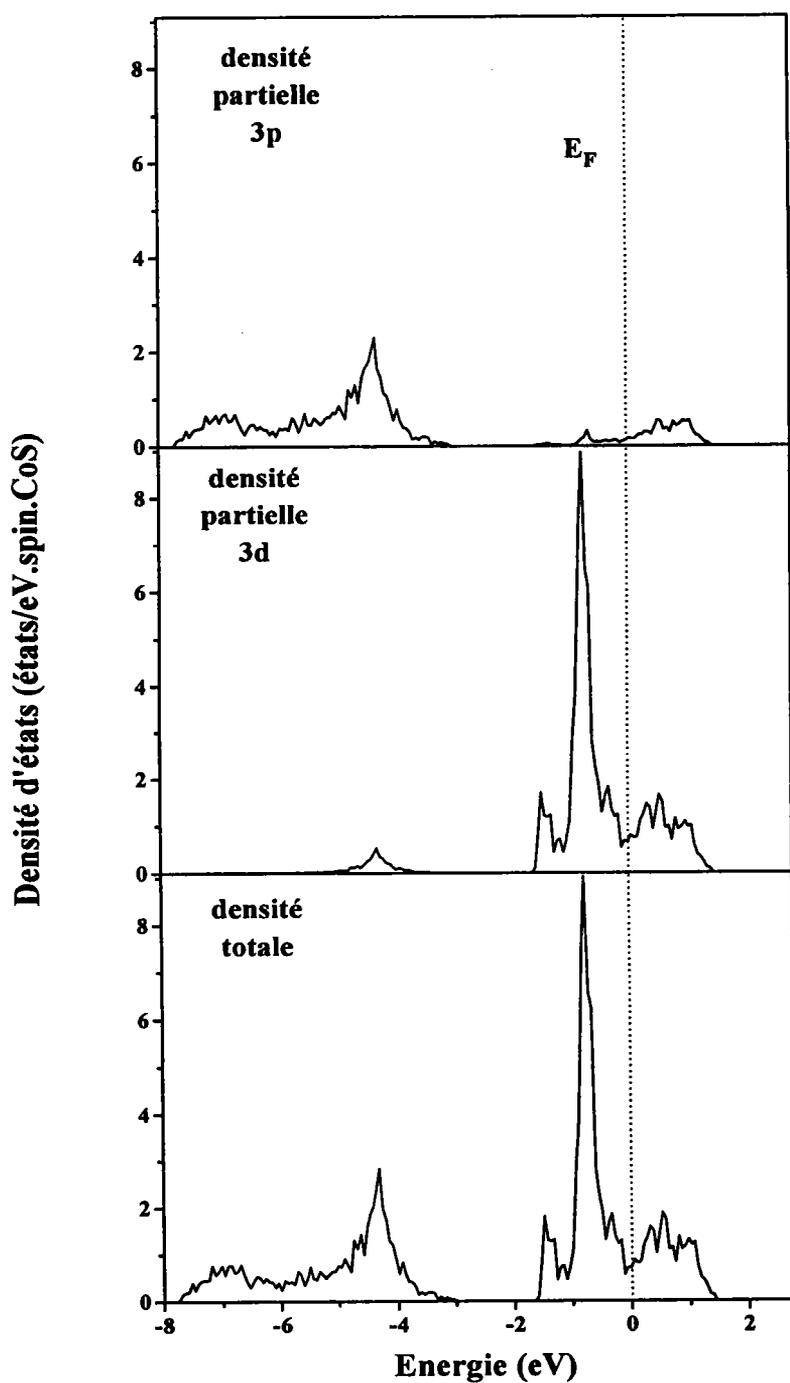


FIG. 5.5 – Densités partielles et totale LDA pour CoS dans la phase paramagnétique.

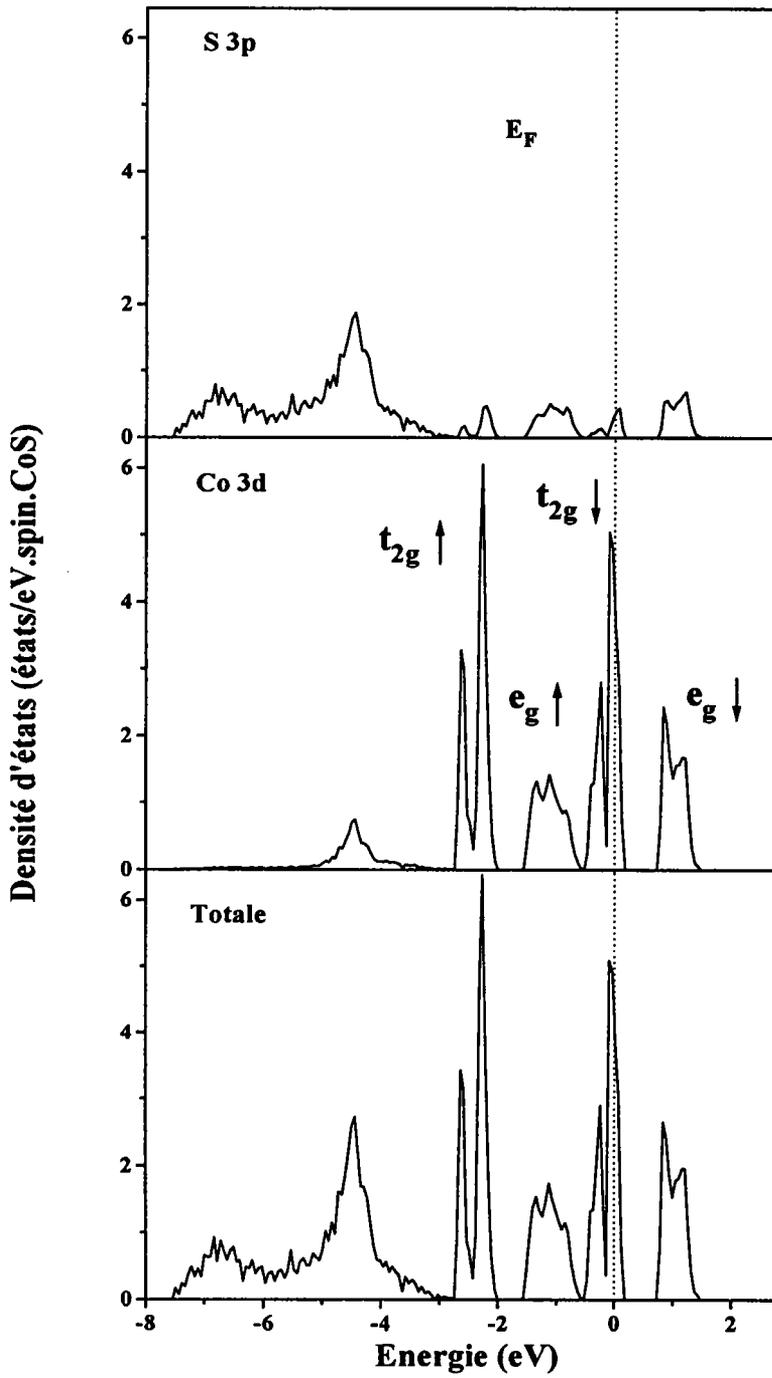


FIG. 5.6 – Densités partielles et totale LSDA pour CoS dans la phase antiferromagnétique.

5.3. Densité d'états électronique de CoS.

	Ionicité (e)	Moment (μB)	séparation entre les bandes $t_{2g\uparrow}$ et $t_{2g\downarrow}$ due à la polarisation des spins (potentiel d'échange-corrélation)
LSDA	1.56	2.41	2.2

TAB. 5.7 – Valeurs de l'ionicité, du moment magnétique et de la séparation entre les bandes $t_{2g\uparrow}$ et $t_{2g\downarrow}$ due à la polarisation de spin pour la solution LSDA.

Orbitales	3s du soufre pour une direction de spin	3p du soufre pour une direction de spin	Co 3d spin up	Co 3d spin down
LSDA	0.992	2.791	4.883	2.469
Orbitales	4s du métal spin up	4p du métal spin up	4s du métal spin down	4p du métal spin down
LSDA	0.009	0.029	0.005	0.038

TAB. 5.8 – Nombres d'occupation des orbitales de l'ion soufre et cobalt pour l'approximation LSDA.

Le caractère métallique de CoS ne justifie pas d'utiliser l'approximation LSDA+U. En effet les résultats du tableau (5.9) mettent en évidence qu'une valeur de U comprise entre 1.5 et 2 eV rend CoS semi-conducteur en contradiction avec la réalité. Cela se manifeste d'abord par un creux précurseur dans la densité d'états au niveau de Fermi comme cela est illustré par la figure (5.7) correspondant à la valeur de U égale à 1.5 eV.

U (eV)	Moment en (μB)	ionicité en (e)	gap en (eV)
1.5	2.62	1.62	0.00
2.0	2.67	1.65	0.33

TAB. 5.9 – CoS: Evolution du moment magnétique, de l'ionicité et de la bande interdite pour différentes valeurs de U.

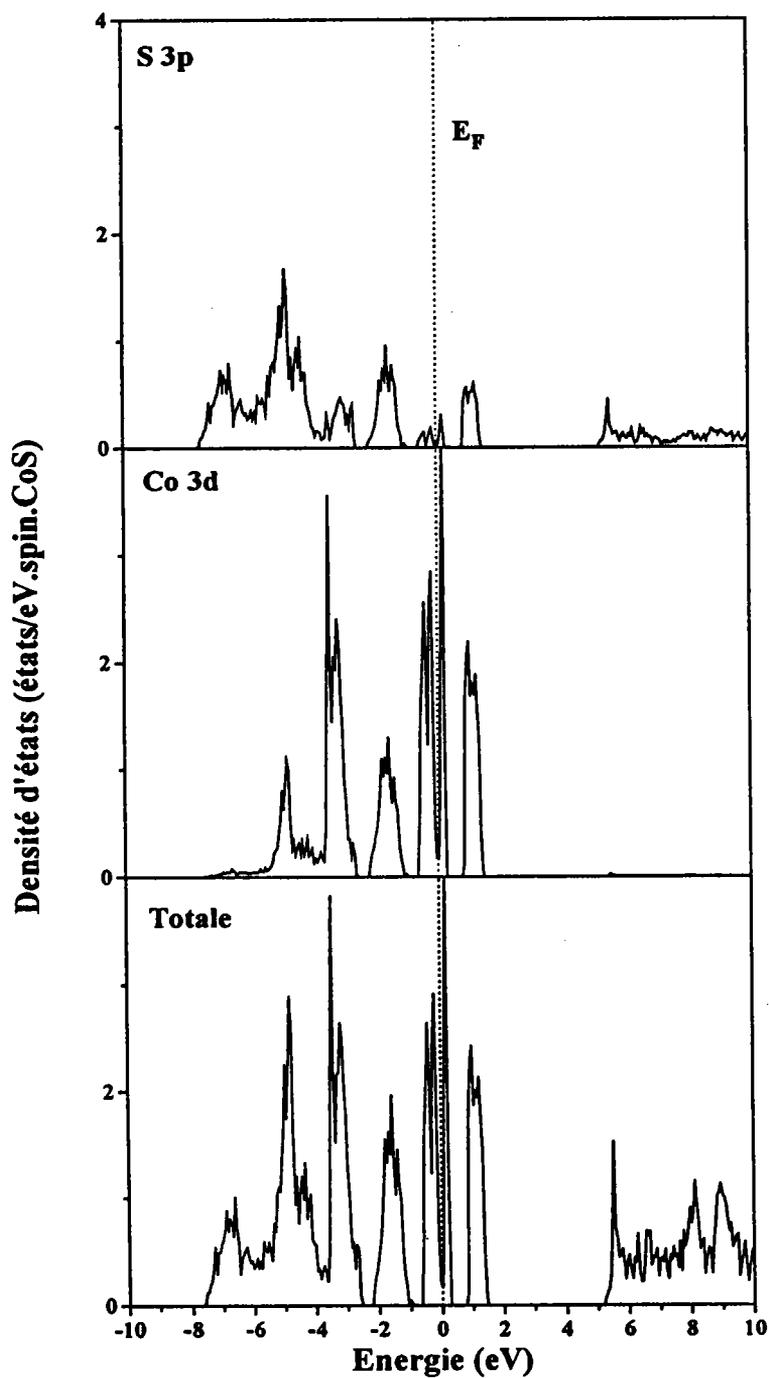


FIG. 5.7 – Densités partielles et totale de CoS correspondant à la solution LSDA+U ($U=1.5$ eV).

5.4 conclusion

La simple LSDA rend correctement compte de la densité d'états de CoS. Le composé étant métallique à toutes les températures, il n'y a pas lieu d'utiliser l'approximation LSDA+U. Selon les valeurs de U choisies le traitement LSDA+U peut changer les propriétés électriques du composé.

Bibliographie

- [1] Yingwei Fei, Charles T. Prewitt, Ho-kwang Mao, and Constance M. Bertka. *Science.*, **268** 1892 (1995).
- [2] David M. Sherman. *Earth and planetary Science Letters.*, **132** 87 (1995).
- [3] K. Kusaba, Y. Syono, T. Kikegawa, and O. Shimomura, *J.Phys.Chem.Solids.*, **59** 945 (1997).
- [4] Fan. Li, Hugo. F. Franzen, *Journal of alloys and compounds.*, **238** 73 (1995).
- [5] J. L. Horwood, M. G. Townsend, and A. H. Webster., *Journal of Solid State Chemistry.*, **17** 35 (1975).
- [6] K. Shimada, T. Mizokawa, K. Mamiya, T. Saitoh and A. Fujimori, *Phys.Rev.B.*, **57** 8845 (1997).
- [7] J. R. Gosselin, M. G. Townsend, and R. J. Tremblay, *Solid.State.Comm.*, **19** 799 (1976). **78** 317 (1996).
- [8] J.-P. Rueff, C.-C. Kao, V.V. Struzhkin, J. Badro, J. Shu, R.J. Hemley, and H.K. Mao, *Phys.Rev.Letters.*, **82** 3284 (1999).
- [9] J. Gopalakrishnan, T. Murugesan, M. S. Hegde, and C. N. R. Rao, *J.Phys.C: Solid.State.Phys.*, **12** 5255 (1979).
- [10] D. Alfè, and M. J. Gillan, *Phys.Rev.B.*, **58** 8248 (1998).
- [11] H. Ikeda, M. Shirai, N. Suzuki, and K. Motizuki, *Jpn.J.Appl.Phys.*, **suppl 32-3**, 301 (1993).

- [12] Raybaud, P., Kresse, G., Hafner, J., and Toulhoat, H., *J.Phys.: Condens. Matter.*, **9**, 11085 (1997).
- [13] Raybaud, P., Kresse, G., Hafner, J., and Toulhoat, H., *J.Phys.: Condens. Matter.*, **9**, 11107 (1997).
- [14] O. Kruse, *J.Phys.Chem.Solids.* **54**, 1593 (1993).
- [15] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerho *Phys.Rev.Lett.*, **77** 3865 (1996).
- [16] A. F. Andersen, *Acta.Chem.Scand.*, **14**, 919 (1960).
- [17] M. Shirai, N. Suzuki, and K. Motizuki, *J.Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **78**, 95 (1996).
- [18] H. Ikeda, M. Shirai, N. Suzuki, and K. Motizuki, *J.Magn.Magn.Matter.*, **140-144**, 159 (1995).
- [19] Kengo ADACHI, *Journal of the Physical Society of Japan.*, **16** 2187 (1961).

6 Conclusion générale.

Nous avons étudié la densité d'états électroniques de l'état fondamental des monosulfures NiS, CoS et FeS dans les phases paramagnétique et antiferromagnétique en utilisant les équations de Kohn-Sham. Ces dernières ont été représentées dans le formalisme LCAO original dans lequel nous utilisons des sphères de potentiels muffin-tin qui se recouvrent et des fonctions localisées. Le traitement est une approche ' premiers principes ' car le choix du rayon de la sphère de potentiel muffin-tin n'est pas considéré en général comme un paramètre. La résolution des équations est assurée par une procédure autocohérente basée sur la convergence à une précision fixée du nombre d'occupation des orbitales.

Le présent travail permet de dégager des traits communs aux sulfures étudiés.

Le calcul de la densité d'états permet d'expliquer les propriétés semiconductrices de NiS et FeS et les propriétés métalliques de CoS dans la phase antiferromagnétique. Ce résultat est la conséquence de l'action simultanée du potentiel dû au champ cristallin et du potentiel d'échange-correlation qui séparent les états d en sous-bandes t_{2g} et e_g majoritaires et minoritaires dans une approche à spin polarisés.

Pour NiS les huit électrons d font que le niveau de Fermi tombe dans une bande d'énergie interdite séparant les bandes minoritaires t_{2g} et e_g . Pour FeS ayant six électrons $3d$ le niveau de Fermi coupe obligatoirement la bande minoritaire t_{2g} . L'apparition de la bande interdite s'explique par la structure hexagonale idéale NiAs. Cette structure cristalline présente la particularité qu'un atome de métal est entouré par six atomes de soufre situés au sommet d'un octaèdre déformé. Il en résulte une densité d'états t_{2g} formée de deux structures plus ou moins séparées mais présentes dans tous les composés de type NiAs. Dans le cas du sulfure de fer la séparation se manifeste par un creux très marqué que l'on peut considérer comme un pseudo gap et qui permet d'expliquer la transition semi-

conducteur-métal induite par la température.

La densité d'états calculée est en bon accord avec les densités expérimentales de photoémission pour NiS dans les deux phases paramagnétique et antiferromagnétique. L'accord est très satisfaisant pour FeS dans la phase antiferromagnétique lorsqu'on se limite aux structures de part et d'autre du niveau de Fermi. Le résultat montre la validité de l'approche en terme d'états itinérants pour déterminer la densité d'états pour les monosulfures des métaux de transition. Nous pensons que le formalisme de la densité fonctionnelle est plus apte à décrire la densité électronique que ne l'est le modèle de 'cluster' de Fujimori². En effet ce dernier trouve un bon accord pour NiS mais se trouve être en défaut pour FeS.

Les sulfures étudiés présentent une ionicité plus faible que celle déduite du moment magnétique de spin lorsque l'on considère un modèle purement ionique. Ce désaccord provient de la prise en compte uniquement des orbitales 3s du soufre et 3d du métal très majoritaires dans les bandes de valence. La réponse est apportée simplement par l'examen du nombre d'occupation de toutes les orbitales utilisées dans le développement des fonctions de Bloch. Pour ces composés on observe la présence d'environ 0.5 électron occupant des orbitales 4s et 4p du métal. Ces 0.5 électron ne sont pas transférés sur le soufre et expliquent l'écart entre les valeurs attendues de l'ionicité par rapport à celle du moment magnétique.

La dernière bande occupée montre une forte hybridation avec les fonctions 3p du soufre de l'ordre de 20 à 25 %. Ce résultat obtenu dans une approche à électrons itinérants est en opposition avec celui obtenu à partir du modèle de 'cluster' pour lequel les dernières états occupées sont à majorité 3p. La dernière bande de valence servant à qualifier la nature du semi-conducteur, nos résultats confèrent à NiS et à FeS le caractère d'isolant de Mott.

Malgré l'absence de valeurs expérimentales précises sur la bande interdite de NiS et de FeS, la simple approximation de la densité locale de spin s'avère apte

2. Fujimori, A., Terakura, K., Taniguchi, M., Ogawa, S., Suga, S., Matoba, M., and Anzai, S., *Phys.Rev.B.*, **37**, 3109 (1988). Fujimori

à décrire les propriétés électriques de ces composés. L'approche LSDA prédit l'existence d'une faible bande interdite pour NiS du même ordre de grandeur que le gap expérimental. Elle trouve une densité d'états avec un pseudo-gap pour FeS qui peut être considéré comme acceptable au regard du modeste gap expérimental de 0.04 eV. Pour CoS l'approche LSDA fournit une densité d'état à caractère métallique à toutes les températures.

La correction GGA surtout employée pour améliorer la valeur de la constante de réseau n'apporte pas de modifications significatives par rapport à la LSDA. L'ionicité est augmentée de 6 à 10 % alors que le moment magnétique ne croît que de 1 à 3 % . Ces faibles variations sont le résultat d'une réorganisation des états électroniques à l'intérieur des bandes occupées et ont une faible incidence sur leur largeur.

La situation est différente avec l'approximation LSDA+U surtout lorsque l'on considère U comme un paramètre. L'introduction de U permet d'agir simultanément sur l'ionicité, le moment de spin et sur la séparation entre les états de part et d'autre du niveau de Fermi. L'interaction intra-site de Coulomb a pour effet de polariser les orbitales les plus occupées et de les abaisser en énergie. Parallèlement U vide les états les moins occupés et les repousse vers les hautes énergies. Ce processus s'accompagne d'une augmentation de la valeur du moment de spin et de la bande interdite. Cependant l'amélioration du moment ne va pas de pair avec l'obtention de la bande interdite expérimentale. En d'autres termes une valeur correcte pour l'une des grandeurs n'implique pas forcément une valeur satisfaisante pour l'autre. Ainsi pour NiS l'obtention d'un moment magnétique proche du moment expérimental conduit à l'ouverture d'un gap bien supérieur à celui déduit de l'expérience. Le cas le plus favorable est celui de FeS car l'ouverture du faible gap n'a pas de grande répercussion sur la valeur du moment. Par contre il n'est pas réaliste d'utiliser la correction LSDA+U dans le cas d'une substance à caractère métallique comme CoS car à partir d'une valeur de U supérieure à 2 eV on génère l'ouverture d'un gap en désaccord avec les données expérimentales. L'approximation LSDA+U améliore la simple LSDA à condition de choisir une

valeur de U appropriée et d'appliquer la correction à des composés isolants ou semi-conducteurs.

Malgré ses imperfections, la correction LSDA+ U représente un progrès par rapport à la simple LSDA et à la GGA pour les composés à bande interdite ayant des électrons fortement corrélés. Pour dépasser le caractère " ajustable " de la correction LSDA+ U , il faut entreprendre le calcul de U à partir des premiers principes.

Annexe A

Expression formelle d'un élément de matrice.

Dans cet appendice nous montrons sur un exemple (H(9,9)) comment s'exprime un élément de matrice en fonction d'un nombre restreint d'intégrales à deux centres standards. Nous avons pris une fonction d de symétrie $d_{x^2-y^2}$. L'influence du champ cristallin; traité en perturbation, lève la dégénérescence des niveaux d comme le montre l'appendice B. Nous avons utilisé Maple4 pour développer nos éléments de matrice.

L'élément de matrice H(9,9) a pour expression formelle:

$$\begin{aligned}
 H(9,9) &= \langle \phi_{x^2-y^2}^M | H | \phi_{x^2-y^2}^M \rangle \\
 &= \varepsilon_{3d}^M + C_{3d_{x^2-y^2}} - V_0^M \left\langle 3d_{x^2-y^2}(\mathbf{r}) | 3d_{x^2-y^2}(\mathbf{r}) \right\rangle_{r > r_M} \\
 &+ \varepsilon_{3d}^M \sum_{\nu \neq 0} e^{ik\mathbf{R}_\nu} \left\langle 3d_{x^2-y^2}(\mathbf{r}) | 3d_{x^2-y^2}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu) \right\rangle \\
 &- V_0^M \sum_{\nu \neq 0} e^{ik\mathbf{R}_\nu} \left\langle 3d_{x^2-y^2}(\mathbf{r}) | 3d_{x^2-y^2}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu) \right\rangle_{r > r_M} \\
 &+ \sum_{\nu \neq 0} e^{ik\mathbf{R}_\nu} \left\langle 3d_{x^2-y^2}(\mathbf{r}) | V^M(\mathbf{r}) | 3d_{x^2-y^2}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu) \right\rangle_{r < r_M}
 \end{aligned}$$

Annexe A. Expression formelle d'un élément de matrice.

Cette expression fait intervenir des intégrales à deux centres de type recouvrement, potentiel et champ cristallin que l'on note respectivement par les symboles S, V et C. Nous regroupons toutes les intégrales à deux centres qui interviennent comme des coefficients que l'on met en facteur pour une même dépendance en X, Y et Z. Pour alléger l'écriture nous adoptons les notations suivantes

$$\begin{aligned}
 S(9, 9) &= \sum_{\nu \neq 0} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_\nu} \left\langle 3d_{x^2-y^2}(\mathbf{r}) | 3d_{x^2-y^2}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu) \right\rangle \\
 T(9, 9) &= \sum_{\nu \neq 0} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_\nu} \left\langle 3d_{x^2-y^2}(\mathbf{r}) | 3d_{x^2-y^2}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu) \right\rangle_{r > r_M} \\
 V(9, 9) &= \sum_{\nu \neq 0} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_\nu} \left\langle 3d_{x^2-y^2}(\mathbf{r}) | V^M(\mathbf{r}) | 3d_{x^2-y^2}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu) \right\rangle_{r < r_M}
 \end{aligned}$$

On se sert de la relation (A.1) de Slater-Koster pour réduire le nombre d'intégrales à deux centres.

$$\begin{aligned}
 E(9, 9) &= \left[\frac{3}{4} (l^2 - m^2)^2 (dd \sigma) \right. \\
 &\quad + \left(l^2 + m^2 - (l^2 - m^2)^2 \right) (dd \pi) \\
 &\quad \left. + \left(\frac{1}{4} (l^2 - m^2)^2 + n^2 \right) (dd \delta) \right] \tag{A.1}
 \end{aligned}$$

Pour ne pas alourdir les calculs et par souci de clarté nous nous limitons à la contribution provenant des intégrales à deux centres de type recouvrement, les contributions des autres types d'intégrales étant obtenue de façon tout à fait similaire.

Ainsi la somme $\sum_{\nu \neq 0} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_\nu} \left\langle 3d_{x^2-y^2}(\mathbf{r}) | 3d_{x^2-y^2}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu) \right\rangle$ limitée aux six pre-

miers voisins se compose des six contributions suivantes:

$$S_{(1)}(9, 9) = e^{-I(X+Y)} \frac{1}{16} \left[3 S(dd \sigma)_2 + 12 S(dd \pi)_2 + S(dd \delta)_2 \right]$$

$$S_{(2)}(9, 9) = e^{I(X+Y)} \frac{1}{16} \left[3 S(dd \sigma)_2 + 12 S(dd \pi)_2 + S(dd \delta)_2 \right]$$

$$S_{(3)}(9, 9) = e^{-IX} \frac{1}{16} \left[3 S(dd \sigma)_2 + 12 S(dd \pi)_2 + S(dd \delta)_2 \right]$$

$$S_{(4)}(9, 9) = e^{IX} \frac{1}{16} \left[3 S(dd \sigma)_2 + 12 S(dd \pi)_2 + S(dd \delta)_2 \right]$$

$$S_{(5)}(9, 9) = e^{-IY} \frac{1}{4} \left[3 S(dd \sigma)_2 + S(dd \delta)_2 \right]$$

$$S_{(6)}(9, 9) = e^{IY} \frac{1}{4} \left[3 S(dd \sigma)_2 + S(dd \delta)_2 \right]$$

Les symboles σ , π , δ indiquent les intégrales correspondant respectivement aux valeurs $m = 0$, $m = \pm 1$ et $m = \pm 2$ des harmoniques sphériques. Les indices 1,2,3... spécifient le numéro d'ordre des voisins. A titre d'exemple, $V(dp\pi)_2$ représente l'intégrale à deux centres de type potentiel deuxièmes voisins entre une fonction d sur le premier centre et une fonction p sur le deuxième centre.

dans ces conditions et tenant compte de la relation de Slater-Koster on a:

$$\begin{aligned} S(9, 9) &= \sum_{i=1}^6 S_{(i)}(9, 9) \\ &= \frac{1}{2} \left[3 S(dd \sigma)_2 + S(dd \delta)_2 \right] \cos(Y) \\ &+ \frac{1}{8} \left[3 S(dd \sigma)_2 + 12 S(dd \pi)_2 + S(dd \delta)_2 \right] (\cos(X) + \cos(X + Y)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T(9, 9) &= \sum_{i=1}^6 T_{(i)}(9, 9) \\ &= \frac{1}{2} \left[3 T(dd \sigma)_2 + T(dd \delta)_2 \right] \cos(Y) \\ &+ \frac{1}{8} \left[3 T(dd \sigma)_2 + 12 T(dd \pi)_2 + T(dd \delta)_2 \right] (\cos(X) + \cos(X + Y)) \end{aligned}$$

Annexe A. Expression formelle d'un élément de matrice.

$$\begin{aligned}
 V(9,9) &= \sum_{i=1}^6 V_{(i)}(9,9) \\
 &= \frac{1}{2} \left[3 V(dd \sigma)_2 + V(dd \delta)_2 \right] \cos(Y) \\
 &+ \frac{1}{8} \left[3 V(dd \sigma)_2 + 12 V(dd \pi)_2 + V(dd \delta)_2 \right] (\cos(X) + \cos(X + Y))
 \end{aligned}$$

Evaluation de la quantité $C_{3d_{x^2-y^2}}$

$$\begin{aligned}
 C_{3d_{x^2-y^2}} &= \sum_{\nu} \left\langle 3d_{x^2-y^2}(\mathbf{r}) | V^S(\mathbf{r} - \mathbf{t}_2 - \mathbf{R}_{\nu}) | 3d_{x^2-y^2}(\mathbf{r}) \right\rangle_{r < r_S} \\
 &+ \sum_{\nu} \left\langle 3d_{x^2-y^2}(\mathbf{r}) | V^{S'}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_3 - \mathbf{R}_{\nu}) | 3d_{x^2-y^2}(\mathbf{r}) \right\rangle_{r < r_{S'}} \\
 &+ \sum_{\nu} \left\langle 3d_{x^2-y^2}(\mathbf{r}) | V^{M'}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_1 - \mathbf{R}_{\nu}) | 3d_{x^2-y^2}(\mathbf{r}) \right\rangle_{r < r_{M'}} \\
 &+ \sum_{\nu} \left\langle 3d_{x^2-y^2}(\mathbf{r}) | V^M(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu}) | 3d_{x^2-y^2}(\mathbf{r}) \right\rangle_{r < r_M}
 \end{aligned}$$

La contribution des intégrales à deux centres de type champ cristallin est donnée par l'expression suivante:

$$\begin{aligned}
 C_{3d_{x^2-y^2}} &= \sum_{i=1}^{14} C_{(i)}(9,9) \\
 &= 2 C(dd \delta)_2 + \frac{1}{24} \frac{(9c^2 d_1^2 + 2a^4) C(dd \delta)_1}{d_1^4} + 3 C(dd \pi)_3 \\
 &+ \frac{1}{24} \frac{(48a^2 d_1^2 - 8a^4) C(dd \pi)_1}{d_1^4} + \frac{9}{4} C(dd \sigma)_3 \\
 &+ \frac{1}{4} \frac{a^4 C(dd \sigma)_1}{d_1^4} + \frac{3}{4} C(dd \delta)_3
 \end{aligned}$$

dans un but de simplification on pose :

$$M_0 = C_{3d_{x^2-y^2}} + \varepsilon_{3d}^M - V_0^M \langle 3d_{x^2-y^2}(\mathbf{r}) | 3d_{x^2-y^2}(\mathbf{r}) \rangle$$

$$M_1 = \varepsilon_{3d}^M S(dd\sigma)_2 - V_0^M T(dd\sigma)_2 + V(dd\sigma)_2$$

$$M_2 = \varepsilon_{3d}^M S(dd\pi)_2 - V_0^M T(dd\pi)_2 + V(dd\pi)_2$$

$$M_3 = \varepsilon_{3d}^M S(dd\delta)_2 - V_0^M T(dd\delta)_2 + V(dd\delta)_2$$

nous écrivons alors l'élément de matrice $H(9,9)$ sous la forme simplifiée suivante :

$$H(9,9) = M_0 + \frac{1}{2} [3 M_1 + M_3] \cos(Y) \\ + \frac{1}{8} [3 M_1 + 12 M_2 + M_3] (\cos(X) + \cos(X + Y))$$

Annexe A. Expression formelle d'un élément de matrice.

Annexe B

Action d'un champ de ligands sur les électrons d .

Les notions de base de cette théorie ont été développées par Bethe³ en 1929. La théorie du champ *électrostatique* cristallin admet que les liaisons entre le métal central et les ligands sont ioniques. Dans un cristal ionique le cation est dans un environnement formé par ses plus proches voisins (ions négatifs ou dipôles) . Les cinq orbitales d , bien que différentes, ont toutes la même énergie dans l'atome ou dans l'ion libre: elles sont dégénérées. Or la présence autour du cation des charges négatives dues aux ligands lève cette dégénérescence. L'effet produit sur les énergies des orbitales d dépend de la disposition des ligands et on peut donner une description de la levée de la dégénérescence des orbitales d pour un octaédre déformé.

B.0.1 Calcul de l'énergie des orbitales d dans dans le cadre de la théorie du champ cristallin.

La dégénérescence des cinq orbitales d quintuplement dégénérées en l'absence de champ cristallin est partiellement ou totalement levée dans un champ.

Si l'on sait formuler le potentiel perturbateur électrostatique V dû aux coordonnés et si l'on connaît un jeu de fonctions d'ondes de base Ψ_i décrivant le niveau électronique d dégénéré non perturbé, les énergies E_K des divers jeux d'orbitales

3. H. Bethe, Ann.Physik, **3**, 133 (1929)

d obtenus après levée de dégénérescence, sont calculables en résolvant l'équation séculaire :

$$| H_{pq} - S_{pq}E_K | = 0 \quad (\text{B.1})$$

Tout le problème consiste donc à évaluer les H_{pq} et à résoudre l'équation (B.1). Le potentiel de Coulomb subi par un électron dans le champs de six charges est:

$$V_{coul}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^6 \frac{Ze^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|} \quad (\text{B.2})$$

\mathbf{r} est la coordonnée de l'électron. \mathbf{R}_i est le vecteur position de la charge ponctuelle i . On peut exprimer V_{coul} en fonction des harmoniques sphériques en se servant de l'expression de l'inverse de la distance r_{ij} entre deux points quelconques i et j de l'espace.

$$\frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} P_l(\cos \alpha_{ij}) \quad (\text{B.3})$$

$r_{<}^l$ représente la plus petite distance de l'origine aux points i et j . $r_{>}^{l+1}$ représente la plus grande distance de l'origine aux points i et j . α_{ij} est l'angle entre les vecteurs \mathbf{r}_i et \mathbf{r}_j . $P_l(\cos \alpha_{ij})$ est un polynôme de Legendre que l'on retrouve dans l'expression du théorème des harmoniques sphériques.

$$P_l(\cos \alpha_{ij}) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_l^m(\theta_j, \phi_j) Y_l^{m*}(\theta_i, \phi_i) \quad (\text{B.4})$$

et $Y_l^m(\theta_j, \phi_j)$ sont les harmoniques sphériques dont les angles (θ_j, ϕ_j) et (θ_i, ϕ_i) sont associés respectivement aux vecteurs \mathbf{r}_j et \mathbf{r}_i .

Lorsque d_1 (d_1 étant la distance entre l'ion central et ses proches voisins) est plus grand que le rayon de l'atome central, on remplace avec une bonne approximation $r_{>}$ par d_1 et $r_{<}$ par r .

Dans ces conditions l'expression du potentiel coulombien devient:

$$V_{coul}(\mathbf{r}) = Ze^2 \sum_{i=1}^6 \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{>}^l}{r_{<}^{l+1}} P_l(\cos \alpha_{ij}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l r^l q_l^m C_l^m(\theta, \phi) \quad (\text{B.5})$$

$$\text{Avec: } q_l^m = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \frac{Ze^2}{d_1^{l+1}} \sum_{i=1}^6 Y_l^{m*}(\theta_i, \phi_i)$$

$$\text{et } C_l^m = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_l^m(\theta, \phi)$$

L'évaluation d'un élément de matrice H_{pq} est à première vue difficile mais elle est simplifiée du fait que pour des orbitales d les seuls termes différents de zéro de la série infinie ($\sum_{l=0}^{\infty}$) se produisent pour $l = 0, 2$ et 4 . $\sum_{l=0}^{\infty}$ peut donc être remplacé par $\sum_{l=0,2,4}$. A.L.Companion et M.A.Komanns⁴, ont montré que les intégrales H_{pq} ne dépendent que des positions des coordinats.

Afin de calculer les coefficients q_l^m et C_l^m on utilise les harmoniques sphériques définies par :

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} F_l^m(\theta) e^{im\phi} \quad (\text{B.6})$$

$$Y_l^{m*}(\theta, \phi) = (-1)^m Y_l^{-m}(\theta, \phi)$$

$$\text{où } F_l^m(\theta) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta)$$

En tenant compte de la forme explicite des fonctions F_l^m , Le potentiel de Coulomb prend la forme :

$$V_{coul}(\mathbf{r}) = 6 \frac{Ze^2}{d_1} + 6 \sqrt{\frac{\pi}{5}} \frac{Ze^2}{d_1^3} r^2 F_2^0 Y_2^0 \quad (\text{B.7})$$

$$+ \sqrt{\frac{\pi}{4}} \frac{Ze^2}{d_1^5} r^4 [F_4^0 Y_4^0 - 2F_4^3 (Y_4^{-3} - Y_4^3)]$$

Avec :

$$F_2^0 = 3 \cos^2 \theta - 1$$

4. A.L.Companion et M.A.Komanns J.Chem.Ed., 41, 257, (1964)

$$F_4^0 = 35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3$$

$$F_4^3 = \sqrt{35} [1 - \cos^2 \theta]^{\frac{3}{2}} \cos \theta$$

$$\text{où } \cos \theta = \frac{c}{4d_1}$$

$$d_1 = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{16}}, \text{ a et c sont les paramètres de maille.}$$

Le premier terme de la relation (B.7) représente l'énergie potentielle d'un électron de l'ion central et élève tous les niveaux d'énergie de la quantité $6 \frac{Ze^2}{d_1}$. Les autres termes dépendent de l'arrangement géométrique des charges ponctuelles par l'intermédiaire des angles. Ils sont responsables de la levée de dégénérescence des niveaux *d*.

B.0.2 Eléments de matrice des fonctions *d*.

Les fonctions d'ondes *d* s'expriment par des combinaisons linéaires des fonctions d'onde de la forme: $\Psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$. La partie radiale R_{nl} est la même pour les cinq fonctions *d* qui diffèrent par leur partie angulaire au niveau du nombre quantique *m* comme le montre le tableau (B.1). Il en résulte que l'expression des éléments de matrice entre deux fonctions *d* fait intervenir des intégrales du type :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{n2m'} | V_c | \Psi_{n2m''} \rangle &= \sqrt{\frac{\pi}{5}} A \int Y_2^{m'*} Y_2^0 Y_2^{m''} d\Omega_{\theta, \phi} + \sqrt{\frac{\pi}{4}} B \int Y_2^{m'*} Y_4^0 Y_2^{m''} d\Omega_{\theta, \phi} \\ &+ \sqrt{\frac{\pi}{4}} \frac{2BF_4^3}{F_4^0} \int Y_2^{m'*} (Y_4^3 - Y_4^{-3}) Y_2^{m''} d\Omega_{\theta, \phi} \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

$$\text{Avec } A = 6 \sqrt{\frac{\pi}{5}} \frac{Ze^2}{d_1^3} F_2^0 \int r^2 dr R_{n2}^* r^2 R_{n2} = 6 \sqrt{\frac{\pi}{5}} \frac{Ze^2}{d_1^3} F_2^0 \langle r^2 \rangle$$

$$\text{et } B = \frac{Ze^2}{d_1^5} F_4^0 \int r^2 dr R_{n2}^* r^4 R_{n2} = \frac{Ze^2}{d_1^5} F_4^0 \langle r^4 \rangle$$

L'expression (B.8) fait intervenir des intégrales à trois harmoniques sphériques notées

$$\langle Y_l^{m'} | Y_l^m | Y_l^{m''} \rangle = \int Y_l^{m'*} Y_l^m Y_l^{m''} d\Omega_{\theta, \phi} \quad (\text{B.9})$$

fonctions d	partie angulaire
d_{xy}	$\frac{i(Y_2^{-2} - Y_2^2)}{\sqrt{2}}$
d_{yz}	$\frac{i(Y_2^{-1} + Y_2^1)}{\sqrt{2}}$
d_{xz}	$\frac{Y_2^{-1} - Y_2^1}{\sqrt{2}}$
$d_{3z^2-r^2}$	Y_2^0
$d_{x^2-y^2}$	$\frac{Y_2^{-2} + Y_2^2}{\sqrt{2}}$

TAB. B.1 – Parties angulaires des fonctions d .

Ces intégrales sont différentes de zéro uniquement pour $m = m' - m''$.

En conséquence :

les intégrales qui impliquent Y_2^0 et Y_4^0 sont nulles à moins que $m' - m'' = 0$,

les intégrales qui impliquent Y_4^3 sont nulles à moins que $m' - m'' = 3$,

les intégrales qui impliquent Y_4^{-3} sont nulles à moins que $m' - m'' = -3$. Les expressions des harmoniques sphériques nécessaires pour le développement du potentiel perturbateur sont données dans le tableau suivant :

Y_2^0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3 \cos^2 \theta - 1)$
$Y_2^{\pm 1}$	$\mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta \exp^{\pm i\phi}$
$Y_2^{\pm 2}$	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta \exp^{\pm 2i\phi}$
$Y_4^{\pm 3}$	$\mp 3 \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \theta \cos \theta \exp^{\pm 3i\phi}$
Y_4^0	$\sqrt{\frac{9}{256\pi}} [35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3]$

Les valeurs des éléments de matrice des fonctions *d* non nulles sont données ci-dessous.

$$\begin{aligned}
 \langle d_{3z^2-r^2} | V_c | d_{3z^2-r^2} \rangle &= \frac{2A}{14} + \frac{3B}{14} \\
 \langle d_{x^2-y^2} | V_c | d_{x^2-y^2} \rangle &= -\frac{A}{7} + \frac{B}{28} \\
 \langle d_{xz} | V_c | d_{x^2-y^2} \rangle &= -\sqrt{\frac{5}{28}} \frac{F_4^3}{F_4^0} B \\
 \langle d_{xy} | V_c | d_{xy} \rangle &= -\frac{A}{7} + \frac{B}{28} \\
 \langle d_{yz} | V_c | d_{yz} \rangle &= \frac{A}{14} - \frac{B}{7} \\
 \langle d_{xz} | V_c | d_{xz} \rangle &= \frac{A}{14} - \frac{B}{7} \\
 \langle d_{xy} | V_c | d_{yz} \rangle &= \sqrt{\frac{5}{28}} \frac{F_4^3}{F_4^0} B
 \end{aligned} \tag{B.10}$$

Le déterminant séculaire se réduit donc à:

$$\begin{vmatrix} E_0 + \alpha_1 - E & 0 & \beta_1 & 0 & 0 \\ 0 & E_0 + \alpha_1 - E & 0 & -\beta_1 & 0 \\ \beta_1 & 0 & E_0 + \alpha_2 - E & 0 & 0 \\ 0 & -\beta_1 & 0 & E_0 + \alpha_2 - E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_0 + \alpha_3 - E \end{vmatrix} = 0$$

Avec $\alpha_1 = -\frac{A}{7} + \frac{B}{28}$, $\alpha_2 = \frac{A}{14} - \frac{B}{7}$, $\alpha_3 = \frac{A}{7} + \frac{3B}{14}$ et $\beta_1 = \sqrt{\frac{5}{28} \frac{F_4^3}{F_4^0}} B$

Le déterminant admet une solution doublement dégénérée $E = E_0 + \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \Delta}{2}$

une solution doublement dégénérée $E = E_0 + \frac{\alpha_1 + \alpha_2 - \Delta}{2}$

et une solution non dégénérée $E = E_0 + \alpha_3$

Dans le cas d'un octaèdre déformé, les cinq niveaux d initialement dégénérés sont séparés en trois sous-niveaux qui se décomposent en une solution non dégénérée et deux solutions doublement dégénérées.

RESUME

Nous avons étudié la densité de l'état fondamental des monosulfures FeS, CoS et NiS dans les phases antiferromagnétique et paramagnétique en utilisant les équations de Kohn-Sham. Ces équations sont représentées dans le formalisme des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (CLOA). Elles sont résolues de façon autocohérente dans le cadre de l'approximation de la densité locale de spin (LSDA), de l'approximation du gradient généralisé (GGA) et de la correction LSDA+U où U est l'interaction de Coulomb intra-site.

Nous avons utilisé la structure hexagonale idéale de NiAs pour calculer la densité d'états électroniques des monosulfures dans les deux phases magnétiques. L'organisation des états électroniques doit expliquer la transition semi-conducteur-métal de FeS et NiS et le caractère métallique de CoS à toutes les températures. Dans l'approche LSDA nous avons précisé l'origine de la bande interdite de NiS en évaluant les influences respectives du champ cristallin, de l'énergie d'échange-corrélation et des paramètres du réseau. Nous avons montré que la diminution du paramètre c avait une action prédominante sur la suppression de la bande interdite. Pour FeS la comparaison entre la densité d'états calculée et les spectres de photoémission et de BIS permet l'identification des structures présentes dans les spectres expérimentaux. L'existence d'une bande interdite a pu être montrée grâce à l'approximation LSDA+U. Le calcul de la densité d'états de CoS réalisé avec l'approximation LSDA montre que le composé est métallique en dessous et au dessus de la température de Néel.

La simple LSDA est apte à décrire les propriétés électriques de FeS, CoS et NiS. Alors que la correction GGA n'apporte pas de modification significative aux résultats LSDA, l'approximation LSDA+U améliore la largeur de la bande interdite et la valeur du moment de spin pour FeS et NiS.