MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Thèse de Doctorat
Spécialité : Physique
Option : Physique des Matériaux

Présenté par :
Yamina CHEBALLAH

Thème

Etude «ab initio» des propriétés optiques et magnétiques des surfaces des nitrures XN des métaux de transition, X = (Fe, Co, Ni, Cu)

Devant le jury d'examen composé de :

ZEMIRLI	Mourad	Professeur	U.M.M.T.O.	Président
ZIANE	Abdelhamid	Professeur	U.M.M.T.O.	Rapporteur
BOUZAR	Hamid	Professeur	U.M.M.T.O.	Examinateur
GUITTOUM	Abderrahim	Maître de Recherche/HDR	C.R.N.A.	Examinateur
MOKRANI	Arezki	Maître de Conférences/HDR	U. Nantes, France	Examinateur
TRIBECHE	Mouloud	Professeur	U.S.T.H.B.	Examinateur
BENAKKI	Mouloud	Professeur	U.M.M.T.O.	Invité

Soutenue publiquement le : 28/12/2014

Résumé

Ce travail porte sur l'étude ab initio des propriétés magnétiques et optiques des nitrures des métaux de transition qui sont des matériaux intéressant du point de vue de leurs propriétés d'usage qui leurs permettent d'être des candidats potentiels pour de nombreuses applications. Nous avons commencé par l'étude des propriétés structurales, magnétiques et optiques des nitrures FeN, CoN, NiN et CuN en volume. Ensuite, nous nous sommes intéressé aux propriétés magnétiques des nitrures FeN et Ni_3N en surfaces, dans le but de montrer l'effet de la brisure de la symétrie sur les propriétés de ces nitrures.

Mots-clés : *Calculs ab initio ; nitrures ; structure rock-salte ; structure zinc-blende ; métaux de transition ; moment magnétique ; fonction diélectrique ; surfaces.*

Abstract

This work consists of un ab initio study of the magnetic and optical properties of transition metal nitrides which are interesting materials and potential candidates for many applications. We started by studying the structural, magnetic and optical properties of the FeN, CoN, NiN and CuN nitrides in the bulk. And then, we were interested in the magnetic properties of the FeN and Ni_3N nitrides on the surfaces in order to show the effect of the breaking symmetry on the properties of these nitrides.

Key words : *ab initio calculations ; nitrides ; rock-salte structure ; zinc-blende structure ; transition metal ; magnetic moment ; dielectric function ; surfaces.*

Je dédie ce travail
à mes parents
à mes frères
à mes soeurs

Yamina Cheballah

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Je tiens à remercier tout particulièrement le Professeur Abdelhamid Ziane de l'Université de Tizi-Ouzou, pour la confiance qu'il m'a accordé en acceptant de dirigé et encadré ce travail, avec beaucoup de patience et de compétence. Je souhaite le remercier pour sa bonne humeur permanente et sa présence au cours des années de thèse, ses qualités humaines m'ont beaucoup aidé à la réalisation de ce travail.

Je suis très reconnaissante au Professeur Mourad Zemirli de l'Université de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le Jury de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent au Professeur Hamid Bouzar de l'Université de Tizi-Ouzou, nouveau Directeur du Laboratoire de Physique et Chimie Quantique, de m'avoir fait l'honneur d'être parmi le Jury de cette thèse.

Je remercie également Monsieur Abderrahim Guittoum, Maître de Recherche/HDR au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, d'avoir accepter de participer au Jury de cette thèse.

Je remercie le Professeur Mouloud Tribeche du Laboratoire de Physique Théorique, de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiene, de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Arezki Mokrani, Maître de Conférences/HDR à l'Université de Nantes en France, d'avoir accepter de participer au Jury de cette thèse.

Je remercie le Professeur Mouloud Benakki de l'Université de Tizi-Ouzou, pour sa disponibilité et pour toute l'aide qu'il m'a apporté. Je suis très reconnaissante de sa patience et de sa pédagogie.

Une pensée toute particulière au Professeur Said Bouarab, l'ex-directeur du Laboratoire de Physique et Chimie Quantique, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et au sein de son équipe. Qu'il trouve ici l'expression de mes vifs remerciements pour toute l'aide qu'il ma apporté.

Je suis très reconnaissante au Professeur Claude Demangeat, Ex-directeur de recherche à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, pour l'aide qu'il m'a apporté. Qu'il trouve ici l'expression de mes profondes gratitudes.

Je tiens à remercier vivement le Professeur Andres Vega Hierro du Laboratoire de Physique Théorique, Atomique et Optique à l'Université de Valladolid en Espagne, pour l'aide qu'il m'a apporté. Qu'il trouve ici l'expression de mes vifs remerciements.

Je ne pourrais finir sans remercier tous les membres de ma famille et mes ami(e)s, ainsi que tous mes collègues du LPCQ pour leurs encouragements.

Acronymes

ab initio : premier principe.
Spin up (+), dowm (-) : $(\uparrow), (\downarrow)$.
cfc : cubique à faces centrées.
cc : cubique centré.
hc : hexagonale compacte.
RS : structure NaCl ou rock-salt.
ZB : structure ZnS ou zinc-blend.
DFT : Density Functional Theory.
LMTO-ASA : Linear *Muffin-Tin* Orbitales, Atomic Sphere Approximation.
TB-LMTO-ASA : Tight Binding, Linear *Muffin-Tin* Orbitals, Atomic Sphere Approximation.
SIESTA : Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atom.
LCAO : Linear Combinations of Atomic Orbitals.
MT : *Muffin-Tin*.
ASA : Approximation de la Sphère Atomique.
BZ : Zone de Brillouin.
GGA : Generalized Gradient Approximation.
LDA : Local Density Approximation.
LSDA : Local Spin Density Approximation.
DRX : Diffraction de Rayons X.
P : paramagnétique.
F : ferromagnétique.
AF : antiferromagnétique.
PDOS : densités d'états projetées.

Unités

1 μ_B = e $\bar{h}$ / 2m$_e$ = 9.273. 10^{-24} A.m^2.
1 u.a. = 0.529. 10^{-10}m.
1 Ry = 13.605 eV.
1 Mbar= 10^{11} Pa.

Travaux Scientifiques

Publication

Magnetic Profiles of Ni_3N (001) Surfaces. Y. Cheballah, A. Ziane, S. Bouarab, M. Benakki, C. Demangeat, Sensor Letters 11, pp.2304-2309 (2013).

Communications

Structure électronique du nitrure NiN. Y. Cheballah, A. Ziane. Session Poster, $9^{ème}$ Congrès National de la Physique et de ses Applications, 24-26 Octobre 2010, Université Kasdi Merbah, Ouargle (Algérie).

Participation à la $2^{ème}$ Ecole de Physique : Magnétisme et ses Applications, 02-05 Octobre 2010, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou (Algérie).

Propriétés électronique et optique du nitrure NiN. Y. Cheballah, A. Ziane, S. Bouarab. Session Poster, $3^{ème}$ Ecole Franco-Maghrébines de Nanasciences : Simulation-Modélisation Numériques et ses Applications aux Nanosciences, 15-20 Octobre 2011, Université Badji Mokhtar Annaba, (Algérie).

Participation à la $19^{ème}$ Ecole sur le système Linux et les logiciels libres, 19-22 Décembre 2011, Ecole Normale Supérieure de Kouba, (Algérie).

Optical properties of the compound FeN. Y. Cheballah, A. Ziane. Poster presentation, International conference : Nanoscale Science and Technology, March 17-19, 2012, Hammamat (Tunisia).

Prediction of cubic $L6_0$ structure of Ni_3N and magnetic profile of Ni_3N (001) surfaces. Y. Cheballah, A. Ziane, S. Bouarab. Poster presentation, First International Workshop on Magnetic Materials and Nanomaterials, September 04-06, 2012, Université M'hamed Bougara, Boumerdes (Algérie).

Magnetic behavior of iron nitride surfaces. Y. Cheballah, A. Ziane, S. Bouarab. Poster presentation, International Conference on Magnetic and Superconducting Materials, September 02-05, 2013, Hammamat (Tunisia).

Ab initio study of the magnetic properties of Ni_3N (001) surfaces. Y. Cheballah, A. Ziane, S. Bouarab. Présentation orale, Deuxième Journées de Doctorants, les 23 et 24 Mars, 2014, Laboratoire de Physique et Chimie Quantique, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou (Algérie).

Table des matières

Table des matières i
Table des figures iii
Liste des tableaux vii

Introduction générale **1**

1 Outils théoriques **4**
1.1 Introduction 4
1.2 L'équation de Schrödinger 5
1.3 Approximations fondamentales 5
1.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer 5
1.3.2 Approximation de Hartree 7
1.3.3 Approximation de Hartree-Fock 8
1.3.4 Approximation de Hartree-Fock-Slater (méthode X_α) 8
1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 9
1.4.1 Approche de Thomas et Fermi 9
1.4.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn 10
1.4.3 Equations de Kohn et Sham 11
1.4.4 Approximation de la densité locale (L(S)DA) 13
1.4.5 Approximation du gradient généralisé (GGA) 14
1.4.6 Echelle de Jacob 16

2 Méthode LMTO-ASA **18**
2.1 Introduction 18
2.2 Méthode LMTO-ASA 18
2.2.1 Approximation muffin-tin 18
2.2.2 Approximation de la sphère atomique 19
2.2.3 Formalisme de la méthode LMTO 20
2.2.4 Paramètres de potentiel 21
2.2.5 Calcul de la structure de bandes 22
2.2.6 Correction à l'approximation ASA 22
2.2.7 Convergence et stabilité 23
2.2.8 Erreur dans l'énergie en LMTO-ASA 24
2.2.9 Cas de plusieurs types d'atomes par maille 24
2.3 Méthode LMTO-ASA et l'absorption optique 25
2.3.1 Contribution intra-bandes $\varepsilon_2^f(\omega)$ 26

2.3.2 Contribution inter-bandes $\varepsilon_2^b(\omega)$ . . . 27
2.3.3 Intégration dans la zone de Brillouin . . . 29
2.3.4 Singularités de la constante diélectrique . . . 29
2.3.5 Approches utilisées dans le calcul de $\varepsilon_2^b(\omega)$ . . . 30
2.3.6 Calcul des éléments matriciels de transition $\vec{P}_{n,n'}(\vec{k})$ dans la base LMTO-ASA . . . 31
2.3.7 Elargissement Lorentzien des spectres calculés . . . 33

3 Nitrures des métaux de transition 35
3.1 Introduction . . . 35
3.1.1 Les métaux Fe, Co, Ni, Cu . . . 35
3.1.2 L'azote . . . 36
3.2 Nitrures XN, X = (Fe, Co, Ni, Cu) . . . 37
3.2.1 Stabilité structurale . . . 39
3.3 Nitrure de fer (FeN) . . . 41
3.3.1 Propriétés structurales, électroniques et magnétiques . . . 43
3.3.2 Propriétés optiques . . . 49
3.4 Nitrure de cobalt (CoN) . . . 62
3.4.1 Propriétés structurales et électroniques . . . 62
3.4.2 Propriétés optiques . . . 65
3.5 Nitrures de nickel et de cuivre (NiN et CuN) . . . 70
3.5.1 Propriétés structurales et électroniques . . . 70
3.5.2 Propriétés optiques . . . 74

4 Propriétés magnétiques des surfaces (001) du FeN 79
4.1 Introduction . . . 79
4.2 Technique de calcul et modélisation de la surface : super-cellule . . . 80
4.3 Comportement magnétique des surfaces (001) du nitrure FeN . . . 81

5 Propriétés magnétiques et optiques du Ni_3N 87
5.1 Introduction . . . 87
5.2 Propriétés électroniques et magnétiques du Ni_3N en volume . . . 88
5.3 Comportement magnétique des surfaces (001) du nitrure Ni_3N . . . 92
5.4 Propriétés optiques du nitrure Ni_3N . . . 97

Conclusion générale 101

Bibliographie 104

Table des figures

3.1 *Représentation schématique de la structure cristalline rocksalt (RS). Les sphères vides et pleines désignent, respectivement, les atomes X et N du nitrure XN.* 37
3.2 *Représentation schématique de la structure cristalline zinc-blende (ZB). Les sphères vides et pleines indiquent, respectivement, les atomes X et N du nitrure XN.* 38
3.3 *Energie totale du nitrure FeN en fonction du paramètre de réseau des états P, F et AF dans la phase RS et l'état P de la structure ZB.* . . . 44
3.4 *Structure de bandes du nitrure FeN dans la phase RS (P) (au milieu), densités d'états projetées de N (à gauche) et de Fe (à droite).* 46
3.5 *Structure de bandes du nitrure FeN dans la phase ZB (P) (au milieu), densités d'états projetées de N (à gauche) et de Fe (à droite).* 46
3.6 *Structure de bandes du nitrure FeN dans la phase RS (F) (au milieu), densités d'états projetées de N (à gauche) et de Fe (à droite) (spin ↑).* . 48
3.7 *Structure de bandes du nitrure FeN dans la phase RS (F) (au milieu), densités d'états projetées de N (à gauche) et de Fe (à droite) (spin ↓).* . 48
3.8 *Structure de bandes du nitrure FeN dans la phase RS (AF) (au milieu), densités d'états projetées de N (à gauche) et de Fe (à droite) (spin ↑).* . 49
3.9 *Partie réelle de la fonction diélectrique du nitrure FeN (P) des phases RS et ZB.* 50
3.10 *Partie réelle de la fonction diélectrique du nitrure FeN dans la phase RS (F).* 51
3.11 *Partie réelle de la fonction diélectrique du nitrure FeN dans la phase RS (AF).* 51
3.12 *Partie imaginaire de la fonction diélectrique du nitrure FeN dans la phase RS (P).* 53
3.13 *Densités d'états projetées du nitrure FeN dans la phase RS (P) : (1) de N et (2) de Fe. Les flèches montrent les pics impliqués dans les transitions correspondantes.* 53
3.14 *Structures de bandes d'énergie du nitrure FeN dans la phase RS (P), tracée selon les directions de haute symétrie. Les flèches indiquent les bandes et les régions impliquées dans la transition.* 54
3.15 *Partie imaginaire de la fonction diélectrique du nitrure FeN dans la phase RS (F).* 55

3.16 *Densités d'états projetées du nitrure FeN dans la phase RS (F) : (1) de N et (2) de Fe. Les flèches montrent les pics impliqués dans les transitions correspondantes.* 55
3.17 *Structures de bandes d'énergie du nitrure FeN dans la phase RS (F) (spin ↑), tracée selon les directions de haute symétrie. Les flèches indiquent les bandes et les régions impliquées dans la transition.* 56
3.18 *Structures de bandes d'énergie du nitrure FeN dans la phase RS (F) (spin ↓), tracée selon les directions de haute symétrie. Les flèches indiquent les bandes et les régions impliquées dans la transition.* 56
3.19 *Partie imaginaire de la fonction diélectrique du nitrure FeN dans la phase RS (AF).* 57
3.20 *Densités d'états projetées du nitrure FeN dans la phase RS (AF) : (1) de N et (2) de Fe. Les flèches montrent les pics impliqués dans les transitions correspondantes.* 58
3.21 *Structures de bandes d'énergie du nitrure FeN dans la phase RS (AF) (spin ↑), tracée selon les directions de haute symétrie. Les flèches indiquent les bandes et les régions impliquées dans la transition.* 58
3.22 *Partie imaginaire de la fonction diélectrique du nitrure FeN dans la phase ZB (P).* 59
3.23 *Densités d'états projetées du nitrure FeN dans la phase ZB (P) : (1) de N et (2) de Fe. Les flèches montrent les pics impliqués dans les transitions correspondantes.* 60
3.24 *Structures de bandes d'énergie du nitrure FeN dans la phase ZB (P), tracée selon les directions de haute symétrie. Les flèches indiquent les bandes et les régions impliquées dans la transition.* 60
3.25 *Energie totale du nitrure CoN en fonction du paramètre de réseau à l'état P des phases RS et ZB.* 63
3.26 *Structure de bandes du nitrure CoN dans la phase RS (P) (au milieu), densités d'états projetées de N (à gauche) et de Co (à droite).* 64
3.27 *Structure de bandes du nitrure CoN dans la phase ZB (P) (au milieu), densités d'états projetées de N (à gauche) et de Co (à droite).* 64
3.28 *Partie réelle de la fonction diélectrique du nitrure de cobalt à l'état P des phases RS et ZB.* 65
3.29 *Partie imaginaire de la fonction diélectrique du nitrure CoN dans la phase RS (P).* 66
3.30 *Densités d'états projetées du nitrure CoN dans la phase RS (P) : (1) de N et (2) de Co. Les flèches montrent les pics impliqués dans les transitions correspondantes.* 66
3.31 *Structures de bandes d'énergie du nitrure CoN dans la phase RS (P), tracée selon les directions de haute symétrie. Les flèches indiquent les bandes et les régions impliquées dans la transition.* 67
3.32 *Partie imaginaire de la fonction diélectrique du nitrure CoN dans la phase ZB (P).* 68

3.33 *Densités d'états projetées du nitrure CoN dans la phase ZB (P) : (1) de N et (2) de Co. Les flèches montrent les pics impliqués dans les transitions correspondantes.* 68
3.34 *Structures de bandes d'énergie du nitrure CoN dans la phase ZB (P), tracée selon les directions de haute symétrie. Les flèches indiquent les bandes et les régions impliquées dans la transition.* 69
3.35 *Energie totale du nitrure NiN en fonction du paramètre de réseau à l'état P des phases RS et ZB.* 71
3.36 *Energie totale du nitrure CuN en fonction du paramètre de réseau à l'état P des phases RS et ZB.* 72
3.37 *Structure de bandes du nitrure NiN dans la phase RS (P) (au milieu), densités d'états projetées de N (à gauche) et de Ni (à droite).* 73
3.38 *Structure de bandes du nitrure NiN dans la phase ZB (P) (au milieu), densités d'états projetées de N (à gauche) et de Ni (à droite).* 73
3.39 *Structure de bandes du nitrure CuN dans la phase RS (P) (au milieu), densités d'états projetées de N (à gauche) et de Cu (à droite).* 74
3.40 *Structure de bandes du nitrure CuN dans la phase ZB (P) (au milieu), densités d'états projetées de N (à gauche) et de Cu (à droite).* 74
3.41 *Partie réelle de la fonction diélectrique du nitrure NiN (P) des phases RS et ZB.* 75
3.42 *Partie réelle de la fonction diélectrique du nitrure CuN (P) des phases RS et ZB.* 75
3.43 *Partie imaginaire de la fonction diélectrique du nitrure NiN des phases RS et ZB et du nickel cfc.* 76
3.44 *Partie imaginaire de la fonction diélectrique du nitrure CuN des phases RS et ZB et du cuivre cfc.* 77

4.1 *Schéma illustratif de la super-cellule FeN(001) dans la phase ZB. A droite : plan atomique pure N. A gauche : plan atomique pure Fe. Les sphères blanches indiquent les sphères vides, tandis que les sphères noires et grises indiquent les atomes N et Fe, respectivement. Le plan encadré correspond au plan central.* 83
4.2 *Comportement magnétique des surfaces (001) du nitrure FeN dans la phase ZB. Côté droit : de 3 à 15 plans atomiques dans le cas d'un plan N au centre. A gauche : de 5 à 17 plans atomiques avec un plan de fer central. Les barres noires et grises représentent, respectivement, les moments magnétiques de N et de Fe en (μ_B). La ligne verticale discontinue indique le moment magnétique du Fe en volume. (0) indique le plan centrale, (7) et (8) indiquent les plans de surface et sub-surface.* 84
4.3 *Densité d'états projetées des atomes Fe et N, du système FeN(001) en phase ZB, dans le cas de 15 plans atomiques et un plan de fer au centre. (a) PDOS de N en surface. (b) PDOS de Fe en sub-surface. (c) PDOS de N en sub-subsurface.* 85

4.4 *Densité d'états projetées des atomes Fe et N, du système FeN(001) en phase ZB, dans le cas de 15 plans atomiques et un plan central de l'azote. (a) PDOS de Fe en surface. (b) PDOS de N en sub-surface. (c) PDOS de Fe en sub-subsurface.* 85

5.1 *Le nitrure Ni_3N dans la phase cfc. Les sphères vides et pleines désignent les atomes Ni et N, respectivement.* 88
5.2 *Energie en fonction du paramètre de réseau du nitrure Ni_3N dans la phase cfc dans les états paramagnétique (P) et ferromagnétique (F).* . . 90
5.3 *Densités d'états projetées du Ni_3N en structure cfc. La ligne verticale discontinue indique le niveau de Fermi.* 90
5.4 *Structure de bandes du nitrure Ni_3N (au milieu), densités d'états projetées de N (à gauche) et de Ni (à droite) (spin ↑).* 91
5.5 *Structure de bandes du nitrure Ni_3N (au milieu), densités d'états projetées de N (à gauche) et de Ni (à droite) (spin ↓).* 91
5.6 *Schéma illustratif de la super-cellule Ni_3N dans la phase cubique. A droite : plan atomique pur Ni en surface. A gauche : plan atomique mixte $Ni_{0.5}N_{0.5}$ en surface. Les sphères blanches indiquent les sphères vides, tandis que les sphères noires et grises représentent les atomes N et Ni, respectivement. Le plan encadré indique le plan central.* 93
5.7 *Comportement magnétique des surfaces (001) du nitrure Ni_3N dans la phase cfc. Les barres noires et grises représentent, respectivement, les moments magnétiques de N et de Ni en (μ_B). La ligne verticale discontinue indique le moment magnétique du Ni en volume. (0) représentent le plan centrale.* 95
5.8 *Densité d'état projetées de Ni en surface dans le cas de neuf plans atomiques : (a) surface pur Ni, (b) surface mixte Ni-N. La ligne verticale discontinue indique le niveau de Fermi.* 96
5.9 *Densité d'états projetées de Ni en surface dans le cas du Ni_3N (001) non-magnétique : (a) plan atomique pur Ni en surface, (b) plan atomique mixte $Ni_{0.5}N_{0.5}$ en surface. La ligne verticale discontinue indique le niveau de Fermi.* 96
5.10 *Partie imaginaire de la fonction diélectrique du nitrure Ni_3N dans la phase cfc.* 98
5.11 *Densités d'états projetées du nitrure Ni_3N dans la phase cfc : (1) de N et (2) de Ni. Les flèches montrent les pics impliqués dans les transitions correspondantes.* 99
5.12 *Structures de bandes d'énergie du nitrure Ni_3N dans la phase cfc (spin ↑), tracée selon les directions de haute symétrie. Les flèches indiquent les bandes et les régions impliquées dans la transition.* 99
5.13 *Structures de bandes d'énergie du nitrure Ni_3N dans la phase cfc (spin ↓), tracée selon les directions de haute symétrie. Les flèches indiquent les bandes et les régions impliquées dans la transition.* 100

Liste des tableaux

1.1 *Echelle de Jacob.* 17

3.1 *Type de structure, paramètre de maille et moment magnétique des métaux : Fe, Co, Ni et Cu.* 36
3.2 *Résultats théoriques et expérimentaux (types de structures cristallines et paramètres de réseaux a_0) des nitrures ScN, TiN, VN, CrN et MnN.* . . 39
3.3 *Propriétés à l'équilibre : constantes élastiques calculées C_{ij} en (Mbar) et l'énergie de formation par atome E_{form} en (eV) des nitrures XN en phases RS et ZB, X=(Fe, Co, Ni et Cu). L'état magnétique du nitrure est indiqué entre parenthèses.* 41
3.4 *Propriétés structurales du nitrure FeN à l'équilibre en phases RS et ZB. L'énergie (E-E_0) désigne la différence entre l'énergie totale du système (E) et l'énergie de l'état le plus stable (E_0). Paramètre de réseau (a_0), moment magnétique de Fe (entre parenthèses) et module de compressibilité (B).* 45
3.5 *Positions des pics de la partie imaginaire de la fonction diélectrique du nitrure FeN et les transitions correspondantes, $\varepsilon_2(\omega)$ données par les figures 3.12, 3.15, 3.19, 3.22.* 61
3.6 *Propriétés structurales du nitrure CoN à l'équilibre en phases RS et ZB. L'énergie (E-E_0) désigne la différence entre l'énergie totale du système (E) et l'énergie de l'état le plus stable (E_0). Paramètre de réseau (a_0) et module de compressibilité (B).* 63
3.7 *Positions des pics de la partie imaginaire de la fonction diélectrique du nitrure CoN et les transitions correspondantes, $\varepsilon_2(\omega)$ données par les figures 3.29, 3.32.* 69
3.8 *Propriétés structurales du nitrure NiN à l'équilibre en phases RS et ZB. L'énergie (E-E_0) désigne la différence entre l'énergie totale du système (E) et l'énergie de l'état le plus stable (E_0). Paramètre de réseau (a_0) et module de compressibilité (B).* 71
3.9 *Propriétés structurales du nitrure CuN à l'équilibre en phases RS et ZB. L'énergie (E-E_0) désigne la différence entre l'énergie totale du système (E) et l'énergie de l'état le plus stable (E_0). Paramètre de réseau (a_0) et module de compressibilité (B).* 72
3.10 *Positions des pics de la partie imaginaire de la fonction diélectrique du nitrure NiN et les transitions correspondantes, $\varepsilon_2(\omega)$ données par la figure 3.43.* 77

3.11 *Positions des pics de la partie imaginaire de la fonction diélectrique du nitrure CuN et les transitions correspondantes, $\varepsilon_2(\omega)$ données par la figure 3.44.* 78

5.1 *Constantes élastiques C_{ij}, module de compressibilité B et constante de cisaillement C′ en (Mbar) ainsi que l'énergie de formation E_{form} en (eV) calculées dans le cas de la structure Ni_3N dans la phase cubique.* 89

5.2 *Positions des pics de la partie imaginaire de la fonction diélectrique du nitrure Ni_3N dans la phase cfc et les transitions correspondantes, $\varepsilon_2(\omega)$ données par la figure 5.10.* 98

Introduction générale

Compte tenu de l'intérêt technologique et des besoins industriels, la recherche de nouvelles propriétés, d'une part, et l'amélioration de celles existantes déjà dans les matériaux, d'autre part, constitue un grand défi pour la communauté scientifique travaillant dans le domaine des sciences des matériaux. Le progrès des techniques expérimentales a permis la synthèse de matériaux dans des structures cristallines inexistantes à l'état naturel. Leur caractérisation très précise, à l'état de dimension réduite, a mis en évidence des propriétés structurales, magnétiques et optiques surprenantes par rapport à celles du massif. D'un autre côté, compte tenu de l'énorme progrès de l'outil informatique et le développement de diverses méthodes théoriques ainsi que le raffinement des codes de calculs existants de la structure électronique ; il est devenu possible d'appréhender, avec une grande précision, les différentes propriétés physiques de ces matériaux. De ce fait, les calculs numériques de premier principe devancent souvent les expériences, beaucoup plus coûteuses. Ce qui stimule les théoriciens à étudier numériquement des matériaux afin d'améliorer leurs performances ; mais également de simuler de nouveaux matériaux, non encore élaborés expérimentalement, de prédire leurs propriétés physiques et d'expliquer de nouveaux phénomènes, ceci grâce aux méthodes de simulation numériques puissantes dites de premier principe (*ab initio*).

Dans le cadre de la présente thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude des nitrures des métaux de transition qui sont des matériaux intéressants en raison de la grande diversité de leurs propriétés physiques. Ils sont notamment : réfractaires, leur conductivités électronique et thermique similaires à celles des métaux, comportement magnétique particuliers, parfois supraconducteurs, grande résistance à l'abrasion, dureté, sélectivité optique, stables aux attaques chimiques, propriétés catalytiques remarquables, proches de celles des métaux nobles. En conséquence, les nitrures des métaux de transitions sont de bons candidats pour de nombreuses applications technologiques. Ils peuvent être utilisés quasiment dans tous les domaines technologiques : électronique (barrière de diffusion, métallisation multicouches de circuits intégrés,...), micro-électronique et optoélectronique, magnétisme (enregistrement magnétique haute densité), mécanique (matrice ou renfort de composites). Une des particularités des nitrures des métaux de transition concerne leurs propriétés optiques (capteurs solaires, stockage optique de l'information) et enfin en catalyse (remplacement de certains métaux noble). Compte tenu de l'importance des propriétés physiques des nitrures des métaux de transition, ces derniers ont fait l'objet de nombreuses études tant expérimentales que du point de vue théorique.

Expérimentalement, de nombreuses techniques d'élaboration de films minces à base de nitrures des métaux de transition ont été développées. La plus utilisée est la méthode de dépôt physique en phase vapeur (PVD) qui est un procédé de dépôt sous vide de couches minces. Dans cette technique, la vapeur d'un matériau est produite à partir d'une source solide ; elle se condense sur un substrat pour former des films minces. Il existe différentes techniques pour créer la vapeur. La plus usuelle, dans le cas des nitrures des métaux de transition, est la technique de pulvérisation, dont on distingue plusieurs types. Nous pouvons citer à titre indicatif : le procédé diode RF (Synthèse du nitrure de fer), procédé diode DC (FeN et CoN) et la pulvérisation magnétron (FeN). Quant aux propriétés optiques, il existe une technique appelée ellipsométrie, qui est une méthode optique d'analyse de surface basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière lors de sa réflexion sur la surface du matériau. Avec l'ellipsométrie, il est possible d'atteindre l'indice de réfraction d'un matériau. Ainsi, les constantes ε_1 et ε_2 de la fonction diélectrique peuvent être obtenues. Enfin, les propriétés magnétiques du nitrure FeN ont été étudiées en utilisant les mesures Mössbaueur du noyau ^{57}Fe.

Dans le but d'interpréter certains résultats expérimentaux et de prédire de nouvelles propriétés physiques, plusieurs travaux théoriques ont été effectués. Notre travail s'inscrit particulièrement dans le cadre des thèmes de recherche développés au sein de notre équipe, [Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) à l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou (UMMTO)], qui travaille, entre autres, sur l'étude des propriétés électroniques, optiques et structurales des matériaux artificiels d'intérêt technologique. Notre travail a porté justement sur l'aspect théorique de premier principe, des propriétés optiques et magnétiques des nitrures XN, X=(Fe, Co, Ni et Cu) des métaux de transition. Du fait que les surfaces présentent, en général, des propriétés radicalement différentes de celles du massif, nous avons, en plus du volume, étendu notre étude aux surfaces de ces composés. Nous avons utilisé la méthode *tout électron* de l'anglais *all electron* suivante : LMTO-ASA (Linear *Muffin-Tin* Orbitals, Atomic Sphere Approximation) ainsi que la version liaisons fortes de cette méthode, à savoir, TB-LMTO-ASA (Tight Binding, Linear *Muffin-Tin* Orbitals, Atomic Sphere Approximation). Nous avons également utilisé le code SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atom). Ces méthodes sont employées dans le calcul de la structure électronique et magnétique. La méthode LMTO-ASA est, quant à elle, utilisée également pour le calcul des propriétés optiques.

Notre travail est organisé comme suit : dans le premier chapitre, nous présenterons brièvement un aperçu de la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui est à la base des méthodes modernes de calculs de structures électroniques. Les différentes approximations associées à cette théorie seront exposées. Le deuxième chapitre portera sur le formalisme de la méthode LMTO ainsi que le calcul de la fonction diélectrique. Le troisième chapitre sera dédié à l'étude des propriétés structurales, magnétiques et optiques des nitrures FeN, CoN, NiN et CuN en volume. Dans un premier temps, nous exposerons les résultats relatif aux métaux purs : Fe, Co, Ni et Cu, qui sont à la base des nitrures étudiés ainsi qu'un bref aperçu des résultats obtenus sur les nitrures du

début de la série *3d*. Ensuite, nous discuterons nos principaux résultats relatifs aux diverses propriétés des nitrures étudiés. Le quatrième chapitre, sera consacré à l'étude de l'effet de la surface (001) sur les propriétés magnétiques du composé FeN. Une comparaison sera faite avec les résultats de ce composé à l'état massif. Enfin, le cinquième chapitre, sera consacré à l'étude de la stabilité du nitrure Ni_3N dans la phase *cfc*, ainsi que la discussion des résultats obtenus sur l'étude des propriétés magnétiques de la surface (001) et des propriétés optiques en volume. Nous terminerons cette thèse, par une conclusion générale et les perspectives que notre travail a ouvert.

Chapitre 1

Outils théoriques

1.1 Introduction

La connaissance de la structure électronique joue un rôle déterminant dans la compréhension des propriétés physiques et chimiques des matériaux. Le calcul de la structure électronique d'un cristal revient à résoudre le problème des interactions entre un grand nombre de noyaux et d'électrons, ce qui rend la résolution directe de l'équation de Schrödinger impossible. L'introduction de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), de part sa simplicité, a marqué une étape importante dans la compréhension des propriétés physiques et chimiques des solides. La DFT, développée en 1964-1965 par Hohenberg, Khon et Sham, présente la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un corps dans un champ effectif. Elle fournit une base théorique simple pour le calcul de la structure de bande. Son idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système d'électrons en interactions dans un potentiel extérieur, sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. La DFT donne, dans une grande majorité de cas, des résultats satisfaisants, tant pour la comparaison avec l'expérience, que pour son aspect prédictif qui lui confère ainsi un intérêt supplémentaire.

De nombreuses méthodes de calculs de structures électroniques ont été développées ultérieurement avant l'avènement de la DFT. On distingue deux grandes catégories : les méthodes utilisant des paramètres expérimentaux dites semi-empiriques et les méthodes de premiers principes ou *ab initio*, basées sur la résolution d'équations mathématiques sans ajustement de paramètres. Avec l'important progrès de l'outil informatique, les méthodes *ab initio* permettent, en des temps raisonnables, de simuler et de calculer les propriétés des systèmes de plus en plus complexes.

Dans notre présent travail, à fin d'étudier les propriétés électroniques, magnétiques et optiques des nitrures des métaux de transition, nous avons utilisé les codes *ab initio* suivants : TB-LMTO-ASA, LMTO-ASA et SIESTA. Dans ce qui suit, nous allons rapporter les principaux points sur lesquels reposent ces codes, à savoir les approximations fondamentales associées à la DFT, qui est à la base de nos calculs.

1.2 L'équation de Schrödinger

En théorie quantique, un système constitué d'un ensemble de particules (électrons et noyaux) est décrit par la fonction d'onde ψ, qui satisfait à l'équation de Schrödinger indépendante du temps suivante [1] :

$$H\psi = E\psi \tag{1.1}$$

où H est l'opérateur Hamiltonien du système, dont les valeurs propres E désignent les valeurs de l'observable énergie totale. Pour un système constitué de N_e électrons en interaction, de coordonnées d'espace $\vec{r}_1, \vec{r}_2 ... \vec{r}_{N_e}$, plus N_n noyaux de charge Z, de coordonnées d'espace $\vec{R}_1, \vec{R}_2 ... \vec{R}_{N_n}$. L'opérateur Hamiltonien H s'écrit comme :

$$\begin{aligned} H = -\frac{1}{2}\left\{\sum_{i=1}^{N_e} \overrightarrow{\nabla}_i^2 + \sum_{a=1}^{N_n} \overrightarrow{\nabla}_a^2\right\} + \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ - \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} + \sum_{a=1}^{N_n}\sum_{b>a}^{N_n} \frac{Z_a Z_b}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \end{aligned} \tag{1.2}$$

Les deux premiers termes de l'équation (1.2), représentent les énergies cinétiques des électrons et des noyaux, respectivement. Les trois derniers termes, représentent les interactions électron-électron, électron-noyau et l'interaction noyau-noyau, respectivement. Dans l'expression de l'Hamiltonien du système, les mouvements des électrons et des noyaux sont couplés et leurs coordonnées respectives ne peuvent pas être traiter séparément. Le problème est celui d'un système à $(N_e + N_n)$ corps en interaction, dont la résolution analytique et rigoureuse de l'équation de Schrödinger correspondante est impossible, d'où le recours à quelques approximations.

1.3 Approximations fondamentales

1.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer [2] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (1.1) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde ψ. Cette approximation est fondée sur la grande différence d'inertie des électrons et des noyaux ; par conséquent, les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux. Il s'ensuit que les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'Hamiltonien du système donné par l'équation (1.2), peut s'écrire comme la somme de deux termes :

$$H = H_e + H_N \tag{1.3}$$

où H_e et H_N désignent les Hamiltoniens électronique et nucléaire, respectivement. Ils sont donnés par les expressions suivantes :

$$H_e = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_e} \overrightarrow{\nabla}_i^2 + \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \tag{1.4}$$

$$H_N = -\frac{1}{2}\sum_{a=1}^{N_n} \overrightarrow{\nabla}_a^2 + \sum_{a=1}^{N_n}\sum_{b>a}^{N_n} \frac{Z_a Z_b}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \tag{1.5}$$

Le mouvement des électrons est ainsi découplé de celui des noyaux et l'équation de Schrödinger du système se sépare en deux équations :

équation de Schrödinger nucléaire donnée par :

$$H_N \Theta(\vec{R}_1, ..., \vec{R}_n) = E_N \Theta(\vec{R}_1, ..., \vec{R}_n) \tag{1.6}$$

et celle correspondant au système électronique :

$$H_e \psi(\vec{r}_1, ..., \vec{r}_{N_e}) = E_e \psi(\vec{r}_1, ..., \vec{r}_{N_e}) \tag{1.7}$$

La fonction d'onde $\psi(\vec{r}_1, ..., \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, .., \vec{R}_{N_n})$ du système peut s'écrire comme le produit de deux fonctions d'ondes :

$$\psi(\vec{r}_1, .., \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, ..., \vec{R}_{N_n}) = \phi(\vec{r}_1, .., \vec{r}_{N_e}) \Theta(\vec{R}_1, ..., \vec{R}_{N_n}) \tag{1.8}$$

où $\Theta(\vec{R}_1, ..., \vec{R}_{N_n})$ est la fonction d'onde nucléaire et $\phi(\vec{r}_1, ..., \vec{r}_{N_e})$ celle du système électronique correspondante à une configuration des noyaux figés dans la position $R \equiv (R_1, R_2, ..., R_{N_n})$.
A présent, le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger électronique :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_e} \overrightarrow{\nabla}_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} + \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\} \psi(\vec{r}_1, ..., r_{N_e}) = E_e \psi(\vec{r}_1, ..., \vec{r}_{N_e}) \tag{1.9}$$

Même à ce stade d'approximation, la présence du terme bi-électronique associé à l'interaction électron-électron rend la résolution analytique de cette équation impossible.

1.3.2 Approximation de Hartree

L'approximation introduite par Hartree [3] en 1928, consiste à substituer le système à N_e électrons en interaction par un système à N_e électrons indépendants, où chaque électron évolue dans le potentiel effectif généré par les noyaux et les autres électrons (champ moyen). La fonction d'onde électronique du système est alors le produit directe des fonctions d'ondes mono-électroniques $\phi_i(\vec{r}_i)$:

$$\psi(\vec{r}_1, ..., \vec{r}_{N_e}) = \prod_{i=1}^{N_e} \phi_i(\vec{r}_i) \tag{1.10}$$

L'Hamiltonien électronique donné par l'équation (1.4), s'écrit comme la somme des Hamiltoniens à un électron :

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{1}{2}\overrightarrow{\nabla}_i^2 + \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \right) \tag{1.11}$$

Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système à N_e électrons est réduit à celui de la résolution de l'équation de Schrödinger à un seul électron :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\overrightarrow{\nabla}_i^2 + U_i(\vec{r}) + V_H^i(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \tag{1.12}$$

où :

$$U_i(\vec{r}) = -\sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \tag{1.13}$$

$$V_H^i(\vec{r}) = \int \frac{\rho_i(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d\vec{r'} \tag{1.14}$$

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{j=1, j\neq i}^{N_e} |\phi_j(\vec{r})|^2 \tag{1.15}$$

$U_i(\vec{r})$ est le potentiel extérieur des noyaux, $V_H^i(\vec{r})$ est le champ moyen des autres électrons appelé potentiel de Hartree et $\rho_i(\vec{r})$ représente la densité électronique.

La fonction d'onde, la densité électronique et le potentiel de Hartree sont interdépendants et il n'existe aucune méthode directe permettant de les calculer simultanément.

La fonction d'onde donnée par l'équation (1.10) est incomplète, car elle ne prend en compte ni l'indiscernabilité des électrons ni le principe d'exclusion de Pauli [4]. Celui-ci a montré que pour les fermions, une spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à une permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin.

1.3.3 Approximation de Hartree-Fock

En 1930, Fock [5] a montré, que les équations de Hartree négligent un terme très important. C'est le terme d'échange dû à la forme antisymétrique de la fonction d'onde totale qui doit se mettre par construction sous forme d'un déterminant de Slater des fonctions d'ondes mono-électroniques :

$$\Psi_e(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, ..., \vec{r}_N\vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & ... & \psi_1(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & ... & \psi_2(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ . & . & ... & . \\ . & . & ... & . \\ . & . & ... & . \\ \psi_N(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_N(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & ... & \psi_N(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \end{vmatrix} \tag{1.16}$$

où $\vec{r}$ et $\vec{\sigma}$ sont les variables d'espace et de spin, respectivement.

Ecrite sous cette nouvelle forme, la fonction d'onde électronique totale est anti-symétrique par rapport à une permutation de deux électrons.

Les équations de Hartree-Fock s'écrivent sous la forme suivante :

$$\{-\frac{1}{2}\overrightarrow{\nabla}_i^2 + U_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r})\}\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) \tag{1.17}$$

où $V_x(\vec{r})$ est le potentiel non linéaire et non local d'échange introduit par Fock, il est définit par son action sur une fonction d'onde $\phi_i(\vec{r})$:

$$V_x(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) = \sum_{j\neq i}^{N_e} \int d\vec{r'} \frac{\phi_j^*(\vec{r'})\phi_i(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r'}|}\phi_j(\vec{r}) \tag{1.18}$$

Les équations de Hartree-Fock constituent un système d'équations intégro-différentielles couplées et ne peuvent être résolues que de manière auto-cohérente. Cette méthode consiste à débuter avec un jeu de spin-orbitales d'essai $\phi_1, \phi_2, ..., \phi_{N_e}$ dans les équations de Hartree-Fock. Ce qui nous donne un nouveau jeu de spin-orbitales, avec lesquelles nous répétons le même processus jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par les électrons ne varie plus, à une précision près, fixée par l'opérateur.

Il faut signaler que le caractère non-local du potentiel d'échange introduit par Fock rend la résolution numérique des équations de Hartree-Fock compliquée.

1.3.4 Approximation de Hartree-Fock-Slater (méthode X_α)

Pour s'affranchir de l'obstacle inhérent au caractère non local du potentiel d'échange et résoudre les équations de Hartree-Fock (HF), Slater [6] proposa d'écrire le potentiel d'échange V_x pour un gaz d'électron homogène de densité $\rho(\vec{r})$, sous la forme locale suivante :

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha[\frac{3\rho(\vec{r})}{8\pi}]^{1/3} \tag{1.19}$$

où α est un paramètre ajustable sans dimension.

Cette méthode est connue sous le nom de la méthode X_α. La forme simple et locale du potentiel d'échange, permet d'effectuer des calculs sur des systèmes physiques réels avec des temps de calculs raisonnables. Mais si ce choix intuitif conduit à des résultats qualitativement acceptables, ces résultats restent néanmoins quantitativement loin de la réalité.

La méthode X_α ignore les corrélations électroniques, car en réalité les électrons interagissent mutuellement de manière beaucoup plus complexe. Selon Wigner [7], les interactions électron-électron produisent un terme d'énergie supplémentaire en plus du terme d'échange introduit par Fock, c'est le terme d'énergie de corrélation E_{cor} (énergie négative).

L'énergie d'échange et de corrélation est la somme du terme d'échange E_x introduit par Fock et l'énergie de corrélation E_{cor}. Cette énergie, notée E_{xc}, est la différence entre l'énergie totale exacte E_{ex} et l'énergie totale de Hartree E_H [7].

1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité constitue une autre alternative à la formulation du problème à N corps. Son origine remonte aux travaux originaux de Thomas [8] et Fermi [9]. Ces derniers ont postulé que les propriétés électroniques d'un système d'électrons en interaction peuvent être décrites en terme d'une fonctionnelle de la densité électronique. Mais ce n'est qu'en 1964, que Hohenberg et Kohn [10] ont donné la première véritable formulation rigoureuse de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

1.4.1 Approche de Thomas et Fermi

Dans le modèle de Thomas [8] et Fermi [9], un système dont la densité électronique n'est pas uniforme, mais qui varie lentement, est subdivisé en petites régions dans l'espace des phases. Dans chaque cellule, les électrons ont un comportement identique à celui d'un gaz électronique homogène de densité constante $\rho(\vec{r})$ et sans interaction évoluant dans un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$, donné par l'équation suivante :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int d\vec{r'} \frac{\rho(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} \tag{1.20}$$

Le modèle de Thomas et Fermi, constitue une théorie primitive de la fonctionnelle de

la densité du fait que les contributions à l'énergie électronique totale sont exprimées uniquement en fonction de la densité électronique :

$$E_{TF}\left[\rho(\vec{r})\right] = \frac{3}{5}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int d\vec{r}\rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) + \int d\vec{r}V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \frac{1}{2}\int\int d\vec{r}d\vec{r'}\frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r'})}{|\vec{r}-\vec{r'}|} \quad (1.21)$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction de densité $\rho(\vec{r})$. Le second terme décrit l'énergie d'une densité électronique $\rho(\vec{r})$ dans un potentiel électrostatique externe V_{ext}. Enfin, le troisième terme correspond à l'énergie d'interaction coulombienne électron-électron.

Le modèle de Thomas et Fermi introduit une fonctionnelle erronée de l'énergie cinétique, de plus, ce modèle, dans sa version originale, ne tient pas compte des effets d'échange et corrélation. Cependant elle a le mérite d'avoir apporté une idée originale qui donnera en 1964, naissance à l'actuelle théorie de la fonctionnelle de la densité.

1.4.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [10] ont repris le modèle de Thomas et Fermi, selon lequel les propriétés électroniques d'un système en interaction sont déterminées par la densité électronique, et ils ont montré qu'il existe une unique fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(\vec{r})]$ associée au principe variationnel.

Ainsi, la théorie de la fonctionnelle de la densité est fondée sur deux théorèmes mathématiquement rigoureux [10], le premier dit d'existence et le second dit variationnel.

1.4.2.1 Théorème 1

Les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique non dégénéré en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$, ne dépendent que de la densité électronique totale $\rho(\vec{r})$ en chaque point $\vec{r}$.

A l'état fondamental, l'énergie totale d'un système poly-électronique en interaction s'exprime comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r \quad (1.22)$$

avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (1.23)$$

où $F[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle universelle donnée par la somme des énergies cinétique $T_s[\rho(\vec{r})]$ du système d'électrons en interaction et du terme d'interaction électron-électron $E_{ee}[\rho(\vec{r})]$.

1.4.2.2 Théorème 2

La fonctionnelle de l'énergie totale $E[\rho(\vec{r})]$ du système poly-électronique est minimale lorsque la densité électronique $\rho(\vec{r})$ coïncide avec celle de l'état fondamental.

Nous appliquons le principe variationnel à l'énergie totale de l'état fondamental non dégénéré $E[\rho(\vec{r})]$, avec la densité électronique $\rho(\vec{r})$ comme variable variationnelle :

$$\frac{\delta E}{\delta \rho} = \mu \tag{1.24}$$

où μ est une constante de Lagrange qui impose la contrainte relative à la conservation du nombre de particules :

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N_e \tag{1.25}$$

Nous obtenons l'équation fondamentale de la DFT suivante :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = V_{ext}(\rho(\vec{r})) + \frac{\delta F[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} \tag{1.26}$$

La résolution de cette équation nécessite la connaissance de la fonctionnelle universelle $F[\rho(\vec{r})]$. C'est ce que ne donnent pas les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

1.4.3 Equations de Kohn et Sham

Afin de déterminer la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$, Kohn et Sham [11] ont proposé de remplacer le terme d'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ du système réel d'électrons en interaction par le terme d'énergie cinétique $T_0[\rho(\vec{r})]$ d'un système fictif (système de Kohn-Sham) d'électrons sans interaction mais de même densité $\rho(\vec{r})$ que le système réel. Ils ont proposé d'écrire l'énergie totale du système réel dans un potentiel extérieur V_{ext} sous la forme suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d\vec{r} d\vec{r'} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \tag{1.27}$$

La fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est appelée fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle tient compte des effets d'échange et de corrélation, comme elle tient compte de l'erreur due au remplacement de $T[\rho(\vec{r})]$ par $T_0[\rho(\vec{r})]$:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_0[\rho(\vec{r})] + E_{ee} - \frac{1}{2}\int\int d\vec{r} d\vec{r'} \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} \tag{1.28}$$

Nous avons :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho} = \frac{\delta T_0[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d\vec{r'} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho} \tag{1.29}$$

Nous poserons :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d\vec{r'} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho} \tag{1.30}$$

Le système poly-électronique en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext}, est remplacé par un système fictif sans interaction dans un champ effectif V_{eff}. L'équation (1.26) est remplacée par l'équation suivante :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho} = \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} + V_{eff}(\vec{r}) \tag{1.31}$$

La fonction d'onde électronique du système, peut s'écrire comme le produit antisymétrique des fonctions d'ondes mono-électroniques, qui sont obtenues en résolvant le système d'équations auto-cohérentes de Kohn et Sham suivant :

$$[-\overrightarrow{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r})]\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) \tag{1.32}$$

avec :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i(\vec{r})|^2 \tag{1.33}$$

Les équations de Kohn et Sham se généralisent aux systèmes magnétiques non relativistes de spin polarisés ($\uparrow$ et $\downarrow$), elles s'écrivent sous la forme suivante :

$$[-\overrightarrow{\nabla}_i^2 + V_{eff}^{\uparrow\downarrow}(\vec{r})]\phi_i^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{\uparrow\downarrow}\phi_i^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}) \tag{1.34}$$

$$\rho(\vec{r}) = \rho^{\uparrow}(\vec{r}) + \rho^{\downarrow}(\vec{r}) \tag{1.35}$$

où $\rho^{\uparrow}(\vec{r})$ et $\rho^{\downarrow}(\vec{r})$ représentent, respectivement, les densités des électrons de spin $\uparrow$ et de spin $\downarrow$.

La méthode de Kohn et Sham donne des solutions exactes du problème à N_e électrons en interaction, si la fonctionnelle d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est connue. Il est donc nécessaire de proposer une expression explicite pour la fonctionnelle d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

1.4.4 Approximation de la densité locale (L(S)DA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation)(LDA), a été introduite par Kohn et Sham. Elle repose sur l'hypothèse, que la densité électronique d'un système non homogène peut être considérée comme étant localement constante. L'énergie d'échange et corrélation s'écrit de la manière suivante :

$$E_{xc}\left[\rho(\vec{r})\right] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}(\vec{r})d^3r + \int \left|\nabla\rho(\vec{r})\right|^2 \varepsilon_{xc}(\vec{r})d^3r \tag{1.36}$$

où ε_{xc} est la densité d'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène de densité $\rho(\vec{r})$.

La LDA, consiste à négliger les termes en gradient $\nabla\rho(\vec{r})$ au premier ordre ainsi que ceux d'ordre supérieur, d'où l'on a :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]d\vec{r} \tag{1.37}$$

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par l'expression suivante :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \tag{1.38}$$

La LDA généralisée aux systèmes magnétiques de spins polarisés ($\uparrow$ et $\downarrow$), est connue sous le nom de la LSDA (Local Spin Density Approximation). La fonctionnelle d'échange et de corrélation est donnée par les équations suivantes :

$$E_{xc}^{\uparrow\downarrow}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{\uparrow\downarrow}[\rho(\vec{r})]d\vec{r} \tag{1.39}$$

$$\rho(\vec{r}) = \rho^{\uparrow}(\vec{r}) + \rho^{\downarrow}(\vec{r}) \tag{1.40}$$

$$V_{xc}[\rho^{\uparrow}(\vec{r}), \rho^{\downarrow}(\vec{r})] = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho^{\uparrow}(\vec{r}), \rho^{\downarrow}(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \tag{1.41}$$

Il existe différentes expressions du potentiel d'échange et corrélation d'un gaz d'électrons homogène, qui peuvent être utilisée en LDA et LSDA. Les plus fréquentes sont les paramétrisations de Hedin et Lundqvist [12], Von Barth et Hedin [13], Janak [14], Ceperly et Alder [15] ainsi que les paramétrisations de Perdew et Zunger [16], Vosko, Wilk et Nusair [17].

La LDA (LSDA) est une approximation, pratique dans les calculs numériques. Elle donne de bons résultats pour les systèmes dont la densité varie lentement. Cependant, cette approximation surestime les énergies de liaison des molécules, donc raccourcit les distances de liaison. Comme elle sous-estime les barrières de potentiel (gap) dans les semi-conducteurs et les isolants. Par exemple, elle prédit une structure

cubique à faces centrées plus stable pour le fer, alors que c'est la structure cubique centrée qui est la plus stable à température ambiante [18, 19].

Des travaux visant à améliorer l'approximation de la densité locale ont été entrepris et ont donné naissance à une nouvelle génération de fonctionnelles d'échange et de corrélation.

1.4.4.1 Approximation L(S)DA+U

Dans la méthode L(S)DA+U [20], un potentiel à dépendance orbital U agissant uniquement sur les états localisés d ou f, est introduit en plus du potentiel LDA. 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 entièrement remplis. La LDA+U constitue un cadre idéal pour étudier certains systèmes fortement corrélés, nous citerons par exemple les composés NiO et MnO.

1.4.4.2 Approximation L(S)DA^{++}

Lichtenstein et Katsnelson [21] ont élaboré une formulation générale LDA^{++}, qui prend en compte les fluctuations dynamiques électroniques dans le cas fortement corrélé. Une généralisation au cas de spin polarisé est publiée dans la référence [22], où quelques résultats sur le spectre des quasi-particules de fer ferromagnétique sont rapportés.

Au-delà de la fonctionnelle L(S)DA, les fonctionnelles de type GGA (Generalized Gradient Approximation), permettent de s'approcher progressivement de la prise en compte du gaz d'électrons sous sa forme réelle, c'est-à-dire, non uniforme et non locale.

1.4.5 Approximation du gradient généralisé (GGA)

La densité électronique d'un système est non seulement pas uniforme, mais elle peut varier rapidement dans l'espace. La manière la plus logique d'améliorer la LDA, est d'exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient.

Une première idée, consiste à tenir compte du terme en gradient dans le développement de la fonctionnelle d'échange et de corrélation proposée par Kohn et Sham. Cette approximation est connue sous le nom de l'expansion du gradient (GEA) (Generalized Expansion Approximation) :

$$E_{xc}^{GEA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{GEA}[\rho(\vec{r})]d\vec{r} + \int B_{xc}(\rho(\vec{r}))\chi^2 d\vec{r} \tag{1.42}$$

où $\chi = |\nabla\rho(\vec{r})|/\rho^{4/3}(\vec{r})$: variable sans dimension appelée gradient de la densité réduit.

La GEA donne de bons résultats pour les systèmes dont la densité électronique ne varie que lentement. Mais pour les systèmes dont la densité électronique varie fortement, cette approximation s'avère moins bonne que la LDA.

La GGA consiste à écrire la fonctionnelle d'échange et de corrélation sous la même forme que la LDA, mais avec une densité d'énergie d'échange et de corrélation qui est fonction de la densité électronique et du module de son gradient :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)d\vec{r} \tag{1.43}$$

La GGA permet de corriger les insuffisances de la LDA et peut s'avérer plus efficace dans de nombreux cas. En effet, elle donne de meilleurs résultats pour les énergies d'activations des réactions chimiques [23, 24, 25]. Elle est de plus, mieux appropriée que la LDA pour décrire les énergies de liaisons des molécules [26, 27] et des solides [28, 29, 30].

De nombreuses paramétrisations ont été proposées tant pour l'échange que pour la corrélation telles que : Langreth et Perdew [31], Langreth et Mehl [32], Huand et Langret [33], Perdew [34], Perdew et Wang [35], Becke [36], Perdew, Wang et Becke [37] et Perdew, Burk et Ernzerhof [38] (PBE). Avec l'approximation de la GGA-PBE, on obtient des résultats de calculs correctes pour les matériaux de transition et une meilleure description de leurs propriétés magnétiques [39, 40, 41].

1.4.5.1 Fonctionnelles Meta-GGA (M-GGA)

Les méthodes GGA permettent d'obtenir une amélioration des résultats par rapport à une approche locale. Cependant, l'approche GGA n'est pas toujours suffisante pour une description correcte de diverses propriétés chimiques des composés. C'est pourquoi, à partir de l'année 1990, de nouveaux types de fonctionnelles ont été développées de manière à aller au-delà des résultats fournis par des méthodes GGA. Les fonctionnelles dites M-GGA [42, 43, 44] font ainsi intervenir dans les équations le laplacien (dérivée seconde) de la densité. Celles-ci permettent un gain de précision dans la détermination des propriétés moléculaires.

1.4.5.2 Fonctionnelles Hybrides-GGA (H-GGA)

Celles-ci combinent l'énergie d'échange exacte de Hartree-Fock aux fonctionnelles GGA. Ce qui améliore la correction de l'auto-interaction des électrons. Les fonctionnelles hybrides sont composées d'une somme de termes d'échange et de corrélation et contiennent des paramètres empiriques déterminés à partir de données expérimentales. La fonctionnelle hybride la plus utilisée ces dernières années, est connue sous le nom de B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr) [45, 46, 47]. Elle donne de bons résultats aussi bien sur les énergies d'ionisation et de liaisons que sur les affinités électroniques.

1.4.5.3 Fonctionnelles Hybrides Meta-GGA (HM-GGA)

Les fonctionnelles HM-GGA présentent une nouvelle classe de fonctionnelles et font actuellement l'objet de nombreux développements. Le concept est similaire à l'approche des fonctionnelles hybrides, la différence est que l'on part de fonctionnelle M-GGA à la place de GGA. Ces fonctionnelles font donc intervenir l'échange Hartree-Fock, la densité électronique et son gradient ainsi que la densité électronique de l'énergie cinétique (laplacien de la densité) [48]. C'est le cas, par exemple, de la fonctionnelle B1B95 (Becke88, 1-parameter, Becke95).

1.4.5.4 Approximation SIC

Dans la LDA, il y a aussi une interaction non-physique de l'électron avec lui même, contenu dans le potentiel effectif à un électron. Cette erreur croit d'autant plus vite que les orbitales deviennent localisées. Cette self-interaction est explicitement soustraite de l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc}^{LDA}, d'où le formalisme SIC-LSD (self-interaction corrected spin density approximation) [49].

1.4.6 Echelle de Jacob

Les méthodes GGA permettent d'obtenir une amélioration des résultats par rapport à une approche locale. Cependant, comme décrit plus haut, l'approche GGA n'est pas toujours suffisante pour une description correcte de diverses propriétés chimiques des composés. C'est pourquoi, de nouveaux types de fonctionnelles ont été développées de manière à aller au-delà des résultats fournis par les méthodes GGA. Les fonctionnelles M-GGA font intervenir dans les équations le laplacien de la densité. Un degré de précision supplémentaire est atteint en combinant l'échange et la corrélation obtenu par des méthodes GGA avec un certain pourcentage d'échange décrit par la théorie Hartree-Fock [5]. Les fonctionnelles construites sur ce principe sont dites fonctionnelles hybrides, on parle alors de fonctionnelles H-GGA. La détermination du pourcentage d'échange Hartree-Fock à inclure dans la fonctionnelle est essentiellement déterminée de manière empirique. L'utilisation de ce type de fonctionnelle permet une amélioration significative des résultats et est devenue depuis plusieurs années le choix le plus populaire dans le domaine de la chimie quantique. Les fonctionnelles HM-GGA représentent une nouvelle classe de fonctionnelles et font actuellement l'objet de nombreux développements. Le concept est similaire à l'approche des fonctionnelles hybrides, la différence est que l'on part de fonctionnelle M-GGA à la place de GGA. Ces fonctionnelles font donc intervenir l'échange Hartree-Fock, la densité électronique et son gradient ainsi que la densité électronique de l'énergie cinétique.

Le progrès croissant dans le domaine des fonctionnelles de la densité depuis les années 80 est illustré par la métaphore de l'échelle de Jacob, due à J. Perdew [50]. L'échelle de Jacob, telle que vue par Perdew, contient 5 échelons présentant les 5 générations de fonctionnelles (table 1.1). Les utilisateurs prennent ici la place des anges, montant ou descendant les barreaux selon leurs besoins, qui résultent d'un compromis entre exactitude et ressources informatiques disponibles.

Paradis	Exactitude
$5^{ème}$ échelon	Totalement non local
$4^{ème}$ échelon	Hybrid Meta-GGA
	Hybrid-GGA
$3^{ème}$ échelon	Meta-GGA
$2^{ème}$ échelon	GGA
1^{er} échelon	LDA
Terre	Hartree-Fock

TABLE 1.1 – *Echelle de Jacob.*

Chapitre 2

Méthode LMTO-ASA

2.1 Introduction

Le problème de calcul de la structure de bandes d'un cristal est très complexe pour pouvoir être résolu d'une façon exacte, à cause du grand nombre de particules en interaction dans le cristal. Néanmoins, les propriétés de l'état fondamental de la plupart des matériaux peuvent être calculées dans le cadre de certaines approximations, qui reformulent un problème quantique à N particules en interaction en un problème d'une seule particule (ou, à la rigueur, deux particules si nous considérons l'état du spin). La méthode LMTO-ASA (Linear *Muffin-Tin* Orbitals, Atomic Sphere Approximation) est l'une des solutions à ce problème. Nous exposerons, dans ce qui suit, les points essentiels de cette méthode.

2.2 Méthode LMTO-ASA

D'un point de vue théorique, plusieurs méthodes de calculs ont été développées parallèlement aux expériences, pour interpréter les spectres optiques mesurés. Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé la méthode LMTO, qui est une méthode auto-cohérente, entre autre, bien adaptée au calcul de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$. La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$, donnant la dispersion, est reliée à $\varepsilon_2(\omega)$, responsable de l'absorption, par les relations de dispersion de Kramers-Kronig. C'est une méthode également bien adaptée aux calculs des probabilités de transitions entre les différentes bandes d'énergie du cristal. Elle permet aussi, la détermination avec précision, des symétries de bandes impliquées dans une transition.

2.2.1 Approximation muffin-tin

Dans l'approximation *muffin-tin* (MT), le cristal est représenté, comme dans les autres méthodes cellulaires, par des sphères de rayon S et de volume Ω centrées sur chaque site atomique et séparées par un espace interstitiel. Le potentiel et la densité de charge sont supposés à symétrie sphérique à l'intérieur de chaque sphère et constant à l'extérieur :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(\vec{r}), & r < S \\ V_I, & r > S \end{cases} \tag{2.1}$$

de même pour la densité $\rho(\vec{r})$:

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \rho(\vec{r}), & r < S \\ \rho_I, & r > S \end{cases} \tag{2.2}$$

Dans le cas où le réseau est composé de plusieurs atomes différents, les cellules MT seront repérées par l'indice λ. Le potentiel est donné à l'intérieur d'une cellule de rayon S_λ par la relation suivante :

$$V_\lambda(\vec{r}) = -2\frac{Z_\lambda}{r} + 2\int_{\Omega_\lambda} \frac{\rho_\lambda(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d\vec{r'} + V^{xc}(\rho, \vec{r}) - 2\sum_{\lambda' \neq \lambda} \frac{Z_{\lambda'}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\lambda'}|} - 2\sum_{\lambda' \neq \lambda} \int_{\Omega_{\lambda' \neq \lambda}} \frac{\rho_{\lambda'}(\vec{r'} - \vec{R}_{\lambda'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d\vec{r'} \tag{2.3}$$

Les trois premiers termes représentent le potentiel d'interaction pour une sphère isolée. Les deux derniers termes tiennent compte de l'interaction avec les autres atomes du réseau. Comme le potentiel est sphérique dans toutes les cellules, alors le potentiel créé par une sphère quelconque $S_{\lambda'}$ du réseau au niveau de la sphère S_λ est le même que celui d'une charge ponctuelle (Théorème de Gauss). En d'autres termes, l'électron de l'atome S_λ voit l'ensemble des autres sphères comme des charges ponctuelles placées sur les noeuds du réseau. Cela implique une simplification dans la relation (2.3) qui s'écrira comme :

$$V_\lambda(\vec{r}) = -2\frac{Z_\lambda}{r} + 2\int_{\Omega_\lambda} \frac{\rho_\lambda(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d\vec{r'} + V^{xc}(\rho, \vec{r}) - 2\sum_{\lambda' \neq \lambda} \frac{Q_{\lambda'}}{|\vec{r} - \vec{R}_\lambda|} \tag{2.4}$$

où $Q_{\lambda'}$ est l'écart à la neutralité défini comme la différence entre la charge du noyau et celle des électrons présents dans l'atome considéré. Le terme :

$$-2\sum_{\lambda' \neq \lambda} \frac{Q_{\lambda'}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\lambda'}|} \tag{2.5}$$

est le potentiel de Madlung [51] et $\vec{R}_{\lambda'}$ est le vecteur position du site λ'.

2.2.2 Approximation de la sphère atomique

Dans la méthode LMTO, le potentiel dans l'espace interstitiel (entre les sphères) est remonté de manière à ce que l'énergie cinétique à l'extérieur des sphères est nulle. Ainsi l'énergie de l'électron n'est pas modifiée à la sortie de la cellule, donc l'espace interstitiel se présente pour lui comme un prolongement de la cellule [52]. L'approximation de la

sphère atomique (ASA), va dans le même sens, car elle consiste à réduire à zéro le volume interstitiel, en prenant le rayon MT égal au rayon de Wigner-Seitz. Les erreurs de calcul induites par cette approximation sont dûes au mauvais recouvrement des sphères. Dans le cas des bandes d où les électrons sont très localisés, l'approximation ASA est largement justifiée.

2.2.3 Formalisme de la méthode LMTO

Nous présentons dans ce paragraphe, la méthode LMTO, d'une manière très simplifiée, en faisant apparaître les différences qui la distinguent des autres méthodes cellulaires. Pour simplifier la présentation de la méthode, nous supposons que toutes les sphères MT sont identiques. Nous construisons donc une base de fonctions de Bloch à partir d'orbitales atomiques identiques, centrées sur chaque site, repéré par le vecteur position $\vec{R}_n$:

$$\chi_{lm}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_n e^{i\vec{k}\vec{R}_n} \chi_{lm}(\vec{r} - \vec{R}_n) \tag{2.6}$$

où $\chi_{lm}(\vec{r})$ est l'orbitale MT centrée sur un site donné qui sera construite selon le cheminement suivant :

Soit $\phi_{l\nu}(r)$ une solution exacte, pour une énergie $E_{l\nu}$ fixée arbitrairement, et $\dot{\phi}_{l\nu}(r)$ sa dérivé par rapport à l'énergie. A l'intérieur de la sphère MT, nous construisons une solution radiale $\phi_l(D_l, r)$ approchée de l'équation de Shrödinger par la relation suivante :

$$\phi_l(D_l, r) = \phi_{l\nu}(r) + \omega(D_l)\dot{\phi}_{l\nu}(r) \tag{2.7}$$

où D_l est la dérivée logarithmique de $\phi_l(D_l, r)$ au rayon MT, $r = S$:

$$D_l = \frac{r d\phi_l(D_l, r)}{\phi_l(D_l, r)}|_{r=S} \tag{2.8}$$

et

$$\omega(D_l) = -\frac{\phi_{l\nu}(S)}{\dot{\phi}_{l\nu}(S)} \frac{D_l - D_{l\nu}}{D_l - \dot{D}_{l\nu}} \tag{2.9}$$

D_l et $D_{l\nu}$ sont, respectivement, les dérivées logarithmiques par rapport à l'énergie de $\phi_{l\nu}$ et de $\dot{\phi}_{l\nu}$ qui vérifient la relation d'orthogonalité $\langle \phi_{l\nu} | \dot{\phi}_{l\nu} \rangle = 0$. A l'intérieur de la sphère MT, la fonction $\chi_{lm}(\vec{r})$ utilisée pour la construction de la base de Bloch est égale à :

$$\chi_{lm}(\vec{r}) = \phi_l(D_l, r) i^l Y_{lm}(\hat{r}) \tag{2.10}$$

Alors qu'à l'extérieur, elle est proportionnelle à la solution régulière de l'équation de Laplace dans l'espace interstitiel :

$$\left(\frac{S}{r}\right)^{l+1} i^l Y_{lm}(\widehat{r}) \tag{2.11}$$

Elle doit aussi satisfaire la condition $D_l = -l - 1$, pour qu'elle soit différentiable à la limite de la sphère ($r = S$), soit :

$$\chi_{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} \phi_l(-l-1, r) i^l Y_{lm}(\widehat{r}), & r < S \\ \phi_l(-l-1, S)(\frac{S}{r})^{l+1} i^l Y_{lm}(\widehat{r}), & r > S \end{cases} \tag{2.12}$$

Finalement, les fonctions de base de Bloch (2.6) s'écrivent comme suit :

$$\chi^{\vec{k}}_{lm}(\vec{r}) = \phi_l(-l-1, r) i^l Y_{lm}(\widehat{r}) - \sum_{l'm'} \frac{\phi_l(-l-1, S)}{\phi_{l'}(l', S)} \frac{\phi_{l'}(l', r)}{2(2l'+1)} i^{l'} Y_{l'm'}(\widehat{r}) S^{\vec{k}}_{l'm';lm} \tag{2.13}$$

où les coefficients $S^{\vec{k}}_{l'm';lm}$ sont les facteurs de structure, qui sont indépendants de l'énergie ; ils ne dépendent que de la structure cristalline [52].

2.2.4 Paramètres de potentiel

Dans la méthode LMTO, toutes les fonctions sont exprimées à l'aide de la dérivée logrithmique D_l, qui est une fonction décroissante, présentant une suite d'asymptotes aux énergies où apparaît un noeud supplémentaire en $r = S$. Entre deux asymptotes et au voisinage d'une énergie $E_{l\nu}$, on fait le développement suivant :

$$\frac{1}{D_l(E) - D_{l\nu}} = -\frac{\alpha_l}{E - E_{l\nu}} + a_l + b_l(E - E_{l\nu}) + ... \tag{2.14}$$

où

$$\alpha_l = S\phi_l^2(E_{l\nu}, S) \tag{2.15}$$

$$a_l = -S\phi_l^2(E_{l\nu}, S)\dot{\phi}_l(E_{l\nu}, S) \tag{2.16}$$

$$b_l = \alpha_l \langle \dot{\phi}^2_{l\nu} \rangle = \alpha_l \left[\int_0^S r^2 \phi^2_{l\nu}(r) dr \right]^{-\frac{1}{2}} \tag{2.17}$$

Ce développement qui ne dépend que de ces quatre paramètres, n'est calculé qu'une seule fois, par la résolution de l'équation de Shrödinger en une énergie $E_{l\nu}$ choisie généralement au centre de gravité des bandes occupées.

Les paramètres a_l, α_l, b_l et $\langle\dot{\phi}^2_{l\nu}\rangle$ appelés paramètres de potentiel, ont chacun une signification et un rôle bien précis :

- α_l permet le calcul du centre de gravité C_l des bandes canoniques (bandes non hybridées obtenues pour $l = l'$ et $m = m'$ dans les facteurs de structure).
- a_l contrôle la largeur de la bande canonique.
- b_l conditionne le passage des bandes canoniques vers les bandes hybridées.
- $\langle\dot{\phi}^2_{l\nu}\rangle$ donne l'intervalle d'énergie où l'estimation variationnelle est valable [52].

2.2.5 Calcul de la structure de bandes

Les fonctions d'ondes variationnelles du cristal, sont exprimées comme une combinaison linéaire des fonctions de base :

$$\psi^{\vec{k}}_j(\vec{r}) = \sum_{l,m} C^{\vec{k},j}_{lm}\chi^{\vec{k}}_{lm}(\vec{r}) \tag{2.18}$$

L'énergie correspondante, est ensuite calculée, à partir du principe variationnel :

$$E^{\vec{k}}_j = \frac{\langle\psi^{\vec{k}}_j|H|\psi^{\vec{k}}_j\rangle}{\langle\psi^{\vec{k}}_j|\psi^{\vec{k}}_j\rangle} \tag{2.19}$$

qui conduit à l'équation séculaire :

$$Det|\langle\psi^{\vec{k}}_j|H|\psi^{\vec{k}}_j\rangle - E^{\vec{k}}_j\langle\psi^{\vec{k}}_j|\psi^{\vec{k}}_j\rangle| = 0 \tag{2.20}$$

Les fonctions $\chi^{\vec{k}}_{lm}(\vec{r})$ sont écrites de manière à faire apparaître l'utilisation directe des paramètres de potentiel, dans le calcul numérique des éléments de matrice de l'hamiltonien. L'équation (2.20) ramène donc le problème de calcul des structures de bandes, à la résolution des équations aux valeurs propres, dans un cadre standard. Les densités d'états partielles par unité d'énergie et pour un volume Ω de la sphère MT sont données par :

$$n_l = \frac{\Omega}{8\pi^3}\sum_j \int_{E_j=E} \frac{|C^{\vec{k},j}_{lm}|^2}{|\nabla_{\vec{k}}E^{\vec{k}}_j|}dS_k \tag{2.21}$$

Les $|C^{\vec{k},j}_{lm}|^2$ sont les composantes des fonctions radiales normées dans la sphère MT [52].

2.2.6 Correction à l'approximation ASA

Dans l'approximation ASA, tous les paramètres de potentiel sont évalués au rayon MT noté par S ; ce qui entraîne des erreurs dûes au mauvais recouvrement des cellules atomiques. Pour y remédier, nous supposons que dans l'espace où les cellules différent

des sphères atomiques, les électrons ont un comportement de particules libres. Sans l'approximation ASA, la fonction d'onde du cristal s'écrit comme :

$$\psi_j^{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_L^{\vec{k},j} A_L^{\vec{k},j} \left[[\chi_L^{\vec{k}}(\vec{r}) - \widetilde{\chi}_{L_{sph}}^{\vec{k}}(\vec{r})]\theta(S-r) + \widetilde{\chi}_{L_{cell}}^{\vec{k}}(\vec{r}) \right] \tag{2.22}$$

où $\theta(S-r)$ est la fonction saut de Heaviside.

Les énergies variationnelles seront obtenues à partir de la formule corrigée suivante, pour alléger l'écriture, nous prenons $L \equiv lm$,

$$\begin{aligned} \langle \chi_{L'}^{\vec{k}} | H - E_{l\nu} | \chi_L^{\vec{k}} \rangle_{cell} = \langle \chi_{L'}^{\vec{k}} | H - E_{l\nu} | \chi_L^{\vec{k}} \rangle_{sph} - \\ (V_I - E_{l\nu}) \left[\langle \widetilde{\chi}_{L'}^{\vec{k}} | \widetilde{\chi}_L^{\vec{k}} \rangle_{sph} - \langle \widetilde{\chi}_{L'}^{\vec{k}} | \widetilde{\chi}_L^{\vec{k}} \rangle_{cell} \right] \end{aligned} \tag{2.23}$$

avec

$$\langle \chi_{L'}^{\vec{k}} | \chi_L^{\vec{k}} \rangle_{cell} = \langle \chi_{L'}^{\vec{k}} | \chi_L^{\vec{k}} \rangle_{sph} - \langle \widetilde{\chi}_{L'}^{\vec{k}} | \widetilde{\chi}_L^{\vec{k}} \rangle_{sph} + \langle \widetilde{\chi}_{L'}^{\vec{k}} | \widetilde{\chi}_L^{\vec{k}} \rangle_{cell} \tag{2.24}$$

où $|\widetilde{\chi}_L^{\vec{k}}\rangle_{sph}$ et $|\widetilde{\chi}_L^{\vec{k}}\rangle_{cell}$ sont les fonctions de Bloch définies, respectivement, dans la sphère et dans la cellule pour les électrons libres, alors que $|\chi_L^{\vec{k}}\rangle_{cell}$ est la fonction de Bloch réelle défini dans la cellule. Le problème est donc résolu par une simple superposition de fonctions d'onde calculées séparément [52].

2.2.7 Convergence et stabilité

La cohérence est obtenue par un processus itératif qui consiste à construire le potentiel d'entrée $V_{n+1}(r)$ à la $(n+1)^{ème}$ itération à partir de la densité de sortie ρ_n^{out} de la $(n)^{ème}$ itération. Théoriquement, la convergence est obtenue lorsque le potentiel $V_{n+1}(r)$ conduit à une densité $\rho_{n+1}^{out} = \rho_{n+1}^{in}$, où :

$$\rho_{n+1}^{in}(r) = \alpha_n \rho_n^{in}(r) + (1-\alpha_n)\rho_n^{out}(r) \tag{2.25}$$

Le facteur de mélange α_n varie entre 0 et 1 selon le problème traité et la précision souhaitée. Mais pratiquement la convergence est contrôlée par le moment d'ordre 1 de la densité d'états définie par :

$$A_1^n = \sum_{\lambda,l,\nu} | \int_{\beta_{\lambda,l}^{n,\sigma}}^{E_F} (E - E_{\lambda l\nu}^{n,\sigma}) N_{\lambda l}^{n,\sigma}(E) dE | \tag{2.26}$$

La convergence est atteinte lorsque $A_1^n \leq \varepsilon$, où ε est pris aussi petit que possible (il est généralement de l'ordre de 10^{-4}). La somme se fait sur tous les états occupés en intégrant du bas de bande $\beta_{\lambda,l}^{n,\sigma}$ jusqu'au niveau de Fermi E_F ; les quantités $E_{\lambda l\nu}^{n,\sigma}$ sont les centres de bandes [52].

2.2.8 Erreur dans l'énergie en LMTO-ASA

Dans la méthode LMTO, les erreurs peuvent provenir de deux sources différentes :

1. La paramétrisation de l'énergie variationnelle $E_l(D_l)$ utilisant le développement en série de Laurent (équation (2.14)) est correcte jusqu'au troisième ordre en $(E_l(D_l) - E_{l\nu})$ dans un intervalle centré en $E_{l\nu}$:

$$E_{l\nu} - \frac{1}{2}\langle\dot{\phi}^2_{l\nu}\rangle^{-\frac{1}{2}} \leqslant E_l(D_l) \leqslant E_{l\nu} + \frac{1}{2}\langle\dot{\phi}^2_{l\nu}\rangle^{-\frac{1}{2}} \tag{2.27}$$

   Cette paramétrisation peut être une source d'erreur pour un mauvais choix de $E_{l\nu}$. On choisit généralement de faire un développement autour des centres de gravité des bandes de conduction. La fenêtre d'énergie peut être déplacée vers les zones qu'on veut étudier avec un peu plus de détails. Il demeure néanmoins que cette paramétrisation donne des résultats moins précis aux limites des bandes.

2. La deuxième source d'erreur provient du fait qu'on a négligé l'énergie cinétique des électrons dans la zone interstitielle. Cette approximation reste valable uniquement si la longueur d'onde des électrons est très grande devant la largeur de l'espace interstitiel, ceci n'est justifié que si l'énergie des électrons n'excède pas le Rydberg (l'électron ignore cet espace). En rajoutant un terme de perturbation constante à l'hamiltonien, Andersen [53] a estimé l'erreur à :

$$\Delta E_l \simeq (E_l - V_I)^2 \left[-\phi_{l\nu}(E)\dot{\phi}^2_{l\nu}(E)\right] \left(\frac{\Omega_I}{4\pi}\right)^2 \tag{2.28}$$

   Cette erreur est non seulement faible pour $E_l = V_I$, mais également pour les bandes étroites, qui ont une probabilité très faible d'avoir leur centre dans l'espace interstitiel.

2.2.9 Cas de plusieurs types d'atomes par maille

Dans le traitement d'un cristal avec un seul type d'atome, la résolution de l'équation de Shrödinger est faite pour un seul site, car toutes les cellules sont considérées équivalentes. La solution est ensuite translatée dans tout le réseau pour construire les fonctions de Bloch. L'introduction d'une surface brise la symétrie du cristal et les atomes ne sont pas tous équivalents. De plus, les atomes de surface pourront par reconstruction ou relaxation, changer de rayons. L'introduction de la surface fait classer l'ensemble des atomes en différents groupes ou types d'atomes équivalents repérés par l'indice λ. Dans la méthode LMTO-ASA, les différents rayons sont ajustés de façon à ce que le nombre d'atomes de type λ (h_λ) occupent le même volume que celui de la cellule primitive :

$$V_T = \frac{4\pi}{3} \sum_{\lambda} h_\lambda R_\lambda^3 \tag{2.29}$$

Nous définissons ensuite un rayon moyen pour chaque type :

$$\overline{R} = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{V_T}{N_T} \right)^{\frac{1}{3}} \tag{2.30}$$

où N_T est le nombre total d'atomes dans la cellule. Les fonctions de base de Bloch sont définies, dans ce cas, par deux indices supplémentaires qui tiennent compte du type et de la position de la sphère dans le groupe des sphères qui lui sont équivalentes :

$$\chi^{\vec{k}}_{\lambda\tau L}(\vec{r}) = \sum_n e^{i\vec{k}.\vec{R}_n} \chi_{\lambda L}(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{R}_{\lambda\tau}) \tag{2.31}$$

où $\vec{R}_{\lambda\tau}$ est le vecteur position de l'atome τ de type λ. Après avoir effectué les changements dans les facteurs de structure, la relation qui calcule la structure de bandes devient :

$$\sum_{\lambda\tau L} \left[\langle \chi^{\vec{k}}_{\lambda\tau L'} | H | \chi^{\vec{k}}_{\lambda\tau L} \rangle - E^{\vec{k}}_j \langle \chi^{\vec{k}}_{\lambda\tau L'} | \chi^{\vec{k}}_{\lambda\tau L} \rangle \right] A^{\vec{k},J}_{\lambda\tau L} = 0 \tag{2.32}$$

où les coefficients $A^{\vec{k},J}_{\lambda\tau L}$ sont les composantes des fonctions d'onde du cristal $\psi^{\vec{k}}_i(\vec{r})$ dans la base des fonctions de Bloch.

Bien que la méthode LMTO repose sur un certain nombre d'approximations en raison du nombre élevé de particules en interaction dans le solide, elle permet dans des limites acceptables, de résoudre proprement le problème de calcul de structures de bande. Comme nous venons de le voir, le formalisme LMTO permet de passer de la solution à un atome vers le cas à plusieurs atomes par une simple substitution des indices. En plus de sa transparence et sa rapidité, elle est bien adaptée pour l'étude des propriétés optiques des métaux simples et composés [52].

2.3 Méthode LMTO-ASA et l'absorption optique

Les propriétés optiques d'un matériau sont souvent décrites par le tenseur complexe de la fonction diélectrique qui se transforme dans le cas des systèmes cubiques en une fonction complexe de Lindhard :

$$\varepsilon(\omega, \vec{q}) = 1 - \lim_{\alpha \to\ 0} \frac{4\pi e^2}{q^2 \Omega} \sum_{k,n,n'} \left| (n, \vec{k} |\ n', \vec{k} + \vec{q}) \right|^2 \frac{f_0(E_{n',\vec{k}+\vec{q}}) - f_0(E_{n,\vec{k}})}{E_{n',\vec{k}+\vec{q}} - E_{n,\vec{k}} - \hbar\omega + i\hbar\alpha} \tag{2.33}$$

où Ω est le volume du cristal, et $(n, \vec{k} |\ n', \vec{k} + \vec{q}) = \langle n, \vec{k} |\ H |\ n', \vec{k} + \vec{q} \rangle$ est l'élément de matrice de transition d'un état occupé $|\ n, \vec{k}\rangle$ vers un état inoccupé $|\ n', \vec{k} + \vec{q}\rangle$, d'énergie

respectives $E_{n,\vec{k}}$ et $E_{n',\vec{k}+\vec{q}}$. H désigne l'opérateur de transition dipolaire électrique. Le vecteur d'onde $\vec{q}$ est celui du photon incident. La fonction $f_0(E_{n,\vec{k}})$ désigne la fonction de distribution de Fermi $f_0(E) = (e^{B(E-\mu)} + 1)^{-1}$ avec $B = (k_B T)^{-1}$ où k_B est la constante de Boltzman, T est la température et μ est le potentiel chimique. Le temps de relaxation τ est relié à α par $\tau = \alpha^{-1}$. L'ordre de grandeur du vecteur d'onde $\vec{k}$ de l'électron, est de 10^8 cm^{-1}, alors que $\vec{q}$ est de l'ordre de 10^4 cm^{-1} dans le visible, prés de l'ultraviolet et prés de l'infrarouge, nous pouvons donc négliger $\vec{q}$ devant $\vec{k}$.

Dans la limite où le temps de relaxation τ est infini et où $\vec{q}$ tend vers zéro, la fonction diélectrique définie par l'expression (2.33) devient $\varepsilon(\omega)$, qui s'écrit sous une forme complexe :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \tag{2.34}$$

Chacune des composantes $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ contient les contributions intra-bandes ($n = n'$) et les contributions inter-bandes ($n \neq n'$) :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \varepsilon_1^f(\omega) + \varepsilon_1^b(\omega) \tag{2.35}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_2^f(\omega) + \varepsilon_2^b(\omega) \tag{2.36}$$

Les indices f et b désignent, respectivement, les contributions des électrons libres et les contributions des transitions bande à bande. Les composants $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ obéissent aux transformations de Kramer-Kronig qui permettent d'obtenir une à partir de l'autre :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\omega')\omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \tag{2.37}$$

où P est la partie principale.

2.3.1 Contribution intra-bandes $\varepsilon_2^f(\omega)$

La contribution intra-bandes est calculée par la relation suivante [54] :

$$\varepsilon_2^f(\omega) = \frac{4\pi N_c e^2}{m_c^*} \frac{\tau}{\omega(1 + \omega^2\tau^2)} \tag{2.38}$$

où N_c représente le nombre d'électrons de conduction par unité de volume et m_c^* est la masse optique effective qui peut être déterminée à partir de la relation [55, 56, 57] :

$$\frac{1}{m_c^*} = \frac{1}{3N_c} \sum_{n,\vec{k}} \nabla^2 E_{n,\vec{k}} \tag{2.39}$$

La sommation est faite sur tous les états occupés. Le temps de relaxation τ, pour

les états de conduction, est généralement déterminé par des mesures expérimentales. L'expression (2.38) peut également s'écrire comme suit :

$$\varepsilon_2^f(\omega) = \frac{4\pi\sigma_0}{\omega(\omega^2\tau^2+1)} \tag{2.40}$$

avec

$$\sigma_0 = \frac{N_c e^2 \tau}{m_c^*} \tag{2.41}$$

qui représente la conductivité pour une fréquence nulle. L'équation (2.40) montre que la contribution des électrons libres n'est importante que pour des valeurs de ω tendant vers zéro ($\propto \omega^{-3}$) [54], terme qui sera négligé dans ce travail.

2.3.2 Contribution inter-bandes $\varepsilon_2^b(\omega)$

La constante d'absorption est proportionnelle à la probabilité de transition $\pi_{i,f}$ d'un état occupé $\mid i\rangle$ d'énergie E_i vers un état vide $\mid f\rangle$ d'énergie E_f. L'énergie des photons étant très faible devant celle des électrons, l'interaction électron-photon peut être traitée comme une perturbation qui ne modifie pas les états du système mais seulement leurs population. Le traitement perturbatif de l'interaction de l'électron avec le champ électrique de l'onde électromagnétique conduit à :

$$\pi_{i,f} = \frac{1}{\hbar^2}|\langle f|H|i\rangle|^2 \frac{\sin^2[\omega_{fi}-\omega]t/2}{[\omega_{fi}-\omega]^2} \tag{2.42}$$

où H représente l'hamiltonien d'interaction dipolaire électrique et $\hbar\omega_{fi} = E_f - E_i$.

Si l'on considère l'ensemble des états finaux d'énergie proche de E_f, et en utilisant les propriétés de la fonction δ de Dirac, la probabilité devient :

$$\pi_{i,f} = \frac{2\pi t}{\hbar}|\langle f|H|i\rangle|^2 \rho(E)\delta(E_{fi}-E) \tag{2.43}$$

où $\rho(E)$ désigne la densité des états qui est pratiquement constante dans un intervalle donné. $E = \hbar\omega$ est l'énergie du photon et $E_{fi} = E_f - E_i$ désigne la différence d'énergie entre l'état final et l'état initial.

Pour éviter la contradiction entre le fait que la perturbation est sinusoïdale alors que la probabilité de transition est linéaire en t, on définit une probabilité par unité de temps W (Règle d'or de Fermi) :

$$W_{if} = \sum_k \frac{2\pi}{\hbar}|\langle f|H|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \tag{2.44}$$

Dans ce travail, seules les transitions dites verticales sont prises en compte. Comme les transitions se font entre des états d'énergie bien définies, nous remplaçons l'intégrale à trois dimensions par une expression faisant apparaître des éléments différentiels de surfaces d'énergie constante :

$$d^3k \rightarrow dS_k dk$$

où dS_k représente un élément de surface d'énergie constante, définie dans la zone de Brillouin par les vecteurs $\vec{k}$:

$$S = \left\{ \vec{k} : E_{j'}(\vec{k}) - E_j(\vec{k}) = \omega_{jj'}(\vec{k}) = \omega \right\} \tag{2.45}$$

alors que dk est donné par :

$$dk = \frac{dE}{|\nabla_k (E_f - E_i)|} \tag{2.46}$$

Après intégration de $\int \delta(E) dE$, nous obtenons la probabilité de transition :

$$W_{if} = \frac{1}{2\pi\hbar^2} \int_{E_{fi}=\hbar\omega} \frac{|P_{if}|^2 dS_k}{|\nabla_k (E_f - E_i)|} \tag{2.47}$$

où P_{if} est l'élément de matrice de transition dipolaire électrique. En remplaçant P_{if} par son expression développée à l'aide des vecteurs propres correspondant aux états impliqués dans la transition, la fonction diélectrique qui est par définition proportionnelle à la probabilité de transition sommée sur tous les états pouvant contribuer à la transition :

$$\varepsilon_2^b(\omega) \propto \sum_{n \neq n'} W_{n,n'}(\omega) \tag{2.48}$$

s'écrit dans le cas général et pour le cas de deux composantes du spin, comme suit :

$$\varepsilon_2^b(\omega) = \frac{8}{3\pi\omega^2} \sum_{n,n'} \int_{BZ} \frac{|\vec{P}_{n,n'(\vec{k})}|^2}{|\nabla_k (E_n - E_{n'})|} dS_k \tag{2.49}$$

où n et n' présentent les indices de bandes des états occupés et inoccupés, (BZ) indique la zone de Brillouin.

$\vec{P}_{n,n'}(\vec{k}) = \langle n, \vec{k} | \vec{P} | n', \vec{k} \rangle$ est l'élément de matrice de l'opérateur dipolaire électrique. Les énergies E_n et E'_n doivent vérifier la relation :

$$E_n(\vec{k}) \leqslant E_F \leqslant E_{n'}(\vec{k}) \tag{2.50}$$

où E_F est l'énergie de Fermi (transition de part et d'autre du niveau de Fermi).

2.3.3 Intégration dans la zone de Brillouin

L'intégration numérique dans la zone de Brillouin se fait par la méthode des tétraèdres [58, 59, 60]. Cela revient à diviser la zone de Brillouin en tétraèdres de volumes égaux dont le nombre et la taille dépendent du nombre de points k. Nous calculons les énergies pour chacun des quatre sommets du tétraèdre correspondants aux vecteurs $\vec{k}_0, \vec{k}_1, \vec{k}_2$, et $\vec{k}_3$, rangées dans l'ordre croissant ($E_0 < E_1 < E_2 < E_3$). Les énergies $E_j(\vec{k})$ seront interpolées par la relation :

$$E_j(\vec{k}) = E_0 + \vec{b}^t(\vec{k} - \vec{k}_0) \tag{2.51}$$

avec

$$\vec{b}^t = \nabla_k E_j^k = \sum_{i=1}^{3}(E_i - E_0)\vec{r}_i \tag{2.52}$$

Les tétraèdres ne contribuent pas à la transition de la même manière. Ils peuvent contribuer totalement, partiellement ou pas du tout, en fonction de leurs positions dans la zone de Brillouin. Pour tenir compte de ce problème, nous introduisons un coefficient de pondération α' dont les valeurs varient entre 0 et 1. L'élément $P^t_{n,n'}$ est pris comme la moyenne des transitions calculées sur les quatre sommets du tétraèdre. L'intégrale est calculée pour chaque tétraèdre par la relation suivante :

$$\varepsilon_2^t(\omega) = \frac{1}{\pi\omega^2}\sum_n\sum_{n'}\alpha^t|P^t_{n,n'}|^2|b^t|^{-1}f^t(\omega) \tag{2.53}$$

où $\varepsilon_2^t(\omega)$ désigne la contribution du tétraèdre t à la fonction diélectrique, et $f^t(\omega) = \iint dS_k$ est l'intersection de la surface d'énergie constante avec le tétraèdre. Celle-ci est calculée par un procédé géométrique [60]. La fonction diélectrique totale est ensuite obtenue par une sommation sur tous les tétraèdres. La précision de calcul de $\varepsilon_2(\omega)$ dépend donc du nombre de points k pris dans la zone de Brillouin.

2.3.4 Singularités de la constante diélectrique

Selon l'équation (2.49), la fonction diélectrique présente un maximum dans deux cas distincts :

$$\overrightarrow{\nabla}E_n(\vec{k}) = \overrightarrow{\nabla}E_{n'}(\vec{k}) = 0 \tag{2.54}$$

$$\overrightarrow{\nabla}E_n(\vec{k}) = \overrightarrow{\nabla}E_{n'}(\vec{k}) \neq 0 \tag{2.55}$$

Le premier cas de singularité (2.54) existe uniquement aux points de haute symétrie dans la zone de Brillouin et qui correspond généralement aux transitions entre des pics de hautes densités. Par contre, le deuxième cas (2.55), peut se présenter n'importe où dans la zone de Brillouin, lorsque les bandes initiales et finales sont parallèles.

2.3.5 Approches utilisées dans le calcul de $\varepsilon_2^b(\omega)$

D'après la relation (2.46), les difficultés rencontrées dans l'évaluation de $\varepsilon_2^b(\omega)$, proviennent du calcul des éléments de matrice $\vec{P}_{n,n'}(\vec{k})$ et de l'intégration dans la zone de Brillouin. Pour calculer les éléments de la matrice de transition, nous devons connaître la structure de bandes du matériau étudié. Plusieurs méthodes ont été développées pour la détermination des bandes d'énergies avec une bonne précision mais malheureusement dans certains cas, elles restent imprécises dans le calcul des vecteurs propres nécessaires pour le calcul des $\vec{P}_{n,n'}(\vec{k})$. Afin de contourner ce problème, le calcul de $\varepsilon_2^b(\omega)$ peut se faire en faisant appel à deux approximations distinctes.

2.3.5.1 Densité d'états jointe (JDOS)

Dans cette approximation, nous posons $\vec{P}_{n,n'}(\vec{k}) = 1$, la relation (2.49) se simplifie et devient ainsi la densité d'états jointe (JDOS) :

$$JDOS = \frac{8}{3\pi\omega^2} \sum_{n,n'} \int_{BZ} \frac{1}{|\nabla_k (E_n - E_{n'})|} dS_k \tag{2.56}$$

Cette méthode n'est pas toute à fait correcte, car elle suppose que toutes les transitions qui vérifient exclusivement les conditions énergétique sont possibles et équiprobables. C'est à dire que nous ne tenons pas compte des règles de sélection relatives à la transition dipolaire électrique. Bien que cette approximation permet, dans certains cas, de reproduire les positions des pics observés expérimentalement, leurs intensités restent dénuées de tout sens physique.

2.3.5.2 Approximation de Blount

Dans cette approximation, nous utilisons le théorème de Ehrenfest [61] pour aller au delà du problème des fonctions propres :

$$\vec{P}_{n,n'}(\vec{k}) = \frac{1}{2} \nabla_k H_{n,n'}(\vec{k}) \tag{2.57}$$

Même dans le cas où nous ne tenons pas compte des règles de sélection, cette méthode a été utilisée avec succès pour le calcul de la conductivité optique $\sigma(\omega)$ du Fer [62] et de la fonction diélectrique du silicium [63]. Elle a montré un bon accord avec les résultats expérimentaux [64].

Bien que ces deux approximations (JDOS et Blount) puissent donner de bons résultats quand aux positions des structures expérimentales des spectres optiques, elles ne permettent pas de déterminer l'origine exacte des transitions correspondantes. L'utilisation des fonctions propres reste donc incontournable pour une analyse exacte et complète des propriétés optiques des matériaux.

2.3.6 Calcul des éléments matriciels de transition $\vec{P}_{n,n'}(\vec{k})$ dans la base LMTO-ASA

Parmi les méthodes *ab initio* qui existent actuellement pour le calcul des structures de bandes, la méthode LMTO-ASA est utilisée avec beaucoup de succès pour reproduire, prédire et analyser les spectres optiques mesurés. Elle présente une grande transparence physique qui permet d'indiquer non seulement les symétries des transitions, mais aussi elle donne également l'atome qui a subi l'interaction.

Dans ce paragraphe, nous présentons le calcul des éléments $\vec{P}_{n,n'}(\vec{k})$ dans la base des fonctions d'onde du cristal déterminées à l'aide de la méthode LMTO-ASA [65] :

$$|n,\vec{k}\rangle = \sum_{L,\lambda} i^i C^{n,k}_{L,\lambda} \chi_l(r_\lambda) Y_L(\widehat{r}) \tag{2.58}$$

$C^{n,k}_{L,\lambda}$ sont les constantes de normalisation, où L désigne le couple de nombre quantique orbital et magnétique ($L \equiv l,m$), $\chi_l(r_\lambda)$ est la solution radiale de l'équation de Schrödinger pour une sphère λ alors que $Y_L(\widehat{r})$ désigne l'harmonique sphérique. Notons que dans le cadre de l'approximation ASA, les fonctions propres pour un site donné s'annulent en dehors de la sphère atomique (pas de recouvrement) donc, lors du calcul de $\vec{P}_{n,n'}(\vec{k})$ la somme sur λ disparaît :

$$\langle n,k|\vec{P}|n',k\rangle = \sum_{L,L'} i^{(l'-l)} C^{*n,k}_{L,\lambda} C^{n',k}_{L',\lambda} \langle \chi_l(r_\lambda) Y_L(\widehat{r})|\vec{P}|\chi_{l'}(r_\lambda) Y_{L'}(\widehat{r})\rangle \tag{2.59}$$

Le calcul de $\langle n,k|\vec{P}|n',k\rangle$ est effectué pour chacune des trois composantes de $\vec{P}$, mais en utilisant les composantes standards ∇_0, $\nabla_{\pm 1}$ au lieu des composantes cartésiennes ∇_x, ∇_y et ∇_z. Nous pouvons déduire par application du théorème de Wigner-Eckart [52], les composantes $\nabla_{\pm 1}$ à partir de ∇_0 :

$$\nabla_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\partial}{\partial r} \pm i \frac{\partial}{\partial y}\right), \nabla_0 = \frac{\partial}{\partial z} = \cos\theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \tag{2.60}$$

soient :

$$\langle n,k|\nabla_0|n',k\rangle = \sum_{l,m} i^{(l\pm 1)} C^{*n,k}_{l,m} C^{n',k}_{l\pm 1,m} (-1)^m \frac{\begin{pmatrix} l & 1 & l\pm 1 \\ m & 0 & -m \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} l & 1 & l\pm 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}} \langle l,0|\nabla_0|l\pm 1,0\rangle \tag{2.61}$$

où :

$$\langle l,0|\nabla_0|l\pm 1,0\rangle = \langle \chi_l(r) Y_{l,0}(\widehat{r})|\nabla_0|\chi_{l\pm 1}(r) Y_{l\pm 1,0}(\widehat{r})\rangle \tag{2.62}$$

Les éléments $\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ sont appelés les symboles 3-j de Wigner [52].

Finalement les deux autres composantes $\langle n,k|P_x|n',k\rangle$ et $\langle n,k|P_y|n',k\rangle$, seront déduites simplement à partir de la relation :

$$\langle l',m'|\nabla_\mu|l,m\rangle = (-1)^m \frac{\begin{pmatrix} l' & 1 & l \\ -m' & \mu & m \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} l' & 1 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}} \langle l',0|\nabla_0|l,0\rangle \tag{2.63}$$

Notons que cette méthode de calcul de la fonction diélectrique nous offre la possibilité de faire une analyse plus détaillée des spectres optiques. En effet, le calcul des composantes $\langle n,k|P_i|n',k\rangle (i=x,y,z)$ séparément, nous permet de calculer la fonction diélectrique $\varepsilon_2^b(\omega)$ pour chaque direction de polarisation de l'onde électromagnétique responsable de la transition. Donc les structures observées seront identifiées par leurs symétries et par les atomes où ont eu lieu les transitions électriques. Comme les contributions inter-bandes ne sont pas prises en compte dans ce travail, on désigne par $\varepsilon_2(\omega)$ la fonction diélectrique inter-bandes totale et par $\varepsilon_2^i(\omega)$ la contribution à la fonction diélectrique lorsque la lumière incidente est polarisée parallèlement à l'axe $i(i=x,y,z)$. Cette dernière est donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon_2^i = \frac{4}{\pi\omega^2} \sum_{n,n'} \int_{BZ} \frac{|\vec{P}^i_{n,n'}|^2}{|\nabla_k(E_n - E_{n'})|} dS_k \tag{2.64}$$

Pour les systèmes qui contiennent plusieurs types d'atomes par cellule, comme dans le cas des alliages et des surfaces, l'élément de matrice $P_{n,n'}(\vec{k})$ peut alors s'écrire comme une somme des contributions de chaque atome :

$$P_{n,n'}(\vec{k}) = \sum_\lambda P^\lambda_{n,n'}(\vec{k}) \tag{2.65}$$

où $P^\lambda_{n,n'}(\vec{k})$ désigne la contribution de l'atome de type λ. Cette manière d'écrire $P_{n,n'}(\vec{k})$ nous permet de décomposer $\varepsilon_2(\omega)$ suivant les contributions des différentes espèces chimique :

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_2^{\lambda_1}(\omega) + \varepsilon_2^{\lambda_2}(\omega) + \varepsilon_2^{\lambda_3}(\omega) + ... + \varepsilon_2^{\lambda_1-\lambda_2-\lambda_3}(\omega) + ... \tag{2.66}$$

$\varepsilon_2^{\lambda_1-\lambda_2-\lambda_3}(\omega)$ présentent les termes croisés qui proviennent du fait que $\varepsilon_2(\omega)$ est fonction de $|P_{n,n'}(\vec{k})|^2 = |\sum_i P^i_{n,n'}(\vec{k})|^2$.

2.3.6.1 Termes correctifs

Le calcul des éléments $P_{n,n'}(\vec{k})$ se fait dans le cadre de l'approximation ASA, où les fonctions d'ondes sur un site donné s'annulent dans toutes les sphères atomiques voisines. Cette approximation donne de bons résultats dans le cas où les électrons sont localisés. Pour le traitement des métaux où les électrons se comportent comme des

particules presque libres, il faut ajouter un terme correctif appelé corrections combinées [53]. La fonction d'onde est donnée dans ce cas par la relation :

$$|n,\vec{k}\rangle = \sum_{L}^{n,\vec{k}} \theta(\vec{r}-\vec{R}_{WS})[\chi_L(\vec{r}) - \widetilde{\chi}_L(\vec{r})] + \chi_L(\vec{R}_{WS}) \sum_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} F_L(\vec{k}+\vec{G}) \qquad (2.67)$$

où $\theta(\vec{r}-\vec{R}_{WS})$ est la fonction saut de Heaviside. La fonction $\widetilde{\chi}_L(\vec{r})$ est la solution de l'équation mono-électronique pour un potentiel constant égal à E_ν [53], alors que $F_L(\vec{k}+\vec{G})$ est donnée par :

$$F_L(\vec{k}+\vec{G}) = (2l+1)(2l+3)\frac{4\pi}{\Omega}\frac{1}{|\vec{k}+\vec{G}|^3} j_{l+1}(|\vec{k}+\vec{G}|S) Y_L(\widehat{|\vec{k}+\vec{G}|}) \qquad (2.68)$$

où j_j sont les fonctions de Bessel sphériques, R_{WS} et S sont, respectivement, le rayon de Wigner-Seitz et le rayon de la cellule MT. Dans ce cas, l'élément de matrice s'écrit comme :

$$P_{n,n'}(\vec{k}) = P^{ASA}_{n,n'}(\vec{k}) + \delta P_{n,n'}(\vec{k}) \qquad (2.69)$$

où :

$$\delta P_{n,n'}(\vec{k}) = \sum_{LL'} A_L^{*n,\vec{k}} A_L^{n',\vec{k}}$$
$$[\chi_L(\vec{R}_{WS})\chi_{L'}(\vec{R}_{WS})\Omega \sum_{G}(\vec{k}+\vec{G})F_L^*(\vec{k}+\vec{G})F_{L'}(\vec{k}+\vec{G}) - \langle\widetilde{\chi}_L|\frac{\Delta}{i}|\widetilde{\chi}_{L'}\rangle] \qquad (2.70)$$

$P^{ASA}_{n,n'}(\vec{k})$ est l'élément de matrice calculé dans le cadre de l'approximation ASA. Le terme correctif $\delta P_{n,n'}(\vec{k})$ peut se calculer indépendamment de $P^{ASA}_{n,n'}(\vec{k})$ [52], ce qui nous offre un moyen de tester la validité de l'approximation ASA, après une comparaison des résultats calculés avec ceux de l'expérience.

2.3.7 Elargissement Lorentzien des spectres calculés

Dans le cas général, les résultats de nos calculs ne sont pas comparés directement aux mesures expérimentales, car chaque domaine a ses limites et ses caractéristiques. La théorie, contrairement à l'expérience, peut accéder à toutes les directions de polarisation, les calculs sont fait avec une durée de vie infinie des états excité. Toute comparaison doit d'abord être adaptée correctement pour quelle soit justifiée [52].

Comme la durée de vie des états excités pendant les transitions n'est, en pas infinie, les réarrangeants électroniques dans la bande de conduction et la retombée des électrons excités au niveau de Fermi, se traduit par un élargissement des spectres expérimentaux. Afin de tenir compte de ces excitations, nous pouvons convoluer la contribution inter-bandes $\varepsilon_2(\omega)$ obtenue théoriquement par une fonction de type Lorentzienne :

$$\widetilde{\varepsilon}_2(\omega) = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega')\Gamma(\omega)}{(\omega'-\omega)^2+\Gamma^2(\omega)} d(\omega') \tag{2.71}$$

où $\Gamma(\omega)$ est soit une constante (0.01 Ry $< \Gamma <$ 0.04 Ry), soit une fonction de ω. Par ailleurs, les expérimentateurs mesurent assez souvent la conductivité optique $\sigma_1(\omega)$. Celle ci peut être déduite directement de $\varepsilon_2(\omega)$ à partir de la relation suivante :

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\omega}{4\pi}\varepsilon_2(\omega) \tag{2.72}$$

Dans notre travail, nous allons calculer les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, qui sont directement proportionnelle à la dispersion et l'absorption optique.

Chapitre 3

Nitrures des métaux de transition

3.1 Introduction

Compte tenu de l'intérêt technologique des nitrures des métaux de transition, des efforts considérables sont destinés à l'étude de leurs propriétés, notamment structurales et magnétiques [66-95]. Plusieurs découvertes ont été enregistrées sur les nitrures de fer et de cobalt. Récemment, des films minces de ces deux nitrures sont élaborés. Cependant, plusieurs problèmes sont soulevés, en particulier l'instabilité de ces nitrures, conduisant à la nature poly-cristalline des échantillons produits. Par ailleurs, contrairement aux nitrures de fer et de cobalt, les nitrures de nickel et de cuivre restent quasiment non exploités, aussi bien qu'expérimentalement que théoriquement ; à notre connaissance, les nitrures NiN et CuN n'ont pas encore été synthétisés. En outre, l'étude de la stabilité de ces deux nitrures et le développement de leurs propriétés pourrait être d'une grande importance dans la prédiction de leurs propriétés structurales, magnétiques et optiques.

Nous présenterons dans ce chapitre, les résultats obtenus par un calcul *ab initio* des propriétés structurales, magnétiques et optiques des nitrures FeN, CoN, NiN et CuN. Nous commencerons d'abord par donner un rappel sur les métaux de transitions qui sont à la base des quatre nitrures à étudier. Nous donnerons par la suite un bref aperçu sur les nitrures du début de la série *3d*. Ensuite, nous étudierons leur stabilité et nous discuterons les principaux résultats de nos calculs.

3.1.1 Les métaux Fe, Co, Ni, Cu

A l'état naturel, le fer se cristallise dans une structure cubique centrée, notée α-Fe ou encore Fe-*cc*, avec un paramètre de maille de 2.87 Å[96]. Son moment magnétique est de 2.22 μ_B [96]. L'augmentation de la pression ($>$ 150 kbar) et l'abaissement de la température, conduit à l'apparition de la structure hexagonale compacte notée ε-Fe. Pour des températures très élevées (1184 K-1665 K), le fer subit une transition de phase, il se cristallise dans la structure cubique à faces centrées dite phase γ-Fe [97]. Sa configuration électronique est : [Ar] $4s^2$ $3d^6$. Le cobalt, à pression et à température ambiante, possède un caractère ferromagnétique et une structure hexagonale compacte (Co-*hc*) avec un paramètre de maille de 2.50 Å, un rapport c/a = 1.62 et un moment magnétique de 1.58 μ_B [97]. A hautes températures, le cobalt est plus

stable dans la structure cubique à faces centrées. Sa configuration électronique est donnée par : [Ar] $4s^2$ $3d^7$. Quant au nickel, il adopte une structure cubique à faces centrées (Ni-*cfc*), avec un paramètre de réseau de 3.52 Å et un moment magnétique de 0.60 μ_B [97]. Sa configuration électronique : [Ar] $4s^2$ $3d^8$. Le cuivre, se cristallise dans une structure cubique à faces centrées (Cu-*cfc*) avec un paramètre de maille de 3.614 Å [98]. Sa configuration électronique est donnée par : [Ar] $4s^1$ $3d^{10}$, nous remarquons que la couche *d* est pleine, se qui conduit au caractère non-magnétique du Cu.

La table 3.1 résume quelques données magnétiques et structurales des quatre métaux : Fe, Co, Ni et Cu.

Elément	Fe	Co	Ni	Cu
Structure	*cc*	*hc*	*cfc*	*cfc*
a(Å)	2.87^a	2.50^b	3.52^b	3.614^c
c/a	1	1.62^b	1	1
m(μ_B)	2.22^a	1.58^b	0.58^b	0.00^c

[a] Ref. [96], [b] Ref. [97], [c] Ref. [98].

TABLE 3.1 – *Type de structure, paramètre de maille et moment magnétique des métaux : Fe, Co, Ni et Cu.*

3.1.2 L'azote

L'azote (gaz diatomique diazote N_2) est un constituant majoritaire de l'atmosphère terrestre, il représente en volume 78 % de l'air que nous respirons. Il se cristallise dans une structure hexagonale compacte. Sa configuration électronique : [He] $2s^2$ $2p^3$. L'azote se transforme en liquide à une température de l'ordre de -196 C.

Pour produire l'azote, il faut le séparer des autres constituants de l'air, notamment de l'oxygène (21 %). Pour cela, l'air peut être liquéfié à très basse température, vers -190 C. Ses composants (azote, oxygène, gaz nobles) sont alors séparés par distillation. Une autre méthode consiste à faire passer l'air dans des membranes polymères qui se présentent sous la forme de tubes de l'épaisseur d'un cheveu. Ces membranes laissent traverser l'oxygène plus vite que l'azote. L'air qui rentre dans ces tubes perd peu à peu son oxygène, s'enrichissant progressivement en azote.

L'azote est retrouvé dans des composés chimiques utilisés dans l'industrie : les nitrates sont importants pour produire par exemple des engrais utilisés dans l'agriculture, l'ammoniac est utilisé dans beaucoup d'applications, comme par exemple la fabrication d'explosif ou bien la confection de plastiques. L'azote à l'état liquide, permet d'obtenir des températures très basses, pour conserver des cellules dans des laboratoires de recherche, par exemple. L'azote est également retrouvé dans les nitrures, plus particulièrement les nitrures des métaux de transition, objet de

notre étude, son association avec les métaux de transition leurs confère de nouvelles propriétés physiques.

3.2 Nitrures XN, X = (Fe, Co, Ni, Cu)

Certains nitrures des métaux de transition ont été étudié depuis longtemps et d'autres restent jusqu'à présent un sujet de débat scientifique, essentiellement du point de vue structurale et magnétique. Les structures rocksalt ou NaCl notée (RS) et zinc-blende ou ZnS notée (ZB), sont considérés comme étant les structures les plus usuelles des composants binaire de type AB comme dans le cas des nitrures des métaux de transition. Nous présentons sur les figures 3.1 et 3.2 les deux types de structures.

Les atomes X dans les phases RS et ZB, forment un réseau *cfc* avec différentes coordinations de l'azote (X représente le métal de transition dans le nitrure XN). Dans la structure RS, les atomes N sont localisés aux sites octaédriques du *cfc* et chaque atome X possède six atomes premiers voisins de l'azote. Tandis que dans la structure ZB, ils occupent les sites tétraédriques du *cfc* et chaque atome X possède quatre coordinations avec l'azote. En d'autres termes, la structure RS est formée de deux structures *cfc* interpénétrées et décalées de (a/2, a/2, a/2) selon la direction [111], quant à la structure ZB, les deux structures *cfc* sont écartées de (a/4, a/4, a/4).

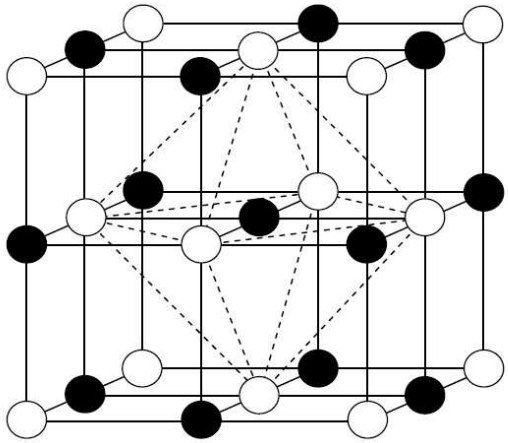

FIGURE 3.1 – *Représentation schématique de la structure cristalline rocksalt (RS). Les sphères vides et pleines désignent, respectivement, les atomes X et N du nitrure XN.*

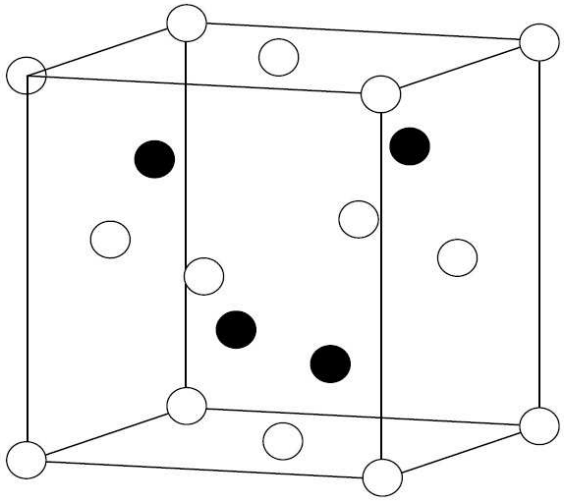

FIGURE 3.2 – *Représentation schématique de la structure cristalline zinc-blende (ZB). Les sphères vides et pleines indiquent, respectivement, les atomes X et N du nitrure XN.*

Il a été montré expérimentalement que les nitrures des métaux du début de la série *3d* : ScN, TiN, VN, CrN et MnN se cristallisent dans la structure de type RS [66-71]. Certains nitrures, comme le ScN, TiN, VN et CrN sont facilement synthétisables, contrairement aux nitrures MnN, FeN et CoN. La plus part d'entre eux, subissent un changement de phase sous l'effet de la pression et de la température, nous citons par exemple, le ScN qui est décrit comme un semi-métal, change de phase (RS vers ZB) sous l'effet de la pression [66]. Les nitrures TiN et VN, ont fait l'objet de recherches intensives grâce à leurs propriétés de supraconduction, ils ont été élaborés en utilisant la méthode de pulvérisation à magnétron. La technique de Diffraction de Rayons X (DRX), montre que les deux nitrures se cristallisent dans la structure RS [67, 68]. Le CrN est un composé monophasé, il a été synthétisé par K. Suzuki et *al.* à l'aide de la méthode de pulvérisation réactive [70]. Ce composé est antiferromagnétique, et se décompose en CrN+Cr_2N au-dessus de 1033 K. Sa structure cristalline est déterminée comme étant de type RS avec un paramètre de réseau de 4.155 Å. Le composé MnN a été synthétisé, par les mêmes expérimentateurs et en utilisant la même méthode, sa structure cristalline est définie comme étant tétragonale faces centrées de type RS. Le composé est antiferromagnétique et se décompose en Mn_2N_2 à 758 K.

Nous présentons dans la table 3.2 les résultats expérimentaux, des structures cristallines et des paramètres de réseaux, des nitrures de certains métaux de transition du début de la série *3d* [66-71], ainsi que les résultats obtenus théoriquement par B. Eck et *al.* [72] en utilisant la même méthode que nous avons utilisé pour effectuer nos calculs. Il est bien clair maintenant que ces nitrures se cristallisent dans les deux types de structure RS et ZB.

Composant	Type de structure	a_0 expérimental (Å)	a_0 théorique (Å)
ScN	RS	4.44 [a]	4.46 [g]
	ZB	-	4.82 [g]
TiN	RS	4.239 [b]	4.24 [g]
	ZB	-	4.56 [g]
VN	RS	4.10 [c]	4.10 [g]
	ZB	-	4.42 [g]
CrN	RS	4.14 [d]	4.02 [g]
		4.155 [e]	
	ZB	-	4.30 [g]
MnN	RS	a = 4.256 [f]	3.96 [g]
		c = 4.189 [f]	
	ZB	-	4.25 [g]

[a] Ref. [66], [b] Ref. [67], [c] Ref. [68], [d] Ref. [69], [e] Ref. [70], [f] Ref. [71], [g] Ref. [72].

TABLE 3.2 – *Résultats théoriques et expérimentaux (types de structures cristallines et paramètres de réseaux a_0) des nitrures ScN, TiN, VN, CrN et MnN.*

Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser à l'étude des propriétés magnétiques et optiques des nitrures FeN, CoN, NiN et CuN. La problématique des propriétés structurales et la préférence entre la structure RS et ZB sera traitée en premier lieu.

3.2.1 Stabilité structurale

Dans cette partie, nous allons étudier la stabilité des nitrures XN, X = (Fe, Co, Ni, Cu), dans les deux phases considérées RS et ZB. Nous commencerons par l'étude de la stabilité thermodynamique.

L'enthalpie de formation d'un composé XN est obtenue en considérant la réaction de formation ou de décomposition de la matrice, comme le montre la réaction suivante :

$$X + N \rightleftharpoons XN \tag{3.1}$$

En calculant les énergies de formation de toutes les phases, nous obtenons l'enthalpie de formation comme suit :

$$\Delta H_f^0 = E^{XN} - (E^X + E^N) \tag{3.2}$$

où E^{XN}, E^X et E^N sont l'énergie totale du nitrure en volume, l'énergie du métal X et l'énergie de l'azote, respectivement.

Il a été montré qu'à température et à pression nulles, c'est le cas de nos calculs,

l'enthalpie de formation est égale à l'énergie de formation calculée [99, 100]. L'énergie de formation définie de cette façon, mesure la stabilité thermodynamique des nitrures XN : lorsque ΔH_f^0 est < 0, le composé est considéré stable.

La stabilité mécanique de la maille cristalline a été originellement formulée par M. Born et K. Huang [101, 102], qui ont montré la possibilité d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques (C_{ij}) soit positivement définie (critère de Born). Une matrice est positivement définie si les déterminants des matrices d'ordre successifs qui la composent sont tous positifs. Pour un exemple simple comme la maille cubique, les critères de stabilité mécanique peuvent se formuler comme suit :

$$(C_{11} - C_{12}) > 0 \tag{3.3}$$

$$C_{11} > 0 \tag{3.4}$$

$$C_{44} > 0 \tag{3.5}$$

$$(C_{11} + 2C_{12}) > 0 \tag{3.6}$$

Pour calculer les constantes élastiques, nous avons déterminé deux paramètres importants qui caractérisent les propriétés physiques d'un matériau, qui sont le module de compressibilité (B) et la constante de cisaillement C′, définies en utilisant les expressions suivantes :

$$B = V\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \tag{3.7}$$

$$C' = (\frac{a_0^2}{4V})(\frac{\partial^2 E}{\partial a^2}) \tag{3.8}$$

$$C' = C_{44} = (\frac{C_{11} - C_{12}}{2}) \tag{3.9}$$

$$3B = (C_{11} + 2C_{12}) \tag{3.10}$$

où V est le volume de la maille unitaire et E est l'énergie d'une maille unitaire en fonction du volume. Toutes ces constantes ont été calculées à partir des courbes de l'énergie en fonction du paramètre de réseau de chaque système XN. Les résultats de nos calculs sont portés sur la table 3.3. Nous remarquons que les conditions de stabilité thermodynamique et mécanique sont vérifiées dans le cas des quatre nitrures étudiés. Ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux, concernant les nitrures de

fer et de cobalt, et prédit la stabilité des nitrures de nickel et de cuivre dans les deux types de structures RS et ZB.

Nitrure XN	C_{11}-C_{12}	C_{11}+2C_{12}	C_{11}	C_{44}	E_{form}
FeN-RS (P)	16.32	11.67	14.77	8.16	-4.01
FeN-ZB (P)	12.28	6.78	10.45	6.14	-3.89
FeN-RS (F)	11.79	8.39	10.66	5.33	-4.08
FeN-RS (AF)	10.53	6.81	9.29	5.27	-4.07
CoN-RS (P)	15.60	11.04	14.08	7.80	-3.70
CoN-ZB (P)	11.43	7.23	10.03	5.72	-3.29
NiN-RS (P)	13.70	9.18	12.19	6.85	-3.38
NiN-ZB (P)	9.71	6.18	8.53	4.85	-2.59
CuN-RS (P)	11.81	7.02	10.21	5.91	-2.52
CuN-ZB (P)	8.00	5.19	8.93	4.00	-1.72

TABLE 3.3 – *Propriétés à l'équilibre : constantes élastiques calculées C_{ij} en (Mbar) et l'énergie de formation par atome E_{form} en (eV) des nitrures XN en phases RS et ZB, X=(Fe, Co, Ni et Cu). L'état magnétique du nitrure est indiqué entre parenthèses.*

3.3 Nitrure de fer (FeN)

La situation pour le nitrure FeN est controversée, car il existe un désaccord entre les résultats expérimentaux [73-82] et les prédictions théoriques [83-88], du point de vue structure cristalline, paramètre de réseau et comportement magnétique. De plus, l'existence de plusieurs phases FeN_x non stoechiométriques et leurs fortes instabilités, stimule les expérimentateurs à chercher la structure la plus stable ayant les meilleurs propriétés et incite les théoriciens à découvrir de nouveaux composés avec de nouvelles propriétés.

Après la découverte des nitrures de fer de la part de Jack [73], les premiers auteurs qui ont étudié le mono-nitrure FeN sont N. Heiman et *al.* [74] et A. Ouldennaoua et *al.* [75]. Heiman a étudié les propriétés magnétiques des films du Fe_xN_{1-x} dans la gamme $0.40 \leqslant x \leqslant 0.75$. Ouldennaoua a rapporté des mesures de DRX pour le nitrure $FeN_{0.97}$ préparé par la technique de pulvérisation radio-fréquence (RF). Il suggère que le $FeN_{0.97}$ possède une structure de type RS avec un paramètre de réseau de 4.33 Å. Dans leur travail expérimental, K. Suzuki et *al.* [76] ont synthétisé des films minces du nitrure FeN en utilisant la méthode de pulvérisation réactive. La structure cristalline déterminée par la technique de DRX est de type ZB. Le composé FeN se décompose en FeN + Fe_2N au-delà de 593 K, il possède un ordre micro-magnétique (une matrice non-magnétique contenant des petites régions ferromagnétiques). L. Rissanen et *al.* [77], ont également synthétisé des films de FeN, mais cette fois-ci par la méthode de pulvérisation magnétron. La DRX et la microscopie à transmission électronique,

indiquent l'existence de deux types de structures cfc : une est la structure RS avec un paramètre de réseau $a_0 = 4.52$ Å, l'autre c'est la ZB avec un paramètre de maille de 4.35 Å. Cette dernière a été reportée ultérieurement dans le cas des *clusters* avec un caractère paramagnétique [78]. T. Hinomura et *al.* rejoignent Rissanen et *al.* dans leurs résultats avec un complément sur le magnétisme du nitrure FeN [79, 80]. Ils ont trouvé que les films du $FeN_{0.63}$ contiennent les deux phases RS (paramètre de réseau $a_0 = 4.40$ Å) et ZB (4.33 Å). Par contre, le $FeN_{0.91}$ est un composé monophasé de structure de type ZB. Ils rajoutent que le nitrure ayant le type de structure ZB qui contiennent plus de 50 % de N sont des substances non-magnétique. D'un autre côté, le nitrure de structure RS a été trouvé antiferromagnétique. De même, H. Nakagawa et *al.* [81], ont préparé des films de FeN_x ($x > 0.5$) en utilisant la méthode de pulvérisation réactive. La DRX montre l'existence de deux phases du FeN_x ($x > 0.5$) : une structure paramagnétique ayant un paramètre de réseau de 4.33 Å et une autre structure ZB antiferromagnétique avec un paramètre de maille de 4.50 Å. En outre, E. Anderzejewska et *al.* [82] ont développé deux nouvelles méthodes pour synthétiser la phase FeN_x ($x > 0.5$) : évaporation du Fe en présence d'un flux de l'azote par épitaxie et nitruration, sous certaines conditions, des films de $\gamma' - Fe_4N$. Ils confirment que le FeN_x ($x > 0.5$) contient une seule phase pure, c'est la structure ZB. Comme nous venons de le découvrir, le nitrure FeN existe sous les deux formes RS et ZB, mais en ce qui concerne ces propriétés magnétiques la situation est un peu confuse.

Dans le but d'éclaircir le désaccord des résultats expérimentaux et de prédire de nouvelles propriétés, plusieurs travaux théoriques ont été entrepris, mais malgré la diversité des méthodes utilisées, aucun consensus n'a été atteint. Certaines études confirment le premier résultat, à savoir, la stabilité de la structure ZB paramagnétique [72, 83], d'autres reproduisent le deuxième résultat qui est la stabilité de la structure RS. Dans une étude détaillée, avec plusieurs structures, Y. Kong [84] a trouvé que le FeN dans la structure RS antiferromagnétique est plus stable que d'autres structures. Cependant, cette stabilité structurale a été prédite auparavant par d'autres auteurs mais avec un ordre ferromagnétique [85, 86]. Ces derniers ont trouvé une très petite différence d'énergie entre l'état ferromagnétique et antiferromagnétique. De même, A. Houari et *al.* [87, 88] indiquent que l'état fondamental du FeN en phase RS est ferromagnétique avec un moment magnétique de 2.62 μ_B, par contre la structure ZB est paramagnétique. D'après cette brève revue, il est clair que les propriétés magnétiques et structurales du nitrure FeN ne sont pas les mêmes, sa stabilité structurale et magnétique restent encore un sujet de débat. Le seul point commun qui peut être retenu de toutes ces études, est l'absence du magnétisme dans un environnement atomique tétraédrique correspondant à la structure ZB, contrairement à l'environnement octaédrique correspondant à la structure RS qui favorise l'état magnétique. Nous allons, dans la partie suivante, essayer d'éclaircir la problématique de la structure cristalline et du comportement magnétiques du nitrure de fer par un calcul *ab initio*.

3.3.1 Propriétés structurales, électroniques et magnétiques

Nous présentons dans cette partie les résultats de nos calculs concernant le nitrure FeN. Notre étude portera principalement sur les propriétés magnétiques de l'état fondamental et de la structure électronique correspondante.

Les résultats présentés ici sont issus des calculs auto-cohérents, menés à l'aide du programme TB-LMTO-ASA [103, 104]. Les effets d'échange-correlation ont été pris en compte dans l'approximation du gradient généralisé (GGA). Lors des calculs de la structure électronique, l'intégration numérique dans la zone de Brillouin se fait par la méthode des tétraèdres (§ 2.3.3). La précision des calculs dépend de la taille du tétraèdre qui, à son tour, dépend du nombre de subdivisions suivant les axes k_x, k_y et k_z (nombre de points k). Les critères de convergence, dans le processus auto-cohérent, sont fixés à $\Delta Q = 10^{-5}$ pour la différence de charge entre deux itérations successives et $\Delta E = 10^{-5}$ Ry pour l'énergie totale.

Nous avons envisagé, dans nos calculs, les trois configurations magnétiques : paramagnétique (P), ferromagnétique (F) et antiferromagnétique (AF) pour les structures cristallographiques RS et ZB. Il faut noter que dans le cas de la phase ZB, même si nous lançons les calculs en configurations F ou AF, l'état final converge toujours vers l'état P du système. La stabilité du nitrure de fer est obtenu en étudiant la variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau, ce qui nous permettra d'avoir le paramètre de maille à l'équilibre et l'énergie totale correspondante ainsi que la structure cristalline et l'ordre magnétique de l'état fondamental.

La figure 3.3 montre la variation de l'énergie en fonction du paramètre de réseau, du nitrure FeN, correspondant aux états P, F et AF dans la phase RS et l'état P de la structure ZB. A l'examen de ces courbes, il est claire que la structure de type RS est plus stable que la structure de type ZB et que la configuration F est préférée par rapport aux états AF et P. Nous remarquons que les configurations F et AF possèdent presque les mêmes énergies à l'équilibre, donc, ils peuvent être considérés comme des états dégénérés. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus par A. Houari et *al.* [87, 88].

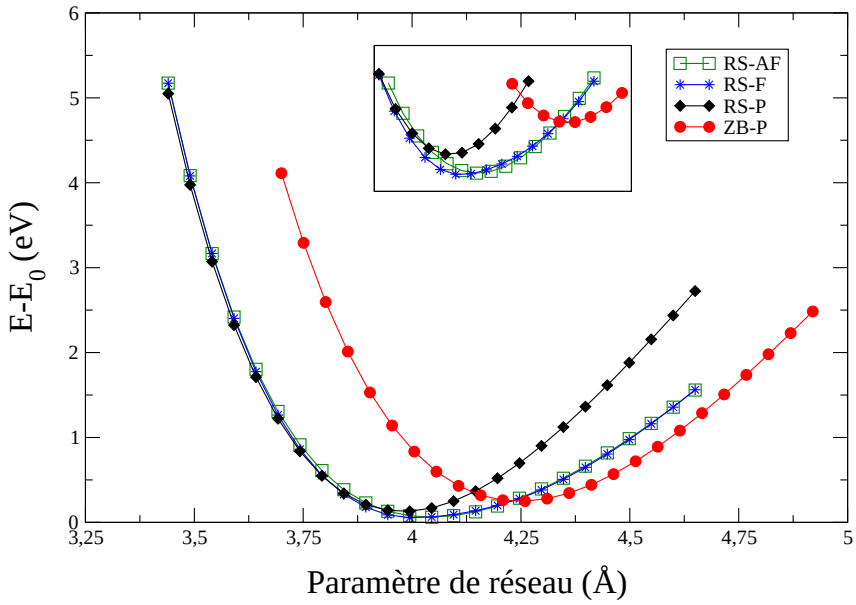

FIGURE 3.3 – *Energie totale du nitrure FeN en fonction du paramètre de réseau des états P, F et AF dans la phase RS et l'état P de la structure ZB.*

La table 3.4 résume les résultats obtenue : l'énergie totale à l'équilibre, paramètre de réseau et module de compressibilité avec quelques données expérimentales et théoriques existantes dans la littérature, pour comparaison. Nous remarquons que les paramètres de réseau du nitrure FeN calculés, sont dans l'ensemble, en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques.

La valeur calculée dans la phase RS (P) (3.98 Å) est en bon accord avec les résultats théoriques 3.967 [83], 3.98 [86] et 4.02 Å [87]. Dans le cas de la phase F, le nitrure FeN possède un paramètre de réseau de 4.00 Å, qui est en très bon accord avec les résultats théoriques : 4.021 [83], 3.99 [86] et 4.11 Å [87]. A l'état AF, la différence entre notre résultat (4.04 Å) avec les résultats expérimentaux (4.50 [80, 81], 4.52 Å [81]) est large. L'erreur de calculs est estimée à 10 %. Cependant, notre résultat est similaire à d'autres résultats théoriques : 4.20 [84], 4.00 [85] et 3.99 Å [86].

Dans le cas de la phase ZB (P), la valeur trouvée (4.25 Å) est proche des valeurs expérimentales : 4.307 [76], 4.35 [77] et 4.33 Å [80, 81]. Comparé à l'expérience, notre résultat n'est sous-estimé que de 1 à 2 %. Il est aussi en bon accord avec les résultats théoriques 4.195 [83] et 4.36 Å [84]. Nous remarquons que toutes les méthodes de calculs donnent des valeurs plus faibles que les résultats expérimentaux, cela peut être attribué à la non-stoechiométrie des échantillons produits [87].

Propriétés à l'équilibre	E-E_0(eV)	a_0(Å)	B(GPa)
FeN-RS (P)	0.075	3.98	389
		3.967[a]	370[a]
		4.02[b]	
		3.98[c]	
		Exp. -	
FeN-RS (F)	0.000	4.00 (1.26 μ_B)	279.8
		4.021[a]	248[a]
		4.11[b]	
		3.99[c]	
		Exp. -	
FeN-RS (AF)	0.006	4.04 (1.98 μ_B)	227
		4.00[i]	-
		4.20[d]	
		3.99[c]	
		Exp. 4.50[e]	
		4.52[f]	
		4.50[h]	
FeN-ZB (P)	0.194	4.25	
		4.36[d]	226
		4.195[a]	308[a]
		Exp. 4.33[e]	
		4.35[f]	
		4.307[g]	
		4.33[h]	

[a] Ref. [83], [b] Ref. [87], [c] Ref. [86], [d] Ref. [84], [e] Ref. [81], [f] Ref. [77], [g] Ref. [76], [h] Ref. [80], [i] Ref. [85].

TABLE 3.4 – *Propriétés structurales du nitrure FeN à l'équilibre en phases RS et ZB. L'énergie (E-E_0) désigne la différence entre l'énergie totale du système (E) et l'énergie de l'état le plus stable (E_0). Paramètre de réseau (a_0), moment magnétique de Fe (entre parenthèses) et module de compressibilité (B).*

Par ailleurs, les résultats du module de compressibilité du nitrure FeN sont en bon accord avec les résultats obtenus par P. Lukashev et *al.* [83] (table 3.4). Nous remarquons que le nitrure de fer est plus dure dans la structure RS que dans la structure ZB.

Nous présentons sur les figures 3.4, 3.5, 3.6, 3.7 et 3.8, les densités d'états projetées (PDOS) des atomes Fe et N ainsi que la structure de bandes correspondante aux cas suivants : état P des phases RS et ZB, états F et AF de la phase RS. Nous remarquons dans la plus part des cas, la présence des états aux voisinages du niveau de Fermi, dans des intervalles relativement faibles. De ce fait, nous pouvons prédire l'existence de structures optiques dans les spectres du nitrure de fer. Nous confirmerons, dans la partie suivante, cette prédiction par le calcul des parties réelle

et imaginaire de la fonction diélectrique. Nous constatons aussi l'absence de gap d'énergie, comme le montrent les structures de bandes, ce qui nous permet de dire que le FeN possède un caractère métallique.

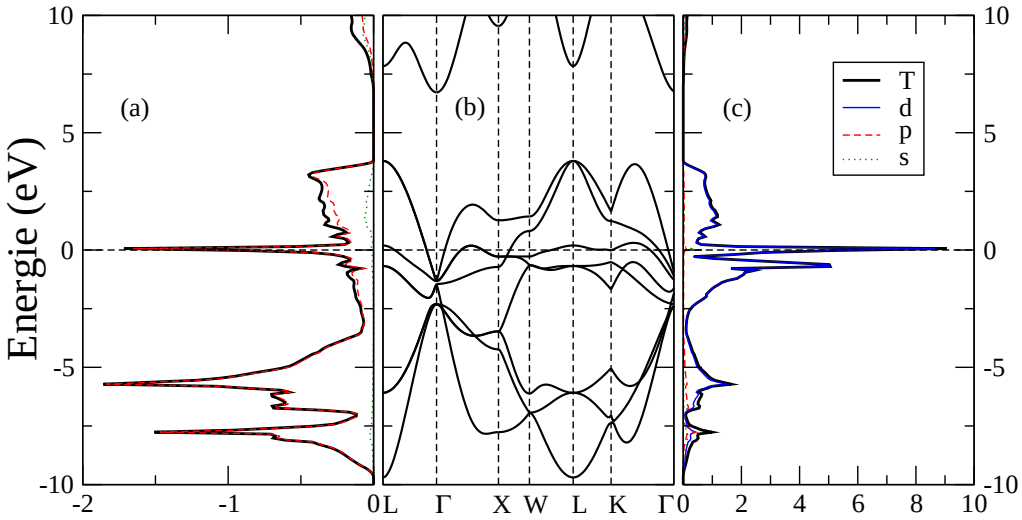

FIGURE 3.4 – *Structure de bandes du nitrure FeN dans la phase RS (P) (au milieu), densités d'états projetées de N (à gauche) et de Fe (à droite).*

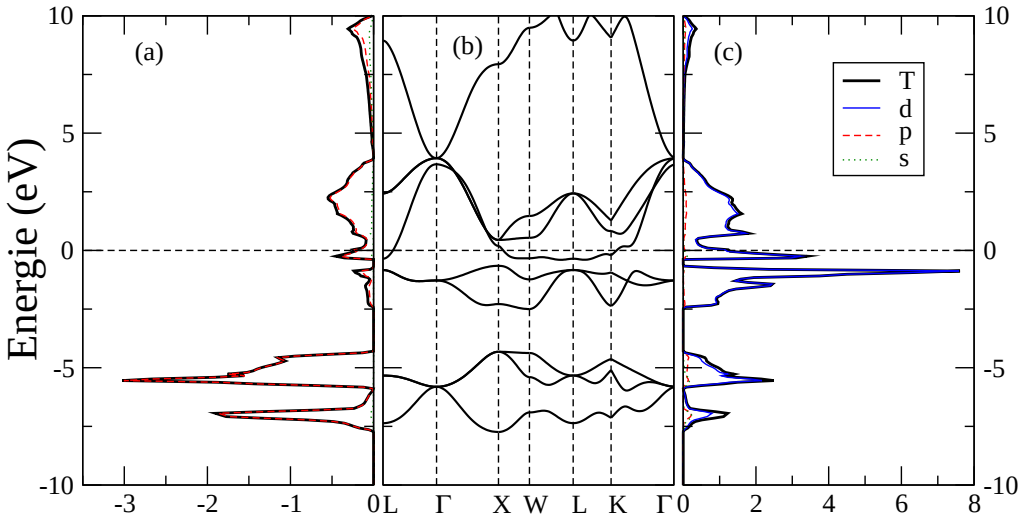

FIGURE 3.5 – *Structure de bandes du nitrure FeN dans la phase ZB (P) (au milieu), densités d'états projetées de N (à gauche) et de Fe (à droite).*

Par comparaison entre les PDOS des atomes N et Fe du nitrure FeN à l'état P des phases RS et ZB, données par les figures 3.4 et 3.5, nous remarquons que les états profonds ainsi que les états de conduction dépendent du type de la structure cristalline : RS ou ZB. D'ailleurs, nous avons noté l'existence d'un gap d'environ 0.5 eV

dans les états profonds de la phase ZB, contrairement au cas RS. Comme nous pouvons aussi constater, dans le cas de la phase RS, l'existence d'un pic important au voisinage du niveau de Fermi, qui n'apparaît pas dans les PDOS de l'atome N dans la phase ZB. Les PDOS de Fe, aussi, dépendent fortement du type de la structure cristalline, car dans la phase RS, la densité d'état au niveau de Fermi présente un pic important, qui est décalé vers les basses énergies dans le cas de la structure ZB. D'après le critère de Stoner, cette structure pourrait être magnétique. D'ailleurs, nos calculs montrent que l'environnement atomique octaédrique correspondant à la structure RS favorise l'état magnétique, contrairement à l'environnement atomique tétraédrique correspondant à la structure ZB.

Nous rappelons que le critère de Stoner pour le ferromagnétisme, est donnée par : $N(\varepsilon_F).I > 1$, où I est l'intégrale d'échange, qui est une fonction de l'énergie d'échange, et $N(\varepsilon_F)$ est la densité d'état locale au niveau de Fermi. D'après cette condition, la stabilisation de l'ordre ferromagnétique nécessite une grande valeur de l'intégrale I ou une importante densité d'état au niveau de Fermi. Il faut noter, que pour atteindre une aussi importante densité au niveau de Fermi, de petites largeurs de bandes sont nécessaires. C'est pour cette raison que les métaux de transition, ayant des bandes *3d* étroites, remplissent le critère de Stoner.

Nous présentons par les figures 3.6 et 3.7, les PDOS des atomes N et Fe du nitrure de fer dans la phase RS (F). Nous remarquons un décalage important vers les basses énergies des états de fer de spin ↑, se qui indique une polarisation de spin importante et conduit au caractère ferromagnétique du fer dans le composé FeN dans la phase RS. Nous pouvons dire que le couplage ferromagnétique est le résultat d'une compétition entre le gain d'énergie cinétique lié au transfert d'électrons de la bande de spin ↑ à la bande de spin ↓. En général, le transfert d'électrons crée un déséquilibre entre les bandes, ce qui induit à un moment magnétique, et d'après le critère de Stoner, cette structure est magnétique.

Dans le cas AF, nous donnons par la figure 3.8, les PDOS des atomes N et Fe (même figure pour les états de spins ↑ et ↓), nous remarquons que la PDOS au niveau de Fermi est importante, donc d'après le critère de Stoner, le composé FeN est magnétique.

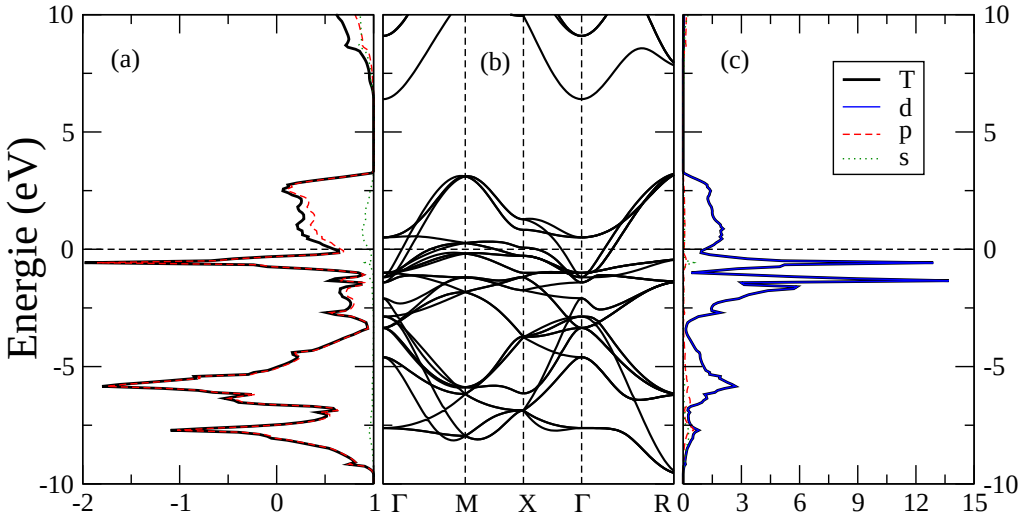

FIGURE 3.6 – *Structure de bandes du nitrure FeN dans la phase RS (F) (au milieu), densités d'états projetées de N (à gauche) et de Fe (à droite) (spin ↑).*

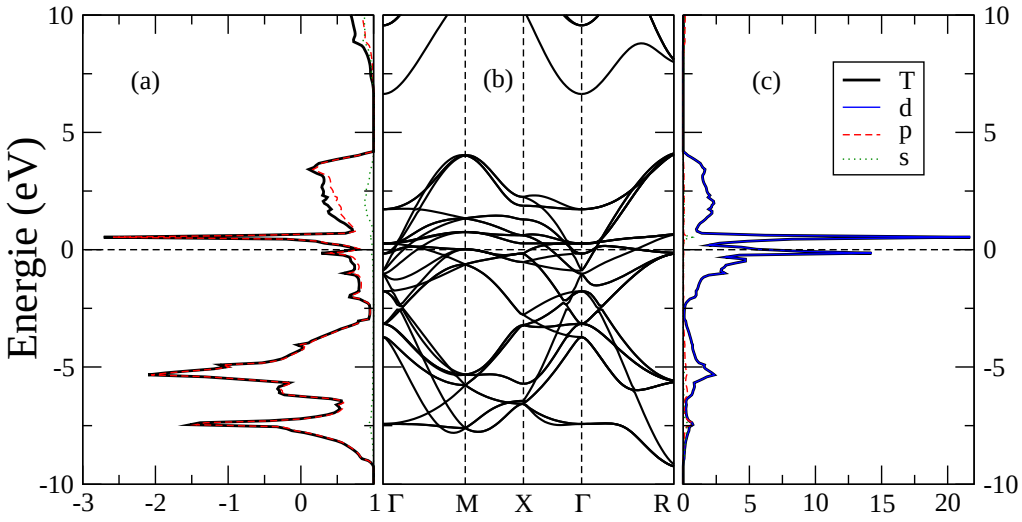

FIGURE 3.7 – *Structure de bandes du nitrure FeN dans la phase RS (F) (au milieu), densités d'états projetées de N (à gauche) et de Fe (à droite) (spin ↓).*

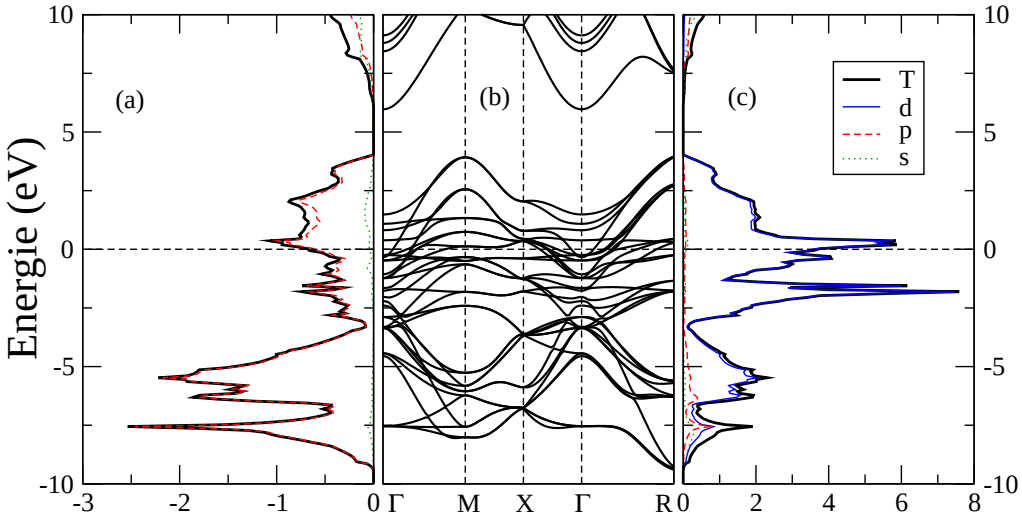

FIGURE 3.8 – *Structure de bandes du nitrure FeN dans la phase RS (AF) (au milieu), densités d'états projetées de N (à gauche) et de Fe (à droite) (spin ↑).*

3.3.2 Propriétés optiques

Dans ce qui suit, nous allons présenter les résultats de calculs LMTO-ASA [53] de la réponse optique du nitrure de fer. Nous rappelons que beaucoup de travaux ont montré que les calculs de la fonction diélectrique par cette méthode sont très satisfaisants et comparables aux résultats expérimentaux [105-109].

Pour réduire le temps des calculs, la méthode LMTO-ASA utilise les symétries du cristal et résout le problème dans une partie de la zone de Brillouin, délimitée par les points de haute symétrie. Lors des calculs, l'intégration numérique dans la zone de Brillouin se fait par la méthode des tétraèdres [59]. La précision des calculs dépend de la taille du tétraèdre, qui à son tour, dépend du nombre de subdivisions suivant les axes k_x, k_y et k_z (nombre de points k). Le choix de ce dernier n'est pas arbitraire, il est plutôt le résultat de plusieurs tests : augmentation du nombre de subdivision jusqu'à l'obtention d'une densité d'états invariable en fonction du nombre de points k. Dans le cas d'une structure tétragonale, la convergence de nos calculs est obtenue pour un échantillonnage de 405 points k, correspondant à une subdivision de (8 × 8 × 8) suivant $\vec{k_x}$, $\vec{k_y}$ et $\vec{k_z}$, respectivement. Dans le cas d'une structure cubique à faces centrées, nous avons considéré un échantillon de 161 points k, correspondant à une subdivision (10 × 10 × 10) suivant $\vec{k_x}$, $\vec{k_y}$ et $\vec{k_z}$, respectivement. Nous allons analyser et discuter les spectres optiques, à travers les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du nitrure FeN.

3.3.2.1 Partie réelle de la fonction diélectrique

Dans les figures 3.9, 3.10 et 3.11, nous présentons la variation de la constante diélectrique ε_1 en fonction de l'énergie du photon ω, du nitrure de fer dans les cas suivants : état P des phases RS et ZB, états F et AF de la phase RS. Dans le cas de la phase RS (P) (figure 3.9), nous avons noté l'existence d'un pic important situé dans la région des basses énergies à 0.31 eV. Cette situation est aussi observée dans le spectre de dispersion dans la phase ZB avec un déplacement du pic principale vers les hautes énergies. La partie réelle de la fonction diélectrique des états F et AF dans la phase RS (figures 3.10 et 3.11), montre l'existence de deux pics de dispersion : dans le cas F, le premier pic est dû aux transitions d'états de spin ↑, il est situé à 0.32 eV. Le deuxième pic situé à 0.17 eV est attribué à des transitions électroniques impliquant les états de spin ↓. Dans le cas AF, nous remarquons l'existence d'un seul pic qui correspond, simultanément, aux transitions électroniques de spins ↑ et ↓, positionné à 0.04 eV. Il faut noter que les constantes diélectrique ε_1 et ε_2 sont étroitement liées, au point que chaque fluctuation dans la courbe $\varepsilon_1(\omega)$ sera traduite par un pic dans la courbe $\varepsilon_2(\omega)$.

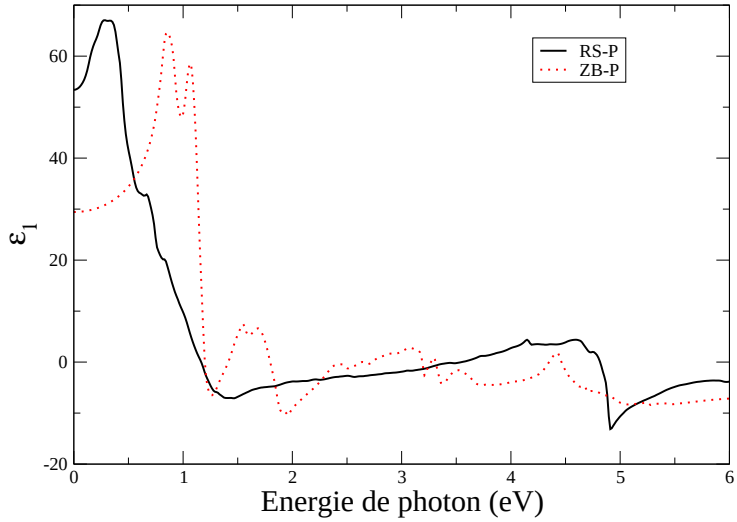

FIGURE 3.9 – *Partie réelle de la fonction diélectrique du nitrure FeN (P) des phases RS et ZB.*

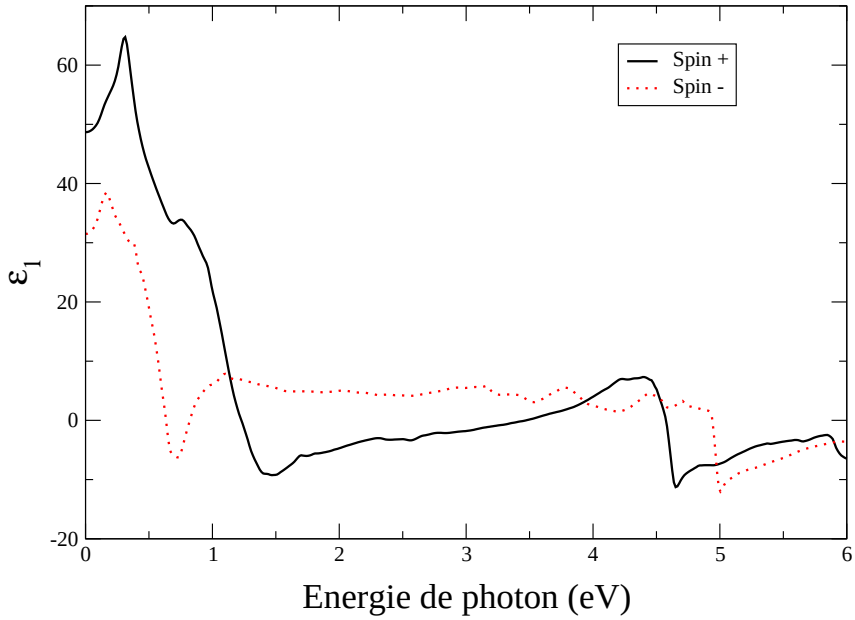

FIGURE 3.10 – *Partie réelle de la fonction diélectrique du nitrure FeN dans la phase RS (F).*

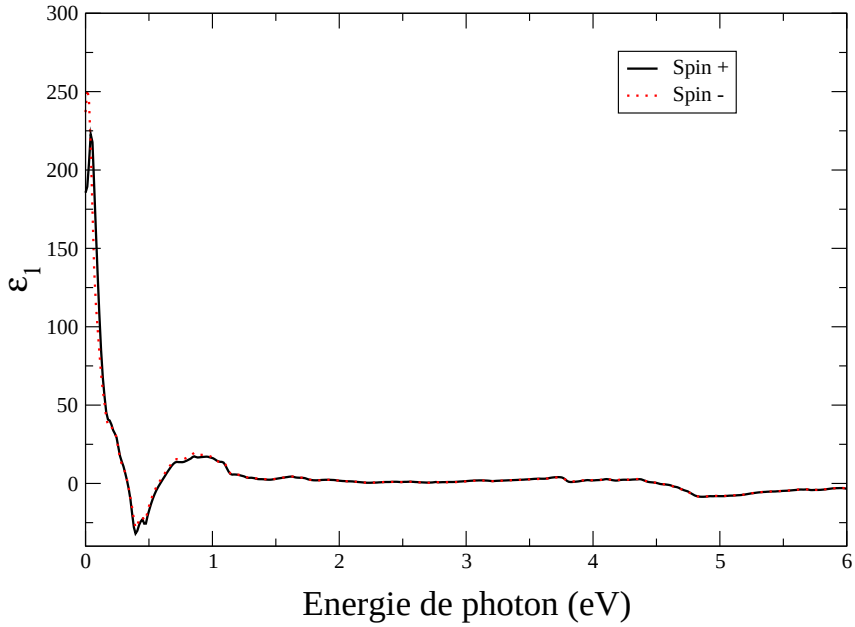

FIGURE 3.11 – *Partie réelle de la fonction diélectrique du nitrure FeN dans la phase RS (AF).*

3.3.2.2 Partie imaginaire de la fonction diélectrique

L'analyse de la densité d'états ne permet pas, toujours, d'identifier les origines des pics de la partie imaginaire de la fonction diélectrique, car cette dernière présente deux types de singularités, comme nous l'avons déjà exprimé dans le chapitre 2 (§ 2.3.4). Nous allons donc aussi analyser les structures de bandes, (les bandes parallèles peuvent également être impliquées dans les transitions), pour identifier les structures dont les origines n'apparaissent pas nettement dans la densité électronique.

Nous avons donc, tracé les PDOS des atomes X et N des quatre systèmes étudiés, dans le but d'identifier les transitions de type pic à pic. Comme les contributions s et p des atomes X, X = (Fe, Co, Ni, Cu) et s de l'atome N sont très faibles devant d, nous les avons multipliées par un coefficient, pour les faire apparaître.

Nous avons donné également, les structures de bandes d'énergies selon les directions de haute symétrie, ainsi que les zones concernées par les transitions qui correspondent aux pics observés dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Il faut signaler que les transitions ont lieu un peu partout dans la zone de Brillouin, en des points qui n'appartiennent pas nécessairement aux directions de haute symétrie.

Nous avons désigné les transitions électroniques par des flèches verticales pour montrer leurs origines à partir des structures de bandes et par des flèches horizontales dans les densités d'états.

Nous tenons à signaler que les courbes de la partie imaginaire de la fonction diélectrique, sont élargies par une Lorentzienne de durée de vie τ ($\tau^{-1} = 0.02$ eV).

Nous noterons les origines des pics d'absorption optique par $(X)\uparrow\downarrow_{\ l\rightarrow l'}$, où (X) désigne l'élément chimique : Fe, Co, Ni, Cu ou N, $\uparrow\downarrow$ désignent la polarisation du spin, l et l' sont les symétries orbitales (s, p et d) des bandes initiale et finale impliquées dans la transition.

Nous donnerons la variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon (ω), du nitrure de fer dans les cas suivants : état P des phases RS et ZB et états F et AF de la phase RS. Dans la figure 3.12, nous présentons $\varepsilon_2(\omega)$ dans la phase RS (P). Nous remarquons l'existence de deux pics d'absorption, que nous avons désigné par a_1 et a_2 situés à 0.75 et 4.86 eV, respectivement. La structure située aux basses énergies, est composée de deux pics qui ont pratiquement le même centre de gravité et qui seront difficilement séparables expérimentalement, ce qui nous a conduit à désigner le milieu de la distance entre les deux pics comme une position au seul pic noté a_1.

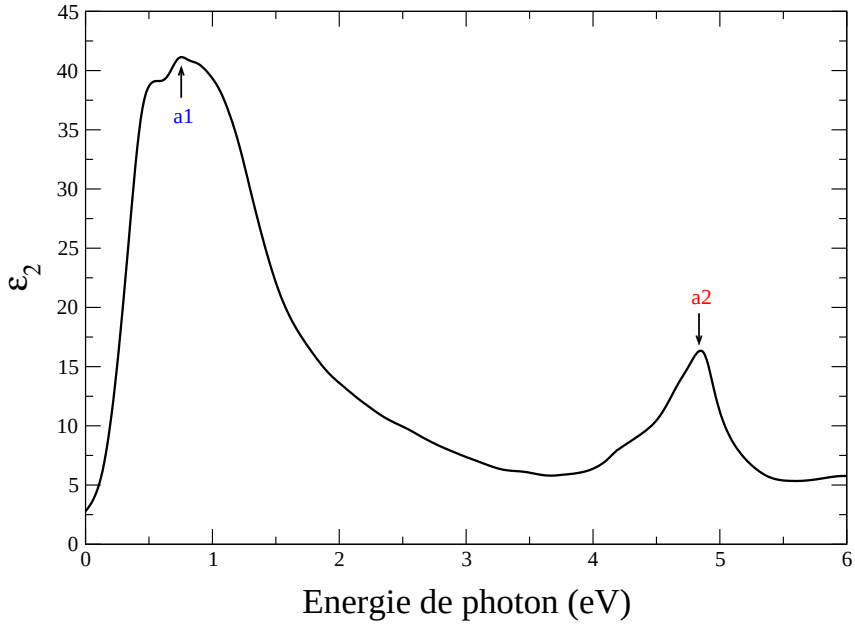

FIGURE 3.12 – *Partie imaginaire de la fonction diélectrique du nitrure FeN dans la phase RS (P).*

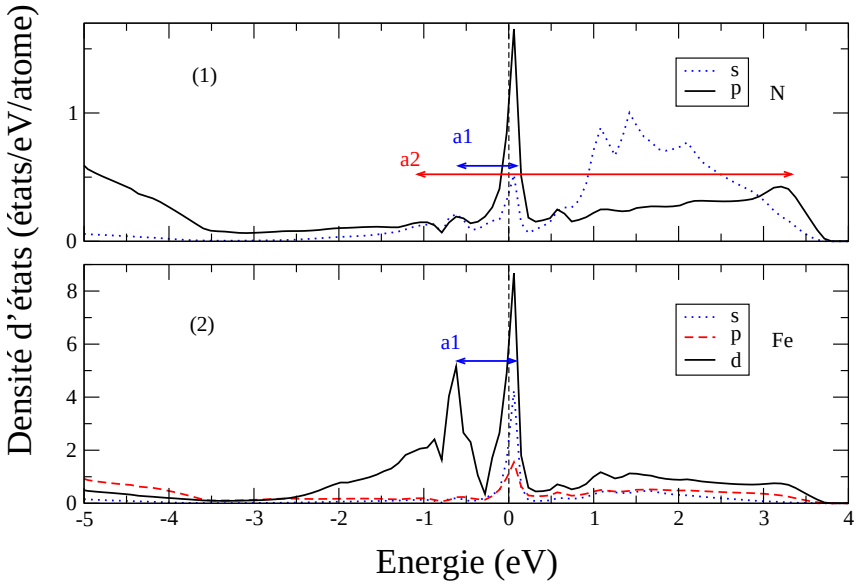

FIGURE 3.13 – *Densités d'états projetées du nitrure FeN dans la phase RS (P) : (1) de N et (2) de Fe. Les flèches montrent les pics impliqués dans les transitions correspondantes.*

Dans le but d'analyser le spectre optique, nous avons tracé les PDOS des atomes Fe et N. La figure 3.13, montre que les deux pics sont dûs à des transitions entre deux états localisés (pics de haute densité apparaissant dans la densité d'états). Ces transitions sont de types $(\mathrm{Fe})_{d\to p}$ et $(\mathrm{N})_{s\to p}$ pour le pic a_1 et de type $(\mathrm{N})_{s\to p}$ dans le cas du deuxième pic. Pour plus de détails, nous avons présenté la structure de bandes d'énergies de FeN. Nous montrons par la figure 3.14, que les transitions qui sont à la base des pics a_1 et a_2 s'effectuent aux voisinages des points de haute symétrie L et X, respectivement.

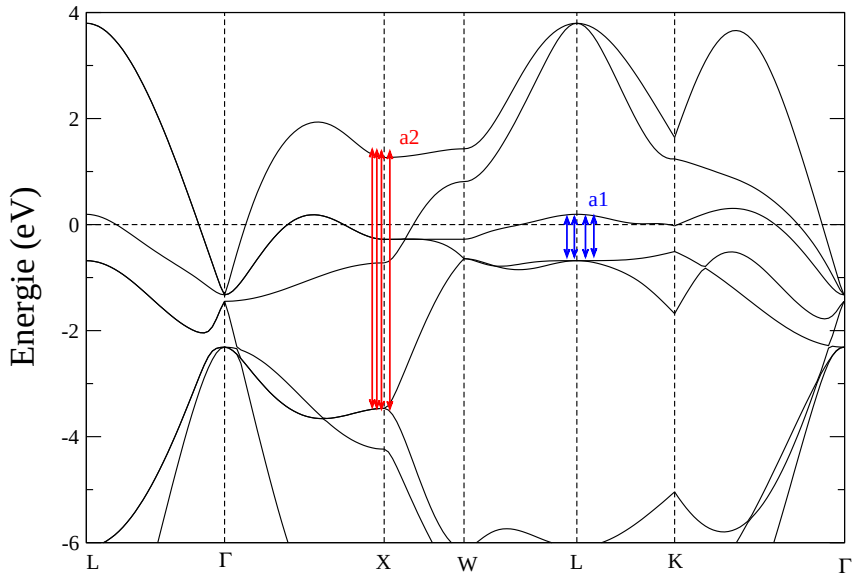

FIGURE 3.14 – *Structures de bandes d'énergie du nitrure FeN dans la phase RS (P), tracée selon les directions de haute symétrie. Les flèches indiquent les bandes et les régions impliquées dans la transition.*

Comme la transition dipolaire électrique conserve le spin (les transitions se font entre électrons de même spin), nous avons tracé les réponses optiques correspondant aux électrons de spins ↑ et ↓. Nous donnons par la figure 3.15, la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie de photon (ω), du nitrure de fer dans la phase F. Nous avons identifié quatre pics d'absorption, indiqués par b_1, b_2, b_3 et b_4, situés aux énergies : 0.57, 1.08, 4.55 et 4.95 eV. D'après la figure 3.15, il est clair que les pics b_1 et b_4 correspondent aux transitions électroniques de spin ↓ et les pics b_2 et b_3 aux transitions entre états de spin ↑. L'analyse des PDOS des atomes Fe et N (figure 3.16), montre que le pic situé à 0.57 est dû à une transition de type $(\mathrm{Fe})\downarrow_{d\to p}$, le deuxième pic situé à 1.08 eV, correspond aux transitions de type $(\mathrm{N})_{p\to s}$. Les pics b_3 et b_4 contribuent aussi aux transitions de type $(\mathrm{N})_{p\to s}$. A partir des bandes d'énergies du FeN dans la phase F, des états de spins ↑ et ↓, donnés par les figures 3.17 et 3.18, respectivement, nous remarquons que les pics b_2 et b_3, correspondant aux transitions entre électrons de spin ↑ sont dûs aux transitions entre bandes parallèles aux voisinages des points de haute symétrie X et M, respectivement. Quant aux pics b_1 et b_4 ils sont dûs aux transitions entre états de spin ↓, selon la direction $[MX]$ et autour du point Γ, respectivement.

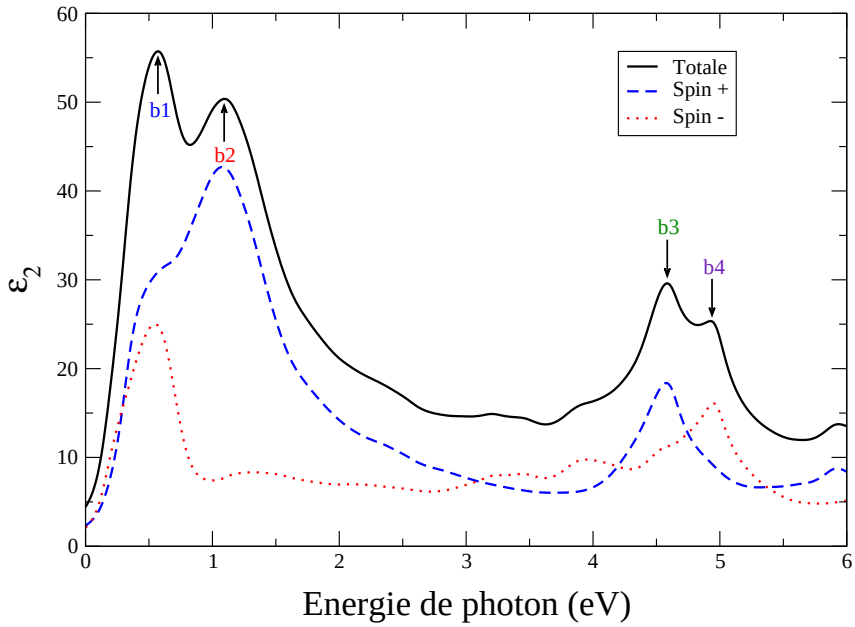

FIGURE 3.15 – *Partie imaginaire de la fonction diélectrique du nitrure FeN dans la phase RS (F).*

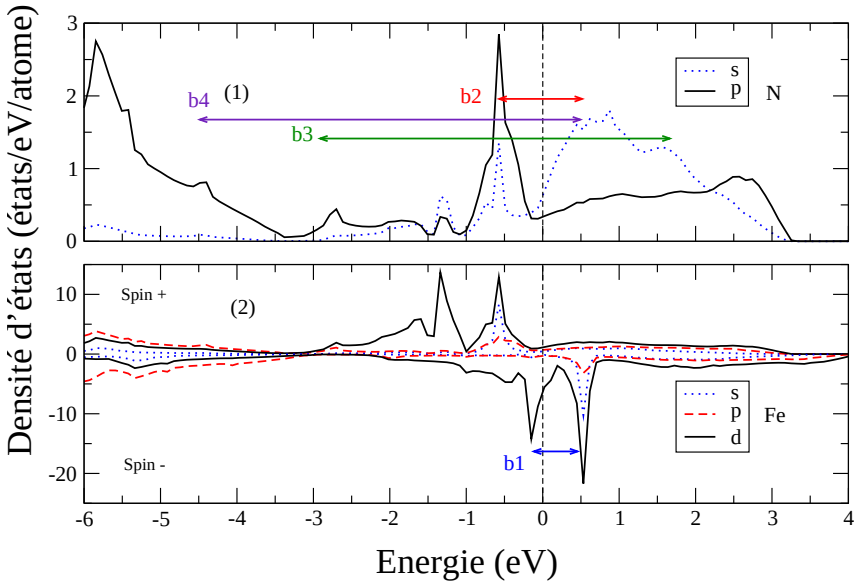

FIGURE 3.16 – *Densités d'états projetées du nitrure FeN dans la phase RS (F) : (1) de N et (2) de Fe. Les flèches montrent les pics impliqués dans les transitions correspondantes.*

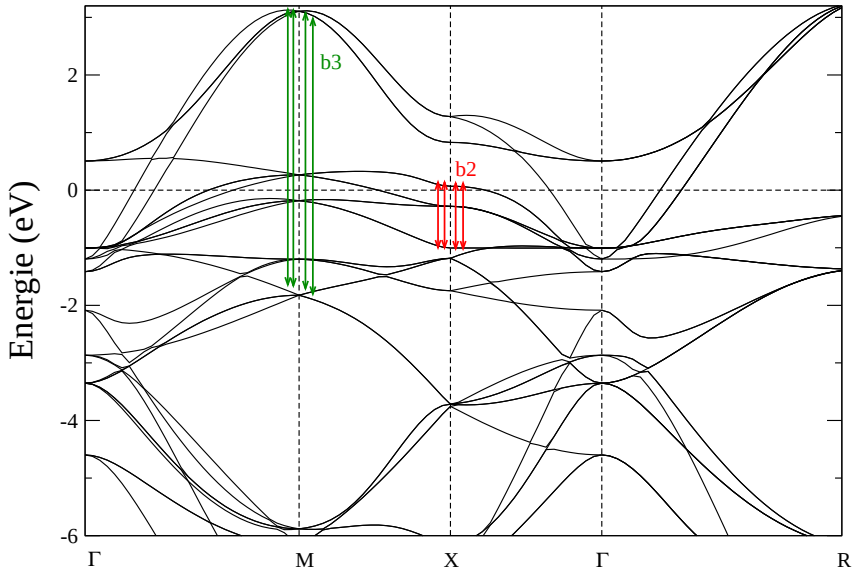

FIGURE 3.17 – *Structures de bandes d'énergie du nitrure FeN dans la phase RS (F) (spin ↑), tracée selon les directions de haute symétrie. Les flèches indiquent les bandes et les régions impliquées dans la transition.*

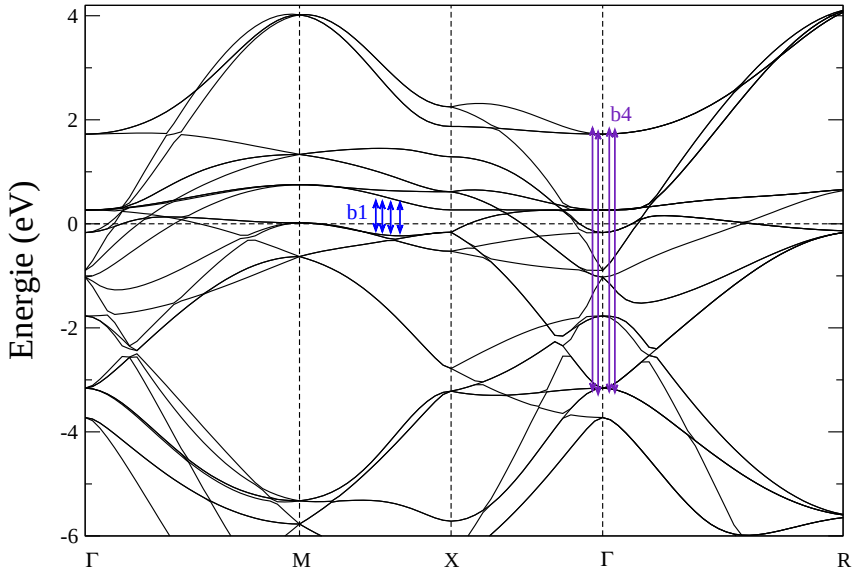

FIGURE 3.18 – *Structures de bandes d'énergie du nitrure FeN dans la phase RS (F) (spin ↓), tracée selon les directions de haute symétrie. Les flèches indiquent les bandes et les régions impliquées dans la transition.*

Nous procéderons de la même manière pour traiter la réponse optique du nitrure FeN dans la phase AF. Nous présentons par la figure 3.19, la constante diélectrique ε_2 donnée en fonction de l'énergie de photon ω, qui montre l'existence de quatre pics

d'absorption : b_5 situé à 0.17 eV, b_6 à 1.11 eV, b_7 à 3.80 eV et b_8 à 4.67 eV. Il faut noter qu'à l'état AF, le spectre optique provenant des états de spin ↑ est identique à celui des électrons de spin ↓. L'analyse des PDOS des atomes Fe et N, données par la figure 3.20, ne nous permet pas d'identifier l'origine du pic b_5. Cependant, le pic b_6 est dû aux transitions de types $(Fe)\uparrow\downarrow_{\ d\to p}$ et $(N)_{s\to p}$, les pics b_7 et b_8 aux transitions de types $(N)_{s\to p}$ et $(N)_{p\to s}$, respectivement. L'analyse de la structure de bandes d'énergies tracées selon les directions de haute symétrie, indique que le pic à 0.17 eV, qui n'a pas été identifié à partir des PDOS, correspond aux transitions électroniques entre bandes parallèles selon la direction $[MX]$. Le pic situé à 1.11 eV est dû aux transitions ayant lieu aux voisinage des points M et Γ. Le pic b_7 correspond aux transitions situées au point X et le pic b_8 le long de la direction $[MX]$ dans la zone de Brillouin, comme le montre la figure 3.21.

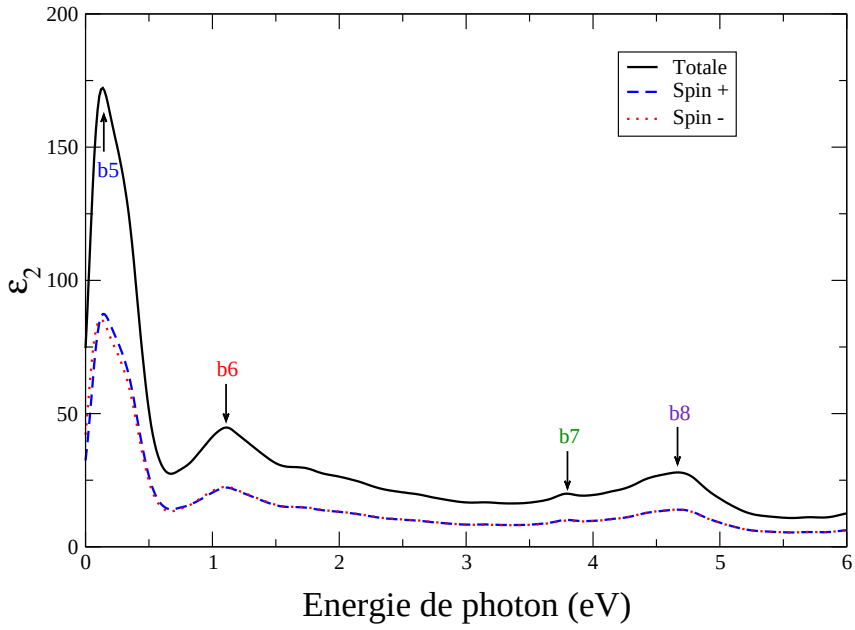

FIGURE 3.19 – *Partie imaginaire de la fonction diélectrique du nitrure FeN dans la phase RS (AF).*

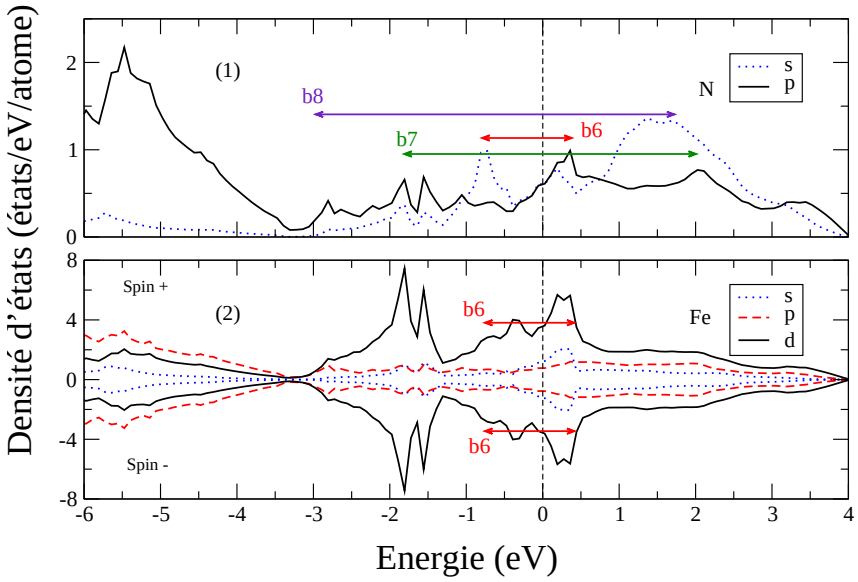

FIGURE 3.20 – *Densités d'états projetées du nitrure FeN dans la phase RS (AF) : (1) de N et (2) de Fe. Les flèches montrent les pics impliqués dans les transitions correspondantes.*

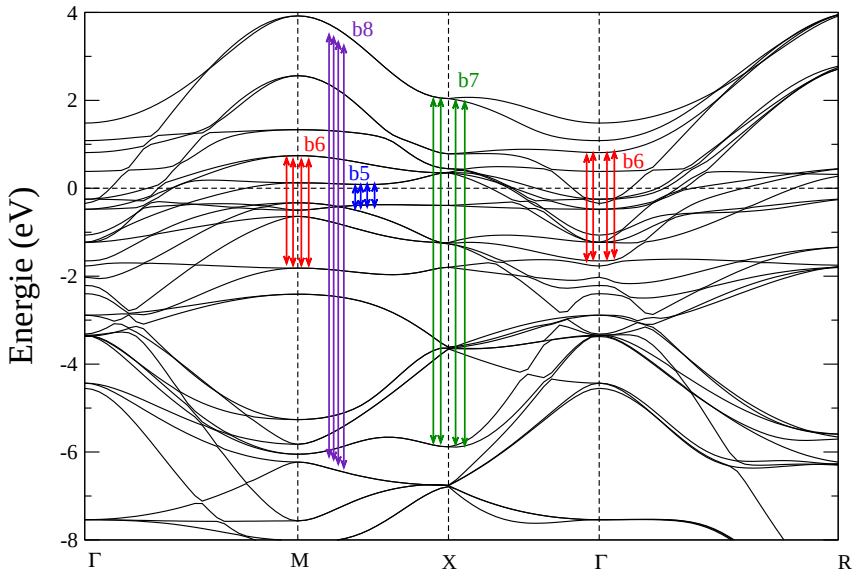

FIGURE 3.21 – *Structures de bandes d'énergie du nitrure FeN dans la phase RS (AF) (spin ↑), tracée selon les directions de haute symétrie. Les flèches indiquent les bandes et les régions impliquées dans la transition.*

Par ailleurs, dans la phase ZB du nitrure FeN, nos résultats donnent quatre pics d'absorption dans la courbe $\varepsilon_2(\omega)$ (figure 3.22), notés par : a_3, a_4, a_5 et a_6, situés à : 1.17, 1.78, 3.18 et 4.55 eV, respectivement. L'analyse des PDOS des atomes Fe et N, données par la figure 3.23, indique que le pic a_3 correspond aux transitons de types $(Fe)_{s\to p}$, $(Fe)_{d\to p}$ et $(N)_{s\leftrightarrow p}$, alors que le deuxième pic situé à 1.78 eV, il est dû aux transitions de types $(Fe)_{s\to p}$, $(Fe)_{d\leftrightarrow p}$ et $(N)_{p\to s}$. Les pics a_5 et a_6 correspondent aux transitons de types $(Fe)_{d\to p}$ et $(Fe)_{d\leftrightarrow p}$, respectivement. Les quatre pics sont également provoqués par des transitions entre des bandes d'énergie parallèles comme le montre la figure 3.24. Les pics a_3, a_4 et a_5 sont dûs aux transitions ayant lieux aux voisinages des points de haute symétrie X, W et L, respectivement. Le pic a_6 correspond aux transitions entre des bandes parallèles dans la direction $[\Gamma X]$.

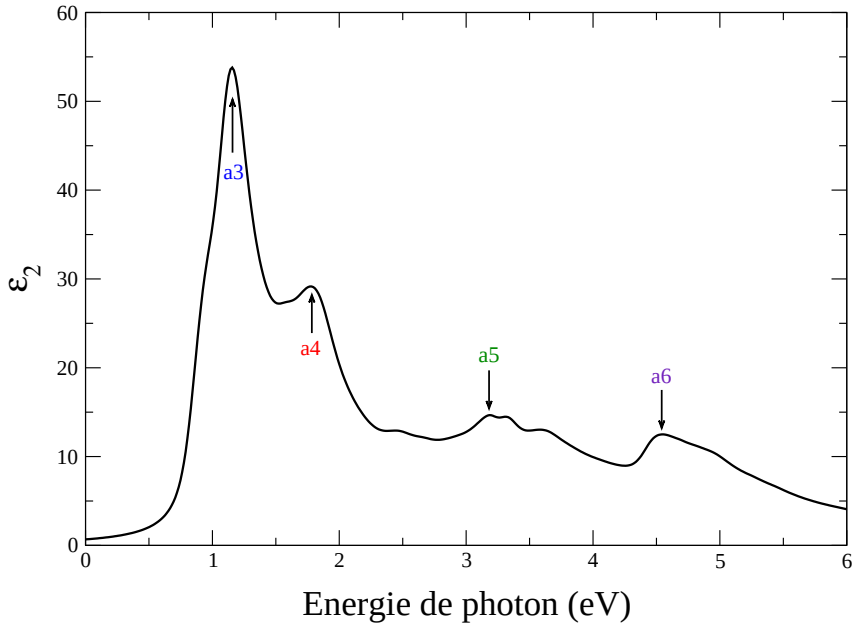

FIGURE 3.22 – *Partie imaginaire de la fonction diélectrique du nitrure FeN dans la phase ZB (P).*

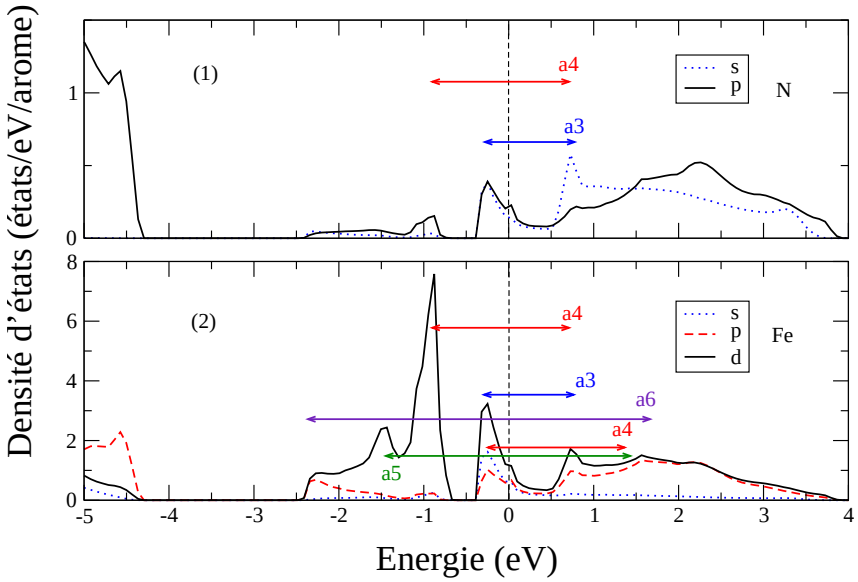

FIGURE 3.23 – *Densités d'états projetées du nitrure FeN dans la phase ZB (P) : (1) de N et (2) de Fe. Les flèches montrent les pics impliqués dans les transitions correspondantes.*

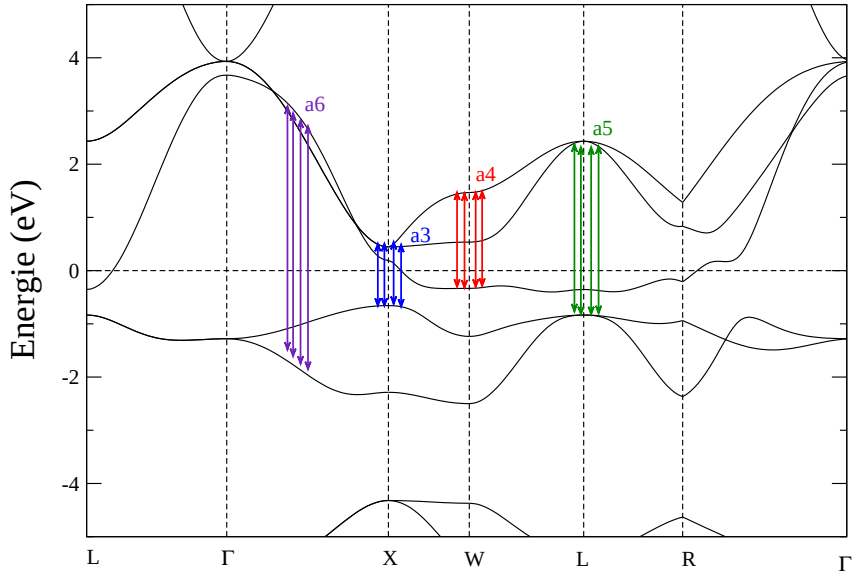

FIGURE 3.24 – *Structures de bandes d'énergie du nitrure FeN dans la phase ZB (P), tracée selon les directions de haute symétrie. Les flèches indiquent les bandes et les régions impliquées dans la transition.*

La table 3.5 résume les positions des pics relevé de la fonction diélectrique du FeN ainsi que les symétries orbitales des états concernés par les transitions inter-bandes.

Propriétés à l'équilibre	Pics	Energie (eV)	Type de transition
FeN-RS (P)	a_1	0.75	$(Fe)_{d\to p}$, $(N)_{s\to p}$
	a_2	4.86	$(N)_{s\to p}$
FeN-RS (F)	b_1	0.57	$(Fe)\downarrow_{d\to p}$
	b_2	1.08	$(N)_{p\to s}$
	b_3	4.55	$(N)_{p\to s}$
	b_4	4.95	$(N)_{p\to s}$
FeN-RS (AF)	b_5	0.17	$(Fe)\uparrow\downarrow_{d\to p}$
	b_6	1.11	$(Fe)\uparrow\downarrow_{d\to p}$, $(N)_{s\to p}$
	b_7	3.80	$(N)_{s\to p}$
	b_8	4.67	$(N)_{p\to s}$
FeN-ZB (P)	a_3	1.17	$(Fe)_{s\to p}$, $(Fe)_{p\to d}$, $(N)_{s\leftrightarrow p}$
	a_4	1.78	$(Fe)_{s\to p}$, $(Fe)_{d\leftrightarrow p}$, $(N)_{p\to s}$
	a_5	3.18	$(Fe)_{d\to p}$
	a_6	4.55	$(Fe)_{d\leftrightarrow p}$

TABLE 3.5 – *Positions des pics de la partie imaginaire de la fonction diélectrique du nitrure FeN et les transitions correspondantes, $\varepsilon_2(\omega)$ données par les figures 3.12, 3.15, 3.19, 3.22.*

A partir des résultats portés dans la première partie, nous pouvons dire que le nitrure FeN est plus stable et plus dure dans la structure RS que dans la structure ZB. L'état fondamental du nitrure de fer est ferromagnétique avec un paramètre de réseau de 4.00 Å et un moment magnétique de 1.26 μ_B sur l'atome de fer. Les configurations ferromagnétique et antiferromagnétique sont considérées comme deux formes possibles d'un état dégénéré, vue la très faible différence en énergie totale qui n'est que de 0.006 eV. Le moment magnétique sur l'atome de fer dans le cas AF est de 1.98 μ_B. Nous avons remarqué l'absence de gap d'énergie dans la structure de bandes, le FeN possède donc un caractère métallique.

La réponse optique du nitrure FeN est plus riche en pics d'absorption dans la phase ZB, RS (F) et RS (AF). Par contre, la phase RS (P) ne présente que deux pics d'absorption.

Par comparaison des spectres optiques des états les plus stables du nitrure de fer, à savoir RS (F) est ZB (P), nous remarquons que les pics de la partie imaginaire de la fonction diélectrique se situent dans deux fenêtres d'énergie distinctes : la première entre 0.57 et 1.78 eV et la deuxième entre 3.18 et 4.95 eV.

Nous avons remarqué, dans les quatre cas étudiés du nitrure de fer, l'existence des pics d'absorption importants aux basses fréquences, qui sont essentiellement dûs aux transitions de type $(Fe)_{d\rightarrow p}$.

3.4 Nitrure de cobalt (CoN)

Le composé CoN est souvent étudié simultanément avec le FeN [83, 85], ce qui est probablement dû à l'ordre ferromagnétique des deux métaux Fe et Co. Il a été synthétisé au départ dans une structure RS par O. Shmitz-Dumont et *al.* [89], qui l'ont préparé par la décomposition thermique du $Co(NH_2)_3$. Le paramètre de réseau est estimé à 4.26 Å. Juste après, une étude par DRX [90] lui attribue une structure cubique, avec un paramètre de réseau de 4.28 Å. Récemment, K. Suzuki et *al.* [91] ont préparé le nitrure CoN monophasé par la méthode de pulvérisation réactive. Sa structure cristalline est déterminée par la technique DRX, elle est de type ZB avec un paramètre de réseau de 4.297 Å. Des travaux théoriques prédisent que la structure de type ZB est plus stable comparée à la structure RS [72, 92, 93]. D'autres auteurs prédisent une transformation de la structure ZB vers RS sous l'effet de la pression [83]. Mais comme dans le cas du FeN, la structure RS a été trouvée plus stable que la ZB, par d'autres calculs [94]. En ce qui concerne la structure cristalline,la situation est aussi controversé pour CoN comme pour le cas de FeN.

3.4.1 Propriétés structurales et électroniques

Dans cette section, les résultats des calculs sur le CoN seront exposés et discutés de façon similaire à celle du nitrure de fer. Nous avons considéré les trois configurations magnétiques, à savoir, P, F et AF pour chacune des deux structures cristallines RS et ZB. Nous avons constaté que les états F et AF convergent toujours vers l'état P ; ce qui est conforme aux données expérimentales et théoriques. Nous avons donc restreint notre étude uniquement sur l'état P. L'étude de la variation de l'énergie en fonction du paramètre de réseau (figure 3.25), indique que la structure de type RS est plus stable par rapport à ZB.

Les paramètres de réseau calculés sont donnés dans la table 3.6. Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux. Le paramètre de réseau calculé (3.98 Å) du nitrure CoN dans la phase RS (P) (la seule phase trouvée dans le présent travail) est loin des valeurs expérimentales qui sont : 4.27 [89] et 4.28 Å [90]. L'erreur est estimée à 7 % par rapport aux résultats expérimentaux. Par contre, notre résultat est très proches des valeurs théoriques obtenus par d'autres auteurs : 3.964 [83] et 4.05 Å [92]. Le paramètre de réseau dans la phase ZB (P) est de 4.27 Å, il est en bon accord avec le résultat expérimental : 4.297 Å [91] et théoriques : 4.215 [83], 4.29 [92] et 4.297 Å [93]. Notre résultat n'est sous-estimé que de 0.6 % par rapport à l'expérience.

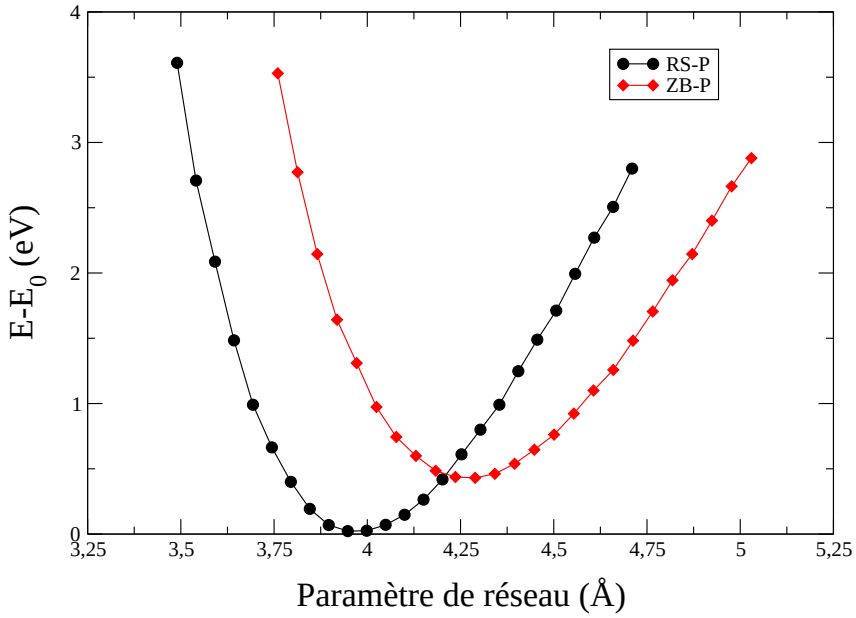

FIGURE 3.25 – *Energie totale du nitrure CoN en fonction du paramètre de réseau à l'état P des phases RS et ZB.*

Propriétés à l'équilibre	E-E$_0$ (eV)	a$_0$(Å)	B (GPa)
CoN-RS (P)	0.000	3.98	368
		3.964 [a]	293 [j]
		4.05 [j]	
		Exp. 4.27 [k]	
		4.28 [n]	
CoN-ZB (P)	0.410	4.27	241
		4.215 [a]	256 [j,l]
		4.29 [j]	283 [a]
		4.297 [l]	
		Exp. 4.297 [m]	

[a] Ref. [83], [j] Ref. [92], [k] Ref. [89], [l] Ref. [93], [m] Ref. [91], [n] Ref. [90].

TABLE 3.6 – *Propriétés structurales du nitrure CoN à l'équilibre en phases RS et ZB. L'énergie (E-E$_0$) désigne la différence entre l'énergie totale du système (E) et l'énergie de l'état le plus stable (E$_0$). Paramètre de réseau (a$_0$) et module de compressibilité (B).*

Comme dans le cas du nitrure FeN, les calculs du module de compressibilité du CoN (table 3.6), indiquent que la phase RS est plus dure par rapport à la phase ZB. Nos résultats sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques [83, 92, 93].

Nous présentons sur les figures 3.26 et 3.27, les PDOS des atomes de Co et N ainsi que la structure de bandes du composé CoN, selon les directions de haute symétrie, à l'état P des phases RS et ZB. Nous constatons à partir de la structure de bandes, l'absence de gap d'énergie, ce qui nous conduit à dire que le nitrure de cobalt est métallique. Nous constatons aussi à partir des PDOS, l'apparition des pics aux voisinage du niveau de Fermi, qui pourrait favoriser l'existence des transitions optiques.

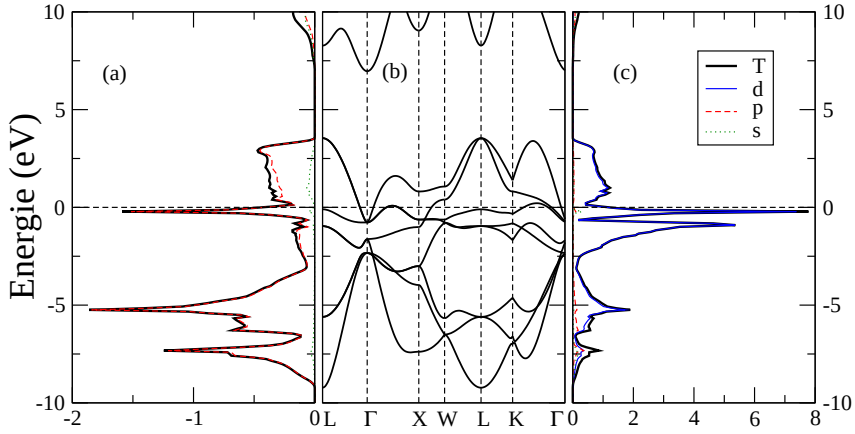

FIGURE 3.26 – *Structure de bandes du nitrure CoN dans la phase RS (P) (au milieu), densités d'états projetées de N (à gauche) et de Co (à droite).*

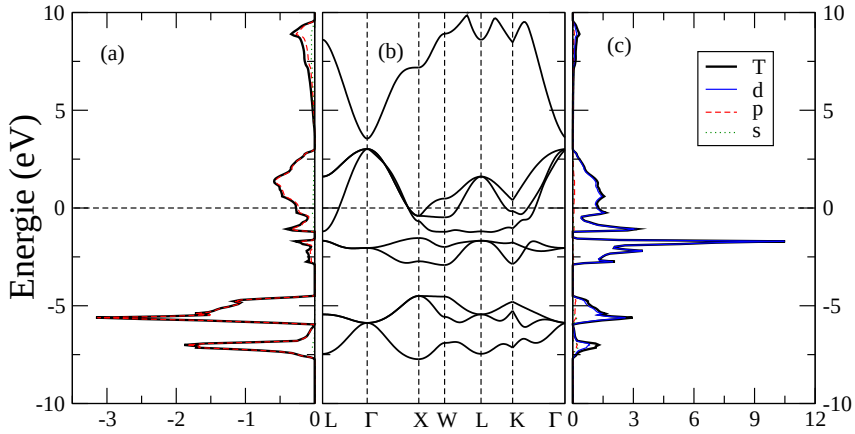

FIGURE 3.27 – *Structure de bandes du nitrure CoN dans la phase ZB (P) (au milieu), densités d'états projetées de N (à gauche) et de Co (à droite).*

Par comparaison entre les états localisés des atomes N et Co du nitrure CoN, tracés en phases RS et ZB, donnés par les figures 3.26 et 3.27, nous remarquons que les états profonds sont très affectés par le type de la structure cristalline. En effet, nous constatons l'apparition d'un gap d'environ 0.5 eV dans la zone des états profonds du composé CoN dans la phase ZB, qui est absent dans la structure de bandes dans la phase RS. Nous avons aussi remarqué l'apparition d'un pic important, au voisinage

du niveau de Fermi, qui n'existe pas dans la phase ZB. Pour les densités de l'atome de Co, nous remarquons que les états profonds qui étaient dans la structure ZB, se transforment en états de conduction dans la structure RS. Nous remarquons aussi que la densité d'état au niveau de Fermi est très faible dans les deux phases RS et ZB, cela justifie l'absence du magnétisme dans le composé CoN.

3.4.2 Propriétés optiques

3.4.2.1 Partie réelle de la fonction diélectrique

Nous présentons dans la figure 3.28, la variation de la constante diélectrique ε_1 en fonction de l'énergie du photon ω, du nitrure de cobalt dans le cas des structures RS et ZB. Les deux courbes montent l'existence d'un seul pic pour chaque type de structure, situés à 0.32 et 0.93 eV, respectivement, ainsi qu'une variation brutales à 4.5 eV dans la phase RS.

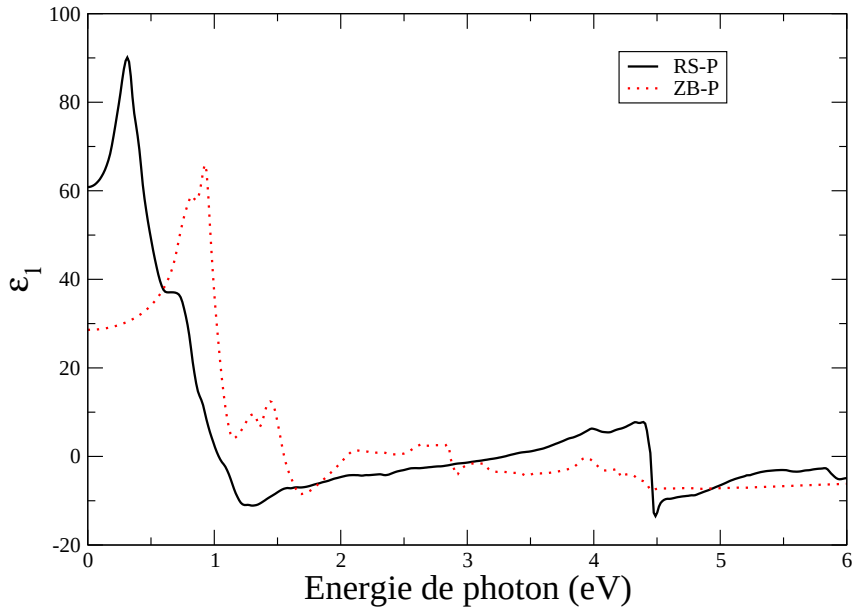

FIGURE 3.28 – *Partie réelle de la fonction diélectrique du nitrure de cobalt à l'état P des phases RS et ZB.*

3.4.2.2 Partie imaginaire de la fonction diélectrique

Nous présentons sur la figure 3.29, la variation de la constante diélectrique ε_2 en fonction de l'énergie de photon ω, du nitrure de cobalt dans le cas de la structure RS. La courbe montre l'existence de deux pics d'absorption : un situé à 0.84 eV noté par c_1 et l'autre situé à 4.45 eV indiqué par c_2.

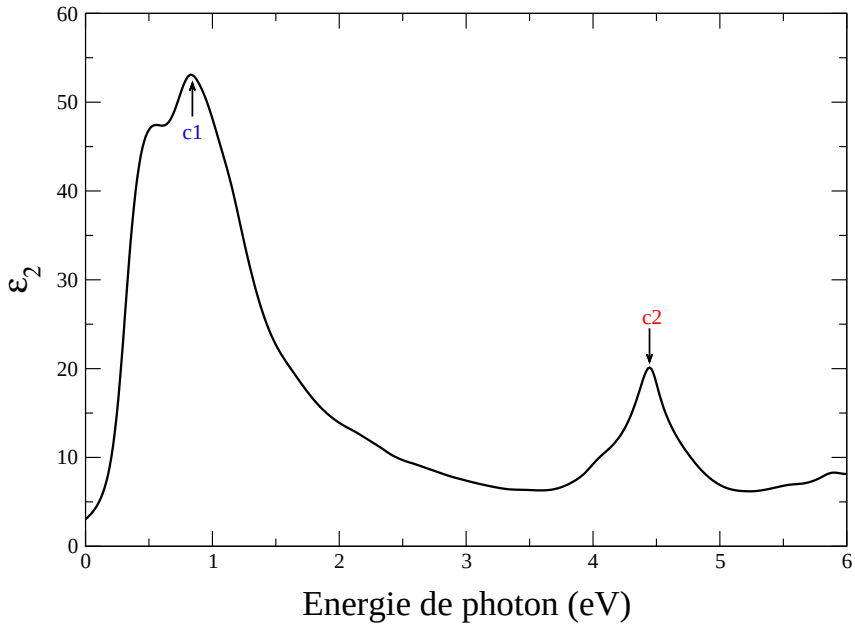

FIGURE 3.29 – *Partie imaginaire de la fonction diélectrique du nitrure CoN dans la phase RS (P).*

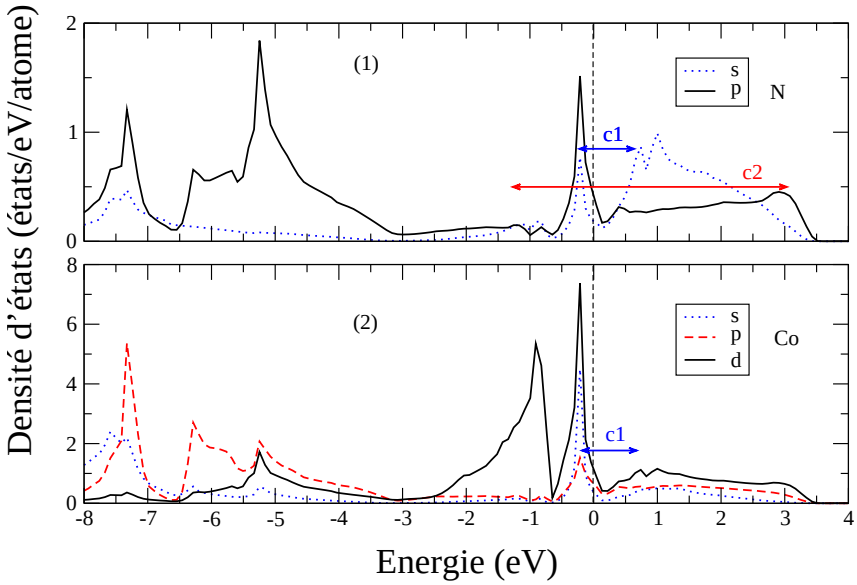

FIGURE 3.30 – *Densités d'états projetées du nitrure CoN dans la phase RS (P) : (1) de N et (2) de Co. Les flèches montrent les pics impliqués dans les transitions correspondantes.*

L'analyse des PDOS données par la figure 3.30, indique que le premier pic est dû aux transitions de types $(Co)_{p\rightarrow d}$ et $(N)_{s\leftrightarrow p}$, le deuxième pic correspond aux transitions de type $(N)_{s\rightarrow p}$. A partir de la structure de bandes d'énergie, donnée par la figure 3.31, nous constatons que les deux pics c_1 et c_2 proviennent des transitions entre bandes parallèles autour des points W et L de la zone de Brillouin, respectivement.

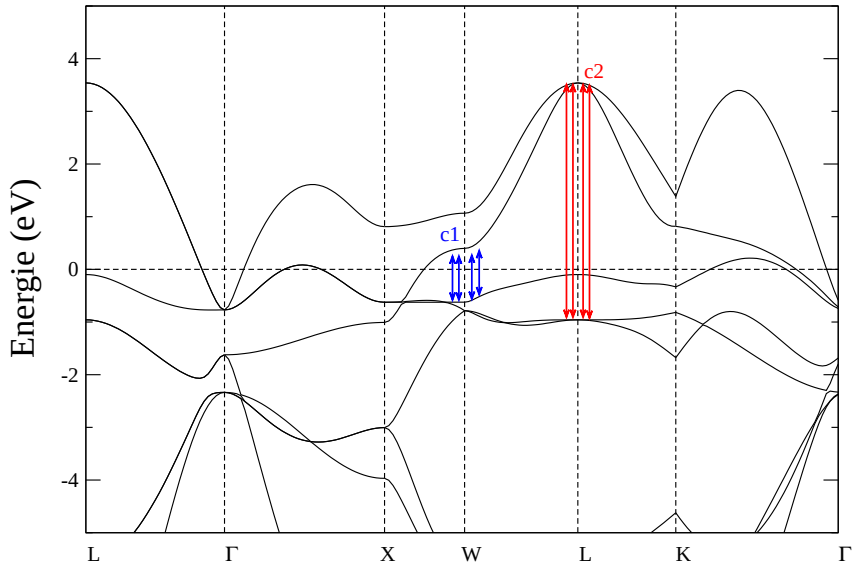

FIGURE 3.31 – *Structures de bandes d'énergie du nitrure CoN dans la phase RS (P), tracée selon les directions de haute symétrie. Les flèches indiquent les bandes et les régions impliquées dans la transition.*

La courbe présentant $\varepsilon_2(\omega)$ de la phase ZB est plus riche en pics d'absorption comparée au cas de la structure RS. Elle présente quatre pics, notés par c_3, c_4, c_5 et c_6 situés à 1.04, 1.51, 2.21 et 2.86 eV, respectivement (figure 3.32). A partir des PDOS des atomes Co et N du système dans la phase ZB, donné par la figure 3.33, nous remarquons que le pic c_3 est dû aux transitions de types $(Co)_{p\leftrightarrow d}$ et $(N)_{s\rightarrow p}$. Le pic c_4 est attribué aux transitions de types $(Co)_{p\leftrightarrow d}$, $(Co)_{s\rightarrow p}$ et $(N)_{s\rightarrow p}$. Le pic situé à 2.21 eV provient des transitions de types $(Co)_{d\rightarrow p}$ et $(N)_{s\rightarrow p}$, de même pour le pic situé à 2.86 eV. La structure de bandes d'énergie présentée par la figure 3.34 montre que les deux pics c_3 et c_6, sont dûs aux transitons électroniques s'effectuant entre bandes parallèles aux voisinages des points de haute symétrie W et L, respectivement.

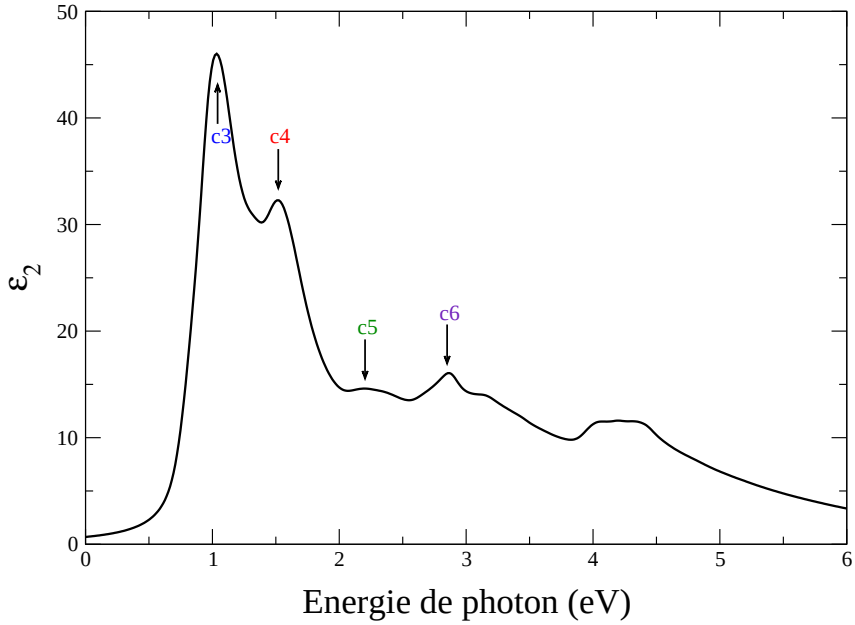

FIGURE 3.32 – *Partie imaginaire de la fonction diélectrique du nitrure CoN dans la phase ZB (P).*

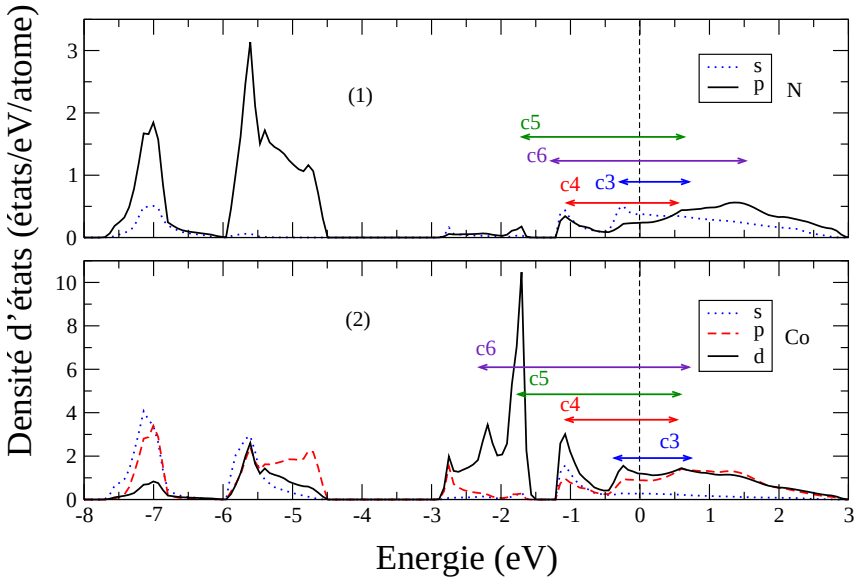

FIGURE 3.33 – *Densités d'états projetées du nitrure CoN dans la phase ZB (P) : (1) de N et (2) de Co. Les flèches montrent les pics impliqués dans les transitions correspondantes.*

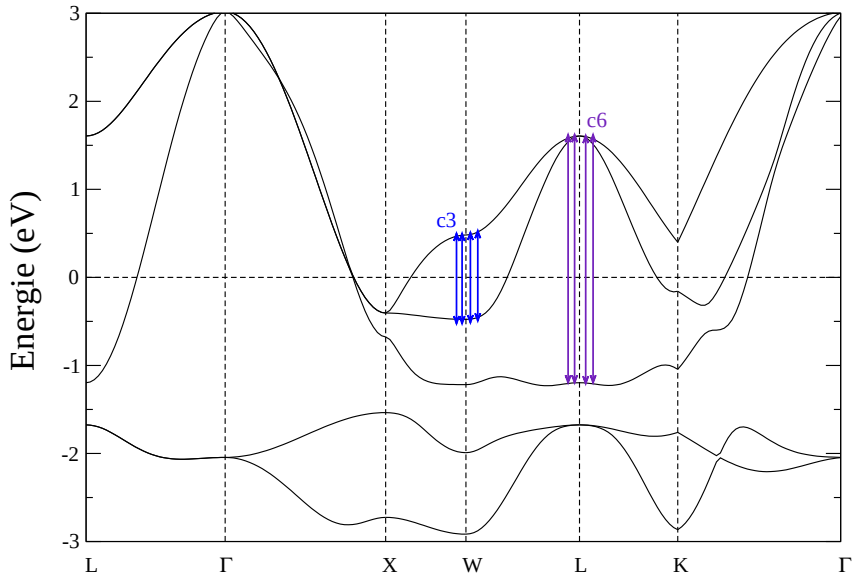

FIGURE 3.34 – *Structures de bandes d'énergie du nitrure CoN dans la phase ZB (P), tracée selon les directions de haute symétrie. Les flèches indiquent les bandes et les régions impliquées dans la transition.*

Nous présentons par la table 3.7, les positions des pics de la fonction diélectrique du nitrure CoN ainsi que les transitions inter-bandes correspondantes.

Propriétés à l'équilibre	Pics	Energie (eV)	Type de transition
CoN-RS (P)	c_1	0.84	$(Co)_{p\to d}$, $(N)_{s\leftrightarrow p}$
	c_2	4.45	$(N)_{s\to p}$
CoN-ZB (P)	c_3	1.04	$(Co)_{p\leftrightarrow d}$, $(N)_{s\to p}$
	c_4	1.51	$(Co)_{p\leftrightarrow d}$, $(Co)_{s\to p}$, $(N)_{s\to p}$
	c_5	2.21	$(Co)_{d\to p}$, $(N)_{s\to p}$
	c_6	2.86	$(Co)_{d\to p}$, $(N)_{s\to p}$

TABLE 3.7 – *Positions des pics de la partie imaginaire de la fonction diélectrique du nitrure CoN et les transitions correspondantes, $\varepsilon_2(\omega)$ données par les figures 3.29, 3.32.*

A travers des résultats présentés dans la deuxième partie de ce chapitre, nous pouvons dire que le nitrure CoN est plus stable dans la structure RS, que dans la structure ZB et que la structure RS est plus dure par rapport à la structure ZB. L'état fondamental du nitrure de cobalt est paramagnétique. Nous avons remarqué l'absence de gap d'énergie dans la structure de bandes, donc le CoN possède un caractère métallique.

Le nitrure CoN possède exactement le même comportement optique que le nitrure de fer. La réponse optique de la phase RS montre deux pics, quant à la phase ZB, elle indique la présence de quatre pics d'absorption. Nous avons remarqué, dans

les deux cas étudiés du nitrure CoN, l'existence des pics d'absorption important aux basses fréquences, ils sont essentiellement dûs aux transitions de types $(\mathrm{Co})_{d\to p}$ et $(\mathrm{N})_{s\to p}$.

3.5 Nitrures de nickel et de cuivre (NiN et CuN)

Les nitrures de nickel et de cuivre ne sont pas encore synthétisés. Cependant, quelques travaux théoriques ont été réalisés sur l'étude de la structure électronique de ces deux nitrures. Nous pouvons citer le travail de H. Wang et *al.* qui ont étudié la structure électrique et les propriétés magnétiques des nitrures CoN, NiN et CuN dans plusieurs structures [92]. C. Paduani et *al.* ont étudié la structure de bandes des nitrures CoN, NiN et CuN dans la phase ZB [93]. Dans ce qui suit, nous allons présenter la stabilité des deux nitrures NiN et CuN dans les structures cristallines de type RS et ZB, ainsi que les propriétés optiques de ces deux nitrures.

3.5.1 Propriétés structurales et électroniques

Notre étude montre que les deux nitrures NiN et CuN satisfont aux critères de stabilité thermodynamique et mécanique (table 3.3, § 3.2.1), ils sont donc synthétisables dans les deux types de structures cristallines RS et ZB. Nous avons aussi montré que la structure RS est plus stable par rapport à la structure ZB, dans le cas des deux nitrures, comme c'est indiqué par les figures 3.35 et 3.36, où nous avons tracé l'énergie totale du système en fonction du paramètre de réseau.

Nous présentons dans les tables 3.8 et 3.9, les résultats de calculs des paramètres de réseau à l'équilibre et les modules de compressibilité des nitrures NiN et CuN, respectivement. Le paramètre de réseau calculé (4.02 Å) du NiN dans la phase RS est très proche de la valeur trouvée par Wang [92] qui est de 4.06 Å. De même, la valeur trouvée dans la phase ZB du NiN qui est de 4.34 Å est similaire à la valeur trouvée par Wang et Paduani [92, 93] qui est de 4.32 Å. Dans le cas du nitrure de cuivre, nos résultats montrent un bon accord avec les résultats théoriques. Le paramètre de réseau de CuN dans la phase RS est de 4.12 Å, il est presque identique au résultat trouvé par Wang qui est de 4.17 Å. La même remarque est faite pour le paramètre de réseau de CuN dans phase ZB qui est de 4.34 Å à comparer avec les résultats des auteurs Wang et Paduani (4.44 Å) et Kanoun (4.477 Å) [95].

Les valeurs calculées du module de compressibilité des nitrures de nickel et de cuivre, montrent que la structure RS est plus dure que la structure ZB. Nos résultats, en général, sont en bon accord avec les autres résultats théoriques (tables 3.8 et 3.9).

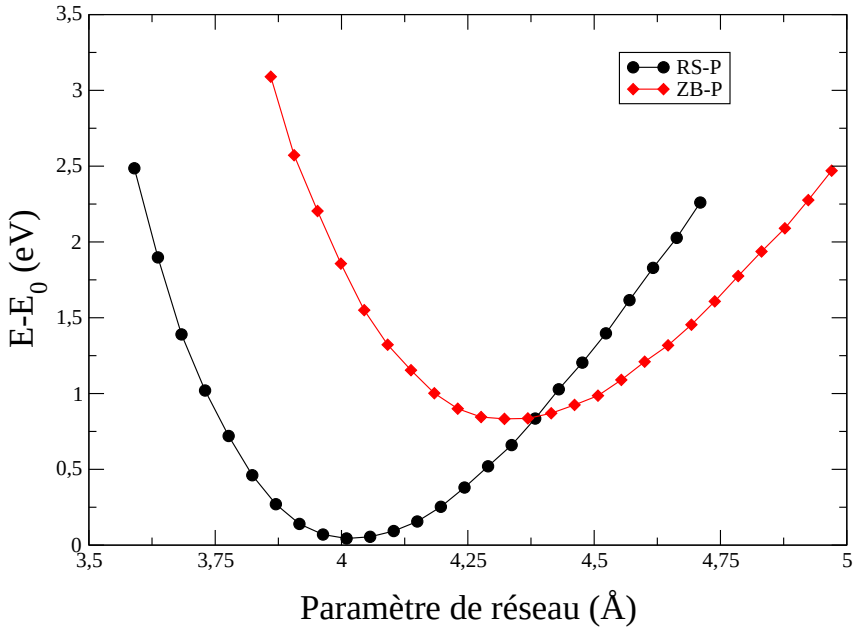

FIGURE 3.35 – *Energie totale du nitrure NiN en fonction du paramètre de réseau à l'état P des phases RS et ZB.*

Propriétés à l'équilibre	E-E$_0$ (eV)	a$_0$(Å)	B (GPa)
NiN-RS (P)	0.000	4.02	306
		4.06 [k]	252 [k]
NiN-ZB (P)	0.788	4.34	206
		4.32 [k,l]	206 [k,l]

[k] Ref. [92], [l] Ref. [93].

TABLE 3.8 – *Propriétés structurales du nitrure NiN à l'équilibre en phases RS et ZB. L'énergie (E-E$_0$) désigne la différence entre l'énergie totale du système (E) et l'énergie de l'état le plus stable (E$_0$). Paramètre de réseau (a$_0$) et module de compressibilité (B).*

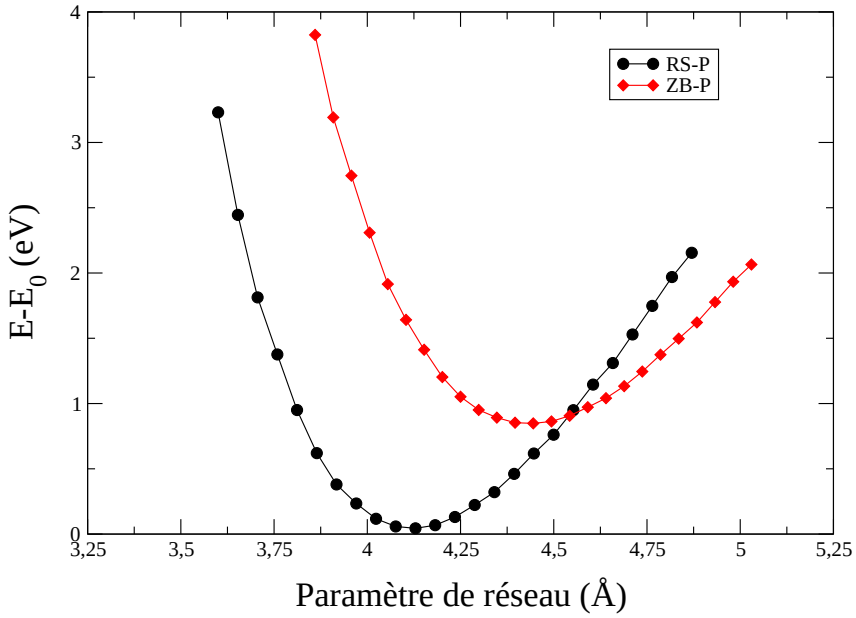

FIGURE 3.36 – *Energie totale du nitrure CuN en fonction du paramètre de réseau à l'état P des phases RS et ZB.*

Propriétés à l'équilibre	E-E$_0$ (eV)	a$_0$(Å)	B (GPa)
CuN-RS (P)	0.000	4.12	234
		4.17 [k]	207 [k]
CuN-ZB (P)	0.802	4.43	173
		4.44 [k,l]	158 [k,l]
		4.477 [m]	165 [m]

[k] Ref. [92], [l] Ref. [93], [m] Ref. [95].

TABLE 3.9 – *Propriétés structurales du nitrure CuN à l'équilibre en phases RS et ZB. L'énergie (E-E$_0$) désigne la différence entre l'énergie totale du système (E) et l'énergie de l'état le plus stable (E$_0$). Paramètre de réseau (a$_0$) et module de compressibilité (B).*

Nous présentons sur les figures 3.37 et 3.38, les PDOS des atomes Ni et N ainsi que la structure de bandes du composé NiN, à l'état P des phases RS et ZB, respectivement. Nous remarquons que les états profonds de Ni et de N sont très affectés par le type de la structure cristalline. En effet, nous constatons une répartition des états profonds en deux groupes, dans le cas de la structure ZB, séparé par un gap. Nous notons aussi une très faible densité d'états au niveau de Fermi, ce qui confirme le caractère paramagnétique du nitrure de nickel. Nous avons également remarqué l'absence de gap d'énergie à travers la structure de bandes, ce qui nous mène à conclure que le NiN possède un caractère métallique.

Dans les figures 3.39 et 3.40, nous traçons les PDOS des atomes Cu et N ainsi que la structure de bandes du composé CuN dans les phases RS et ZB. Nous constatons que le CuN possède pratiquement la même structure électronique que le NiN.

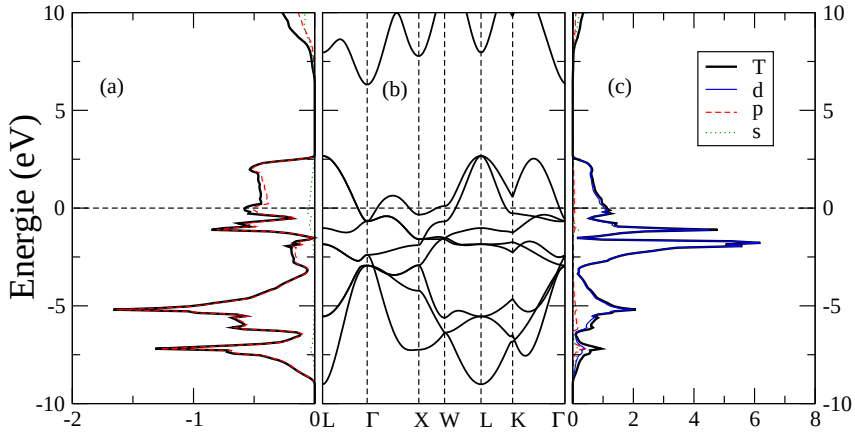

FIGURE 3.37 – *Structure de bandes du nitrure NiN dans la phase RS (P) (au milieu), densités d'états projetées de N (à gauche) et de Ni (à droite).*

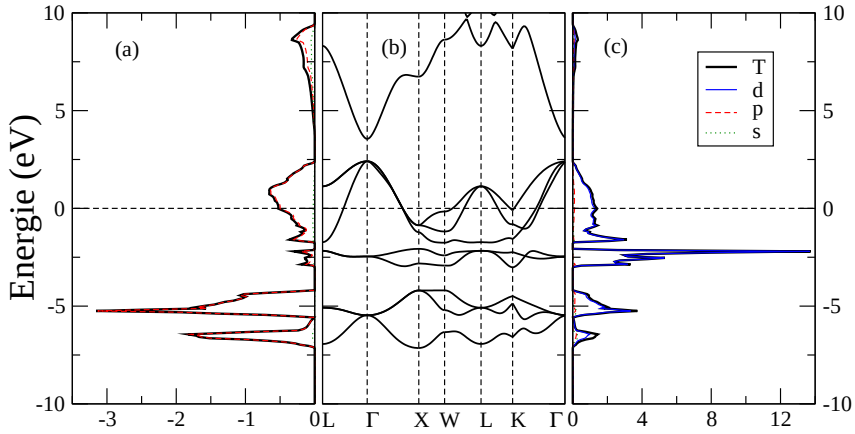

FIGURE 3.38 – *Structure de bandes du nitrure NiN dans la phase ZB (P) (au milieu), densités d'états projetées de N (à gauche) et de Ni (à droite).*

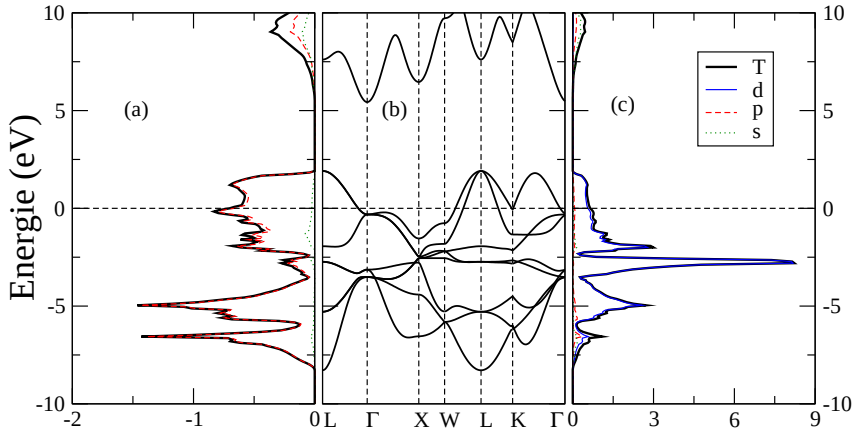

FIGURE 3.39 – *Structure de bandes du nitrure CuN dans la phase RS (P) (au milieu), densités d'états projetées de N (à gauche) et de Cu (à droite).*

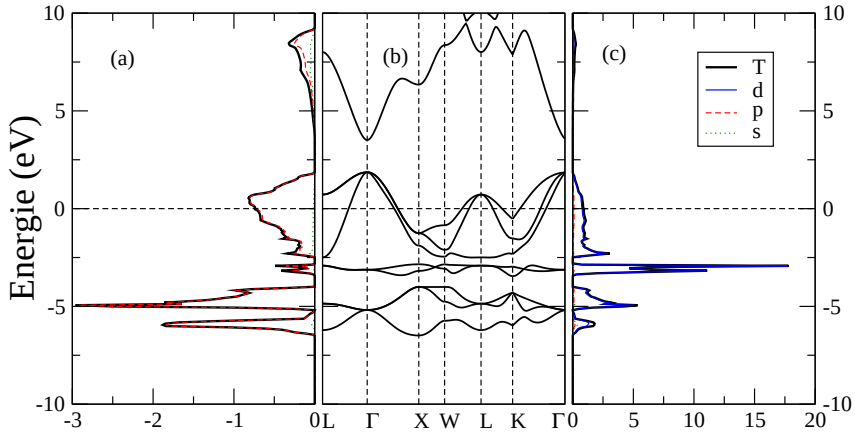

FIGURE 3.40 – *Structure de bandes du nitrure CuN dans la phase ZB (P) (au milieu), densités d'états projetées de N (à gauche) et de Cu (à droite).*

3.5.2 Propriétés optiques

Nous présentons par les figures 3.41 et 3.42, les courbes de la constante diélectrique ε_1 données en fonction de l'énergie de photon ω, des deux nitrures NiN et CuN, respectivement. Nous n'allons pas discuter ces courbes en détail, car nous nous intéressons plutôt à la partie imaginaire de la fonction diélectrique, nous rappelons que les deux grandeurs sont reliées par la relation de Kramers-Kronig. Dans le cas du NiN dans la phase RS, nous remarquons l'existence de deux pics d'absorptions situés à 0.19 et 0.59 eV, respectivement. Dans la phase ZB, le pic est situé à 0.74 eV. Quant au nitrure CuN, la courbe $\varepsilon_1(\omega)$ présente un pic d'absorption à 0.86 eV, dans la structure RS et un autre à 1.11 eV dans la phase ZB.

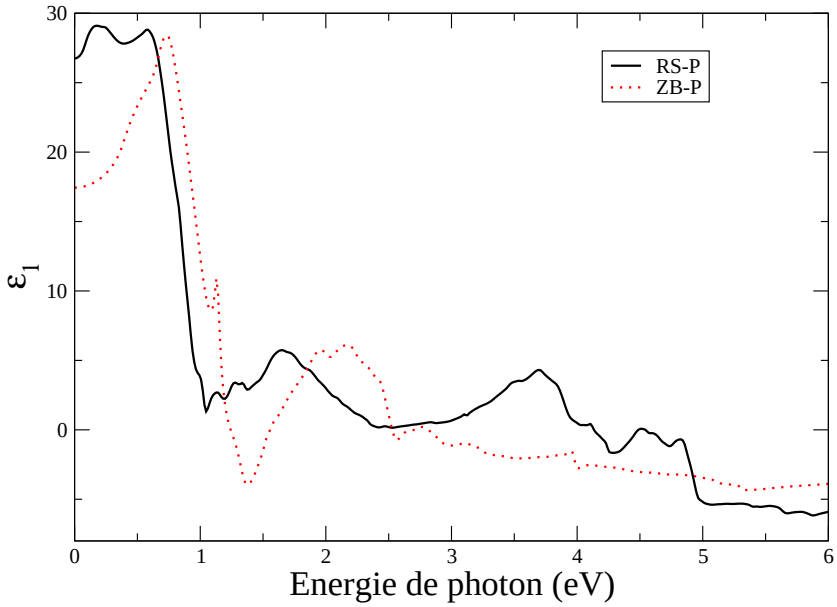

FIGURE 3.41 – *Partie réelle de la fonction diélectrique du nitrure NiN (P) des phases RS et ZB.*

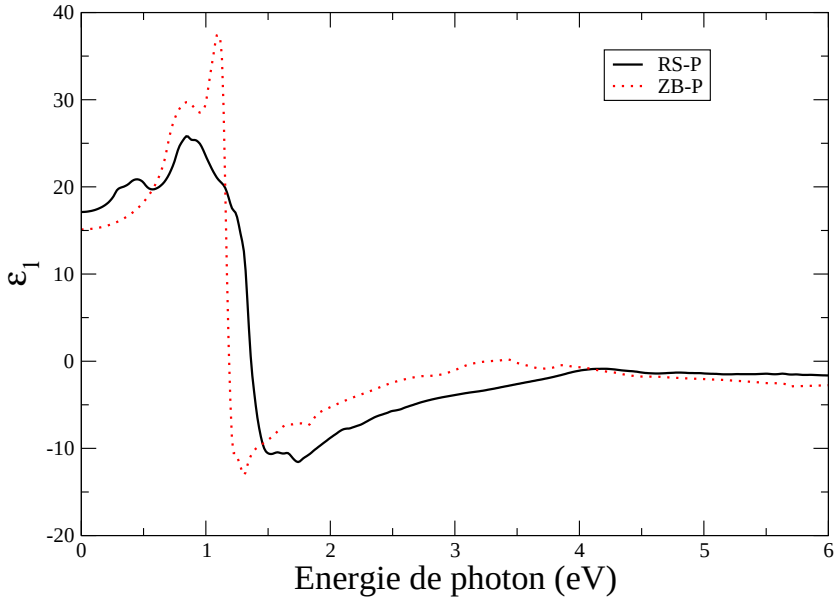

FIGURE 3.42 – *Partie réelle de la fonction diélectrique du nitrure CuN (P) des phases RS et ZB.*

La fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ du nitrure de nickel dans les phases RS et ZB, est donnée par la figure 3.43. Elle montre l'existence de quatre pics d'absorption, situés à 0.86, 1.92, 3.93 et 4.90 eV, notés par d_1, d_2, d_3 et d_4, respectivement, dans le cas de la structure RS. Quand à la structure ZB, elle présente seulement deux pics, notés

par d_5 et d_6 situés à 1.00 et 2.48 eV, respectivement. Nous avons aussi présenté dans la même figure, le spectre optique du nickel à l'état massif. En comparant les trois courbes, nous pouvons dire que l'azote enrichit les spectre optique du composé NiN et réduit la largeur du pic principale.

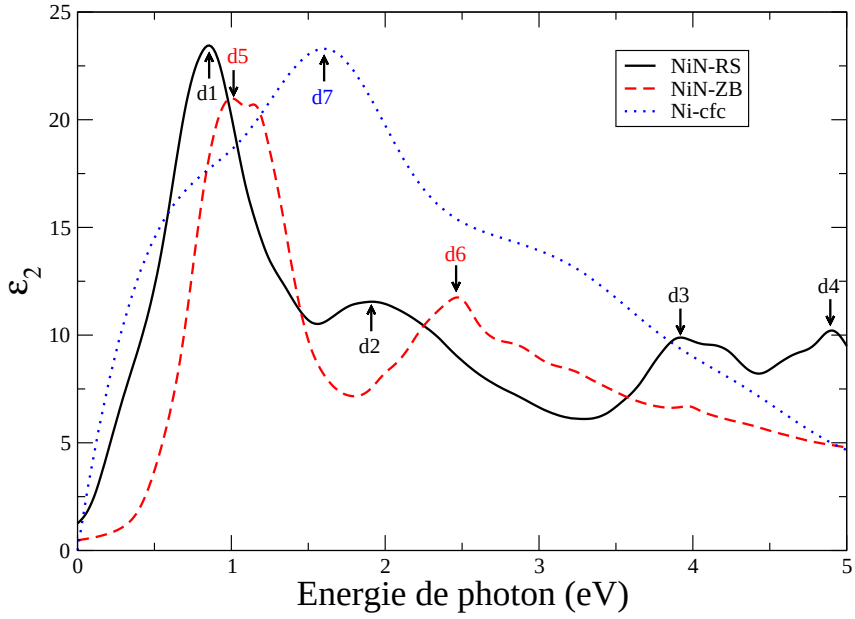

FIGURE 3.43 – *Partie imaginaire de la fonction diélectrique du nitrure NiN des phases RS et ZB et du nickel cfc.*

Les PDOS des atomes Ni et N du système NiN dans les phase RS, ont indiqué que les pics d_1, d_2 et d_3 sont dûs aux transitions effectuées uniquement dans l'azote, de type $(N)_{s\to p}$, le pic d_4 provient d'une transition de type $(N)_{p\to s}$. La structure de bandes d'énergie tracée le long des directions de haute symétrie, a montré que les deux pics d_1 et d_3 proviennent des transitions entre bandes parallèles autour des points W et L, respectivement.

A partir des PDOS des atomes Ni et N du système NiN dans la phase ZB, nous avons remarqué que les deux pics d_5 et d_6 sont également dûs aux transitions s'effectuant dans l'azote, elles sont de type $(N)_{s\to p}$. La structure de bande a montré que le pic d_6 est dû aux transitions entre bandes parallèles dans la structure de bande. Elles s'effectuent aux voisinages du point de haute symétrie L.

Les courbes des constantes diélectriques ε_2 données en fonction de l'énergie de photon ω, du CuN des phases RS et ZB et du cuivre pur, sont données par la figure 3.44. Elles montrent l'existence d'un seul pic d'absorption : dans la phase RS, il est noté par e_1 et situé à 1.36 eV. Dans la phase ZB, le pic est situé à 1.19 eV et noté par e_2. L'analyse des PDOS des atomes Cu et N a montré que les deux pics e_1 et e_2 sont dûs aux transitons électroniques de type $(N)_{s\to p}$. Dans le spectre du cuivre à l'état massif, nous avons également remarqué un seul pic noté e_3, situé à 1 eV. Nous

remarquons que la présence de l'azote abaisse le seuil d'absorption optique et réduit la largeur du spectre optique.

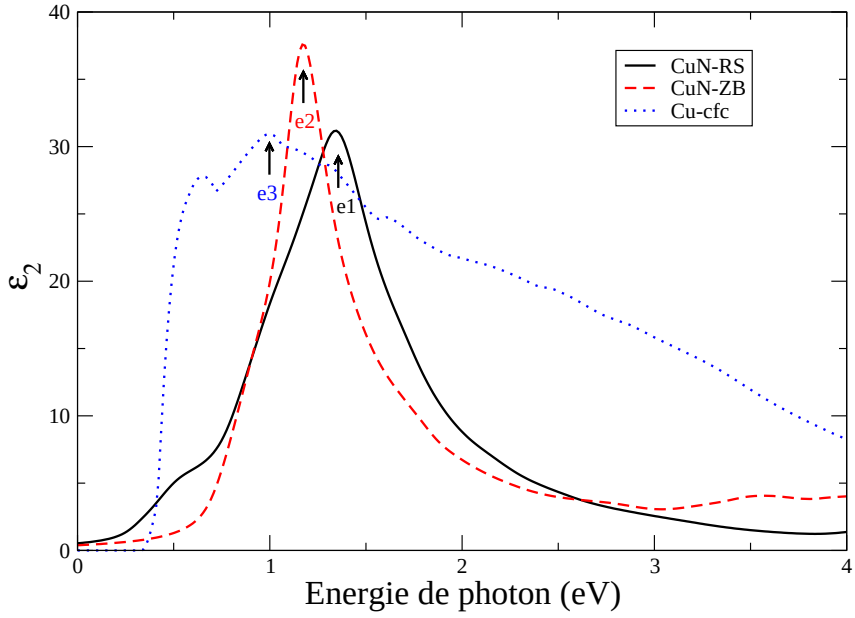

FIGURE 3.44 – *Partie imaginaire de la fonction diélectrique du nitrure CuN des phases RS et ZB et du cuivre cfc.*

Nous présentons par les tables 3.10 et 3.11, les positions des pics de la fonction diélectrique des nitrures NiN et CuN, respectivement, et les transitions inter-bandes correspondantes.

Propriétés à l'équilibre	Pics	Energie (eV)	Type de transitions
NiN-RS (P)	d_1	0.86	$(N)_{s\to p}$
	d_2	1.92	$(N)_{s\to p}$
	d_3	3.93	$(N)_{s\to p}$
	d_4	4.90	$(N)_{p\to s}$
NiN-ZB (P)	d_5	1.00	$(N)_{s\to p}$
	d_6	2.48	$(N)_{s\to p}$

TABLE 3.10 – *Positions des pics de la partie imaginaire de la fonction diélectrique du nitrure NiN et les transitions correspondantes, $\varepsilon_2(\omega)$ données par la figure 3.43.*

Propriétés à l'équilibre	Pics	Energie (eV)	Type de transition
CuN-RS (P)	e_1	1.36	$(N)_{s\rightarrow p}$
CuN-ZB (P)	e_2	1.19	$(N)_{s\rightarrow p}$

TABLE 3.11 – *Positions des pics de la partie imaginaire de la fonction diélectrique du nitrure CuN et les transitions correspondantes, $\varepsilon_2(\omega)$ données par la figure 3.44.*

A partir des résultats présentés dans la troisième partie de ce chapitre, nous pouvons dire que les nitrures NiN et CuN sont plus stables dans la phase RS que dans la phase ZB, et que la structure RS est plus dure comparée à la structure ZB. L'état fondamental des nitrures NiN et CuN est paramagnétique. Nous avons remarqué l'absence de gap d'énergie dans la structure de bandes, ce qui nous conduit à dire que les nitrures NiN et CuN possèdent un caractère métallique.

Concernant les propriétés optiques, nous constatons que le nitrure NiN possède un comportement différent de celui des nitrures de fer et de cobalt ; la réponse optique dans le cas RS est plus riche en pics d'absorption comparée au cas ZB. Nous avons remarqué, dans les deux cas étudiés du nitrure NiN, l'existence d'un pic d'absorption important aux basses fréquences, qui sont essentiellement dûs aux transitions de type $(N)_{s\rightarrow p}$. Quant aux spectres optiques du nitrure CuN, dans les deux cas étudiés (RS et ZB), ils sont pauvres en transitions optiques. Nous avons noté l'existence d'un seul pic d'absorption situés dans la fenêtre 1-1.8 eV, qui provient essentiellement de l'atome N.

En conclusion, notre étude des propriétés physiques des nitrures de métaux de transitions XN, X = (Fe, Co, Ni, Cu), montre que les critères de stabilité sont vérifiés pour les quatre métaux, ils sont donc tous synthétisables. Ils se cristallisent dans les deux phases RS et ZB issues de la structure cfc. Ils sont plus stables et plus dures dans la structure cristalline RS que dans la structure ZB. L'absence du gap d'énergie dans la structure de bandes montre qu'ils ont un caractère métallique. L'étude magnétique a montré que le nitrure de fer est le seul composé qui est magnétique. Il se présente dans deux états ferromagnétique stable et antiféromagnétique instable. Par contre les nitrures CoN, NiN et CuN ils sont non-magnétiques.

L'étude des propriétés optiques de ces nitrures, a montré l'existence d'un pic principale qui se répète dans toutes les courbes $\varepsilon_2(\omega)$, situé aux alentours de 0.86 eV et 1.36 eV. Nous avons remarqué que ce pic provient, en général, des transitions électroniques qui ont eu lieu dans l'atome du métal de transition, dans le cas des nitrures FeN et CoN. Alors que dans le cas des nitrures NiN et CuN, la contribution de l'atome d'azote est très importante. Nous avons aussi remarqué la diminution du nombre de pics d'absorptions en fonction du numéro atomique du métal de transition de la série *3d*. Nous avons noté également, que les transitions électroniques n'ont pas lieu forcément entre des pics de haute densité, mais elles peuvent avoir lieu entre des bandes parallèles, comme elles peuvent aussi avoir lieu n'importe où dans la zone de Brillouin, si les transitions électroniques dipolaires sont permises.

Chapitre 4

Propriétés magnétiques des surfaces (001) du FeN

4.1 Introduction

La réduction de la symétrie causée par l'introduction d'une surface implique de nouvelles propriétés physiques qui sont dues essentiellement aux nouveaux états électroniques crées à la surface. Dans le cas de certains composés binaires A_xB_y les surfaces peuvent se présenter sous plusieurs types et formes selon la direction cristallographique considérée (plans atomiques purs, plans mixtes...). Ces différentes configurations peuvent induire des propriétés différentes qui sont mesurées mais souvent mal expliquées expérimentalement, d'où la nécessite d'un calcul théorique pour l'interprétation, à l'échelle microscopique de ces phénomènes. Comme par exemple, dans le cas des surfaces (110) des métaux nobles Cu, Ag et Au qui présentent une anisotropie optique et dont l'origine microscopique reste un sujet à controverse. Bien que des calculs théoriques l'ont attribué aux effets de surfaces, mais sans pour autant l'isoler complètement des éventuelles interférences entre les effets de surface et de volume. Comme la réalisation et la caractérisation et le contrôle des surfaces reste difficile, et très coûteux, d'un point de vue expérimentale, une simulation *ab initio* est très utile pour au moins orienter les expérimentateurs, et parfois l'étude théorique peut couvrir des domaines inaccessible à l'expérience. En plus de la brisure de la périodicité, les plans de surfaces subissent souvent une relaxation et/ou reconstruction qui pourrait modifier fortement les propriétés déjà observées dans l'état massif, comme par exemple, l'augmentation ou la diminution du moment magnétique. Ces propriétés ont des applications technologiques futures très prometteuses dans le domaine des capteurs magnétorésistifs ou de stockage de l'information. L'intérêt technologique de ces matériaux en structure multicouches est rendu possible par la maîtrise des techniques de dépôt de plus en plus élaborées. Il est maintenant possible de contrôler la croissance d'un film mono-cristallin couche atomique par couche atomique.

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié les propriétés structurales, magnétiques et optiques des nitrures FeN, CoN, NiN et CuN. Pour avoir une image plus complète sur les nitrures, notre étude est étendue aux propriétés magnétiques des

surfaces du nitrure FeN. Notre intérêt s'est porté plutôt sur les surfaces (001) du nitrure de fer dans la phase ZB qui est initialement paramagnétique. Dans ce cas, notre système est constitué d'une succession de plans atomiques purs (.../Fe/N/Fe/N...).

4.2 Technique de calcul et modélisation de la surface : super-cellule

L'étude des surfaces par la méthode TB-LMTO-ASA, d'un point de vue technique de calcul, est différente de celle utilisée en volume. La cellule élémentaire qui génère tout le système dépend de l'orientation de la surface considérée ; elle doit être définie pour chaque orientation. De plus, même pour une surface d'un cristal ne contenant qu'un seul type d'atome, la rupture de la symétrie à la surface crée un environnement différent. L'application des méthodes *ab initio* à l'étude des surfaces, nécessite la définition de certains détails techniques, que nous allons préciser pour les surfaces (001) du FeN.

La méthode de calcul utilisée dans ce travail, basée sur le théorème de Bloch, est conçue pour étudier des systèmes possédant une symétrie de translation dans les trois directions cristallographiques x, y et z (cristaux considérés infinis à l'échelle microscopique). Le traitement théorique des surfaces pose donc un problème du fait que la symétrie cristalline du matériau est brisée dans la direction perpendiculaire à la surface (cristaux semi-infinis). La surface se présente alors comme un défaut qui rend le théorème de Bloch inapplicable. Pour contourner ce problème de périodicité, nous représentons le cristal semi-infini par un empilement fini de plans atomiques appelé *slab* (en anglais), orientés de telle sorte que le plan de surface soit perpendiculaire à l'axe z. Afin de reproduire la périodicité suivant z, le *slab* est répété indéfiniment, en séparant deux *slabs* consécutifs par un certain nombre de plans constitués d'atomes de charges nulles, que nous appellerons sphères vides. L'association d'un *slab* et d'une couche de sphères vides constitue une super-cellule. La succession suivant la direction perpendiculaire à la surface d'un nombre infini de super-cellules devient alors symétrique selon la direction z.

Pour mieux représenter les surfaces, le choix du nombre de plans atomiques du *slab* (l'empilement de plans atomiques) ainsi que l'épaisseur de l'espace vide séparant deux *slabs* consécutifs doit respecter les deux conditions suivantes :

1. L'espace vide doit être suffisamment épais pour éliminer les interactions entre deux *slabs* consécutifs. Pour cela, nous devons s'assurer que la charge électronique du plan central de l'espace vide est nulle.

2. Le *slab* est sensé représenté un cristal semi-infini (volume + surface), il doit donc garder les propriétés de l'état massif. Le nombre de plans atomiques du métal dans le *slab* doit alors être suffisant pour retrouver les propriétés du cristal infini au centre du *slab*.

Les deux épaisseurs, à savoir, l'espace vide et le nombre de plans atomique sont à optimiser. Nos calculs ont montré que six plans vides sont largement suffisants pour éliminer les interactions entre deux *slabs* consécutifs et que six ou sept plans atomiques sont suffisants pour retrouver les propriétés du nitrure FeN en volume.

Le programme TB-LMTO-ASA calcule les propriétés électroniques et magnétiques dans le cas d'une structure figée. Pour pouvoir relaxer le système, nous avons utilisé le code de calcul SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atom). C'est un programme de calcul *ab initio*, écrit en 1995 par un groupe de chercheurs espagnols [113-117]. Comme ses initiales l'indiquent bien, le code SIESTA a été surtout développé pour le calcul des structures électroniques de systèmes constitués par un grand nombre d'atomes. Il est basé sur la méthode des pseudopotentiels et développé dans le cadre des bases d'orbitales atomiques LCAO (Linear Combinations of Atomic Orbitals). La méthode du pseudopotentiel considère que les électrons de coeur ne participent pas aux réactions chimiques et que la plupart des propriétés physiques de la matière découlent exclusivement des propriétés des électrons de volume. En effet, cette approximation offre la possibilité de ne traiter que les électrons de valence, en remplaçant le potentiel attractif du noyau par un pseudopotentiel qui rend compte de la présence des électrons de coeur. Dans les calculs LCAO, les orbitales atomiques sont exprimées comme le produit de fonctions propres du moment angulaire et d'orbitales radiales, où les fonctions d'ondes radiales peuvent être de nature totalement numérique ou bien sous forme d'une combinaison linéaire de fonctions de type Slater ou de type gaussiennes.

4.3 Comportement magnétique des surfaces (001) du nitrure FeN

Depuis l'invention des disques durs magnétiques, la recherche de nouveaux matériaux et composants pour le stockage magnétique des informations est devenu un domaine scientifique très actif. Parmi les nitrures de fer, les composés Fe_4N et $Fe_{16}N_2$ qui ont été l'objet de plusieurs recherches grâce à leurs propriétés magnétiques intéressantes [118, 119]. Par ailleurs, un nombre très important d'études ont été faites dans la cadre du mono-nitrure de fer [75-77, 80, 81]. Nous avons remarqué que même les résultats expérimentaux, concernant la structure et l'ordre magnétique du nitrure de fer sont controversés, comme il a était précisé dans la première problématique explorée dans cette thèse. Nos résultats montrent que l'état fondamental du FeN correspond à une structure de type RS et possède un ordre ferromagnétique avec un moment (1.26 μ_B), alors que si on adopte la structure ZB, le FeN devient paramagnétique. Notre examen de l'ordre magnétique dans le FeN, montre que l'existence ou non d'un moment magnétique dépend de l'environnement atomique ; un environnement octaédrique RS favorise cette existence, contrairement à celui tétraédrique dans la phase ZB. Ceci est principalement lié à la nature des liaisons chimiques et aux électrons mis en jeu. La préférence structurale, à l'état fondamental du FeN, entre RS et ZB, reste encore

un sujet à examiner, du fait que les données expérimentales proviennent des films minces et non pas de matériaux massif. Nous proposons, dans cette partie de la thèse, d'étudier l'effet des surfaces sur les propriétés magnétiques du mono-nitrure de fer dans la phase ZB initialement paramagnétique.

Le cristal du nitrure FeN dans la phase ZB, est constitué selon la direction [001], d'une succession de plans atomiques de Fe et de N (figure 4.1). Pour cela, nous avons considéré deux types de super-cellules selon la nature du plan atomique central : un plan atomique pur Fe ou pur N. Pour chaque cas, nous avons considéré deux types de surfaces : pure Fe ou pure N.

Nous représentons sur la figure 4.2, les moments magnétiques des atomes N et Fe par des barres noires et grises, respectivement. Nous avons représenté les résultats pour plusieurs épaisseurs du système (3, 7, 11 et 15 plans atomiques dans le cas d'un plan atomique de l'azote au centre du *slab* et 5, 9, 13 et 17 plans atomiques dans le cas d'un plan central de fer) ; nous n'avons représenté que les cas où les surfaces sont constituées d'atomes de fer, car dans le cas des surfaces pures N, les systèmes FeN(001) sont non-magnétiques. Il faut noter qu'une surface réelle ne peut être représentée par des *slabs* ayant une épaisseur moins de sept plans atomiques. La ligne verticale représente le moment magnétique du fer en massif (2.22 μ_B).

Par une étude des propriétés magnétiques du nitrure de fer en volume, nous avons trouvé que l'état fondamental est paramagnétique, en bon accord avec les résultats de Hinomura et *al.* [80]. A partir de la figure 4.2, nous déduisons les points suivants :

- Le comportement non-magnétique du FeN en volume se transforme en état ferromagnétique dans le cas des surfaces (001) avec une augmentation du moment magnétique du fer.

- Le moment magnétique de l'atome de fer au milieu du *slab* est similaire au moment magnétique de l'atome de fer dans le composé FeN en volume. Ce comportement confirme que le caractère du FeN en volume est reproduit au milieu du *slab* et que les deux surfaces n'interagissent pas entre elles.

- Nous observons un couplage antiferromagnétique des moments magnétiques de l'atome de fer au milieu du *slab* et en surface, il suit le comportement du fer *cfc* en volume.

- Le moment magnétique du système dépend fortement des plans atomiques de surface. Quand la surface est constituée d'un plan pur N, le système FeN(001) est non-magnétique. Dans le cas contraire (le fer à la surface), nous observons une augmentation du moment magnétique du plan de fer le plus externe, par rapport à sa valeur dans l'état massif.

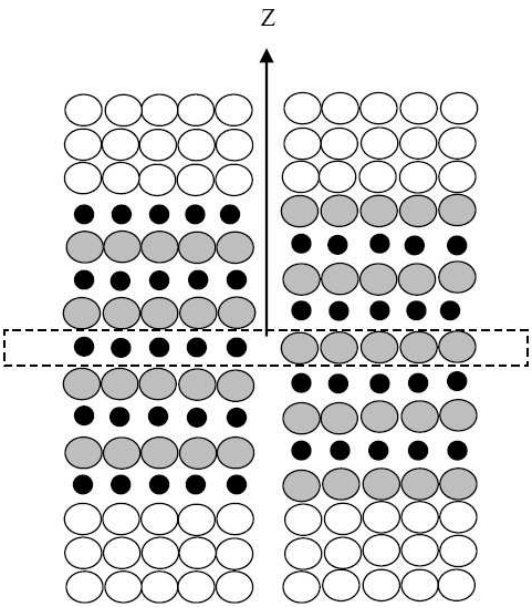

FIGURE 4.1 – *Schéma illustratif de la super-cellule FeN(001) dans la phase ZB. A droite : plan atomique pure N. A gauche : plan atomique pure Fe. Les sphères blanches indiquent les sphères vides, tandis que les sphères noires et grises indiquent les atomes N et Fe, respectivement. Le plan encadré correspond au plan central.*

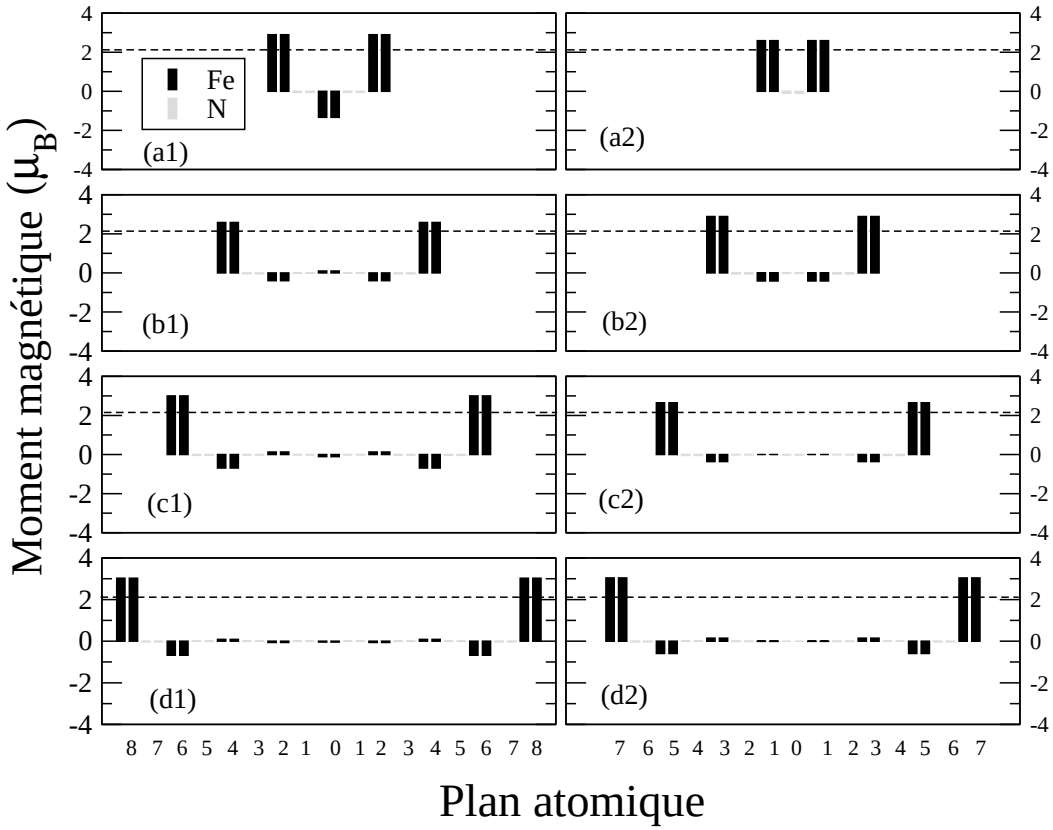

FIGURE 4.2 – *Comportement magnétique des surfaces (001) du nitrure FeN dans la phase ZB. Côté droit : de 3 à 15 plans atomiques dans le cas d'un plan N au centre. A gauche : de 5 à 17 plans atomiques avec un plan de fer central. Les barres noires et grises représentent, respectivement, les moments magnétiques de N et de Fe en (μ_B). La ligne verticale discontinue indique le moment magnétique du Fe en volume. (0) indique le plan centrale, (7) et (8) indiquent les plans de surface et sub-surface.*

Nous présentons sur la figure 4.3, les PDOS de l'atome N en surface et en sub-subsurface et de l'atome de fer en subsurface, dans le cas de 15 plans atomiques centrée par un plan de fer. Nous remarquons que la densité d'états au niveau de Fermi de Fe en subsurface, est plus importante par rapport à celle de l'atome de fer en volume, mais le système est non-magnétique. Donc nous pouvons conclure que l'existence de l'azote en surface tue le moment magnétique du fer.

La figure 4.4, représente les PDOS des atomes Fe en surface et en sub-subsurface et de l'atome N en subsurface, dans le cas de 15 plan atomiques. Les résultats montrent que la densité d'états au niveau de Fermi de l'atome de fer en surface est plus importante par rapport à celle du fer en sub-subsurface et en volume. Par comparaison entre les figures 4.3 (b) et 4.4 (a), nous remarquons un rétrécissement de la bande d de l'atome de fer et une augmentation du déséquilibre entre le spin $\uparrow$ et $\downarrow$, ce qui conduit à un moment magnétique important en surface.

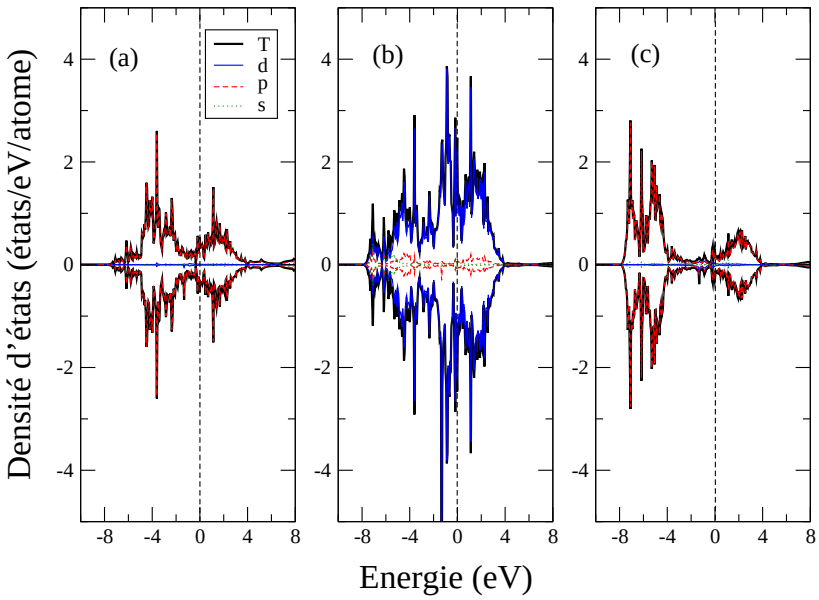

FIGURE 4.3 – *Densité d'états projetées des atomes Fe et N, du système FeN(001) en phase ZB, dans le cas de 15 plans atomiques et un plan de fer au centre. (a) PDOS de N en surface. (b) PDOS de Fe en sub-surface. (c) PDOS de N en sub-subsurface.*

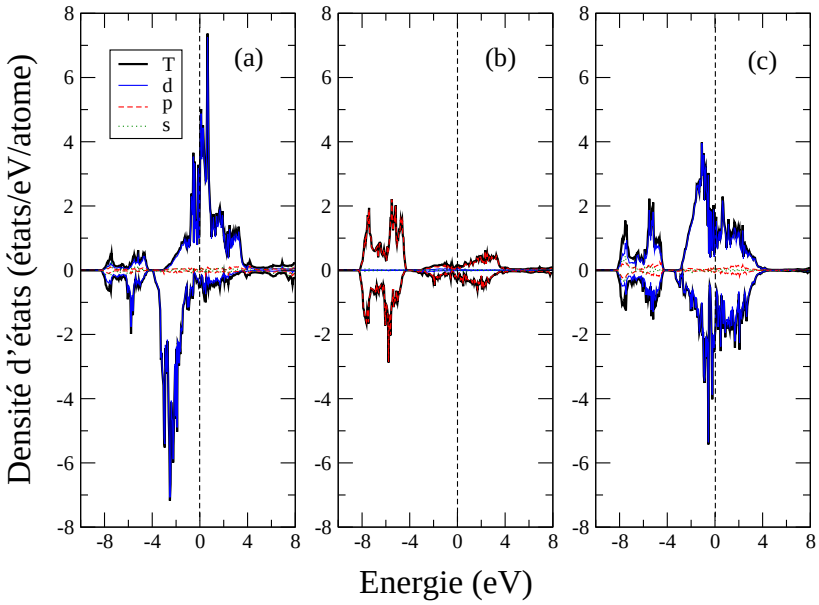

FIGURE 4.4 – *Densité d'états projetées des atomes Fe et N, du système FeN(001) en phase ZB, dans le cas de 15 plans atomiques et un plan central de l'azote. (a) PDOS de Fe en surface. (b) PDOS de N en sub-surface. (c) PDOS de Fe en sub-subsurface.*

Dans notre étude, nous avons tenu compte de la relaxation entre plans atomiques selon la direction (001) du *slab*. Pour décrire ces phénomènes de relaxation, nous calculons le taux de relaxation $\delta_{i+1,i}$ des distances entre les plans atomiques successifs i et $i+1$ donnés par :

$$\delta_{i+1,i} = \frac{(\tilde{d}_{i+1} - \tilde{d}_i) - (d_{i+1} - d_i)}{(d_{i+1} - d_i)} \tag{4.1}$$

où d_i et $\tilde{d}_i$ sont les distances entre le plan i et le plan central du *slab*, sans et après relaxation, respectivement [120]. Dans le cas non relaxé, $d_{i+1} - d_i = 0.25$ Å.

Les résultats de la relaxation des deux plans de surfaces montrent, dans le cas d'une surface pure Fe, une contraction de -12 % de la distance inter-plans Fe(S)-N(S-1) et une expansion de 3.8 % de la distance inter-plans N(S-1)-Fe(S-2), ce qui conduit à une légère diminution de la distance entre les couches atomiques Fe et N (0.24 Å). Donc une faible hybridation entre les atomes Fe et N, qui a pour résultat l'augmentation des moments magnétiques des atomes de fer en surface. Dans le cas d'une surface pure N, nous avons noté une contraction de -23 % de la distance inter-plans N(S)-Fe(S-1) et de -0.6 % de la distance inter-plans Fe(S-1)-N(S-2), ce qui conduit à un rapprochement entre les couches atomiques N et Fe (0.19 Å). Ce rapprochement peut donc provoquer une forte hybridation entre les atomes N de surface et des atomes Fe de sub-surface, ce qui conduit à une extinction du magnétisme de tout le système. Comme nous pouvons le constater à partir de la figure 4.2 (d_1 et d_2), le magnétisme du système FeN(001) provient essentiellement des plans de surfaces.

Ainsi, nous pouvons conclure que le magnétisme des systèmes FeN(001) peut être conditionné par la nature atomique du plan de surface : systèmes magnétiques avec des surfaces pures Fe, ou systèmes non-magnétiques avec des surfaces pures N.

Chapitre 5

Propriétés magnétiques et optiques du Ni_3N

5.1 Introduction

La structure cristalline, les propriétés électroniques et magnétiques des nitrures de métaux de transition (MT) de la série *3d*, ont fait l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales [72, 83-88, 92-95, 121]. Ils ont montré que la plupart de ces nitrures sont des métaux magnétiques. Miao et *al.* ont étudié la stabilité des nitrures des MT dans les structures RS et ZB [121]. Ils ont montré que ces nitrures ont une forte tendance à être magnétique dans la structure RS que dans la phase ZB, comme nous l'avons aussi trouvé dans le cas du nitrure FeN.

Généralement, on observe une diminution du moment magnétique des MT quand les atomes *3d* sont entourés par des orbitales *p* de l'atome de l'azote. Mais cette règle n'est pas toujours vérifiée, comme dans le cas des composés $Fe_{16}N_2$. La magnétisation élevée dans ces composés de nitrure de fer a été récemment étudié par Sims et *al.* [122]. En utilisant la méthode Heyd-Scuseria-Ernzerhot et en adaptant l'approximation du gradient généralisé (GGA+U), ils obtiennent du magnétisme en bon accord avec les résultats expérimentaux. A l'opposé, Fang et *al.* [123] ont montré que les composés du NiN_x sont magnétiques uniquement dans le cas de faibles valeurs de x. Pour plus de précision, le Ni_3N par exemple, dans la structure hexagonale a un comportement paramagnétique en volume. Cependant, comme il a été précisé par Dreyssé et Demangeat [124], les métaux de transition à base de films minces et de nanostructures peuvent présenter du magnétisme même s'ils sont paramagnétiques dans leur état massif.

Certains nitrures des MT ne sont pas stables, comme le Ni_3N. Plusieurs méthodes de préparation ont été développées afin de stabiliser ce matériau mais avec un peu de succès [125-129]. Le Ni_3N est un composé méta-stable, il a été synthétisé dans la structure *hc*, en utilisant la méthode d'implantation ionique, avec les paramètres a=8.762 u.a, c=8.155 u.a [130]. La caractérisation magnétique montre que l'état fondamental du nickel qui été ferromagnétique, se transforme en état paramagnétique dans le composé Ni_3N dans la phase *hc*.

Dans cette partie, nous allons étudié les propriétés électronique et magnétique du Ni_3N, en volume et en surfaces (001), ainsi que les propriétés optiques en volume, dans le cas d'une structure *cfc*. Avant cela nous allons monter, en se basant sur des considérations théoriques, que la structure *cfc* du Ni_3N pourrait également être stabilisée.

5.2 Propriétés électroniques et magnétiques du Ni_3N en volume

Nous commencerons cette partie par l'étude de la stabilité structurale du nitrure Ni_3N dans la phase *cfc*. Les atomes N occupent les sommets du cube et les atomes Ni occupent les centres des faces du cube, comme c'est indiqué par la figure 5.1.

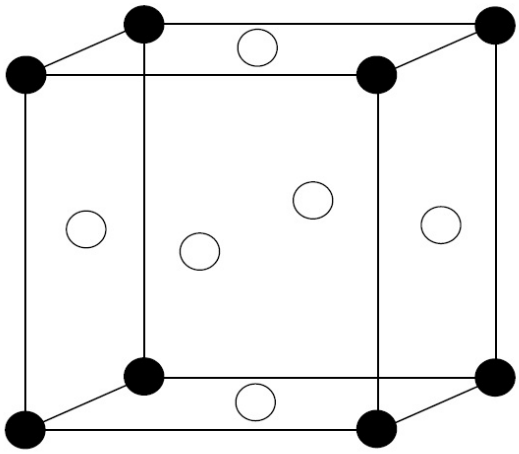

FIGURE 5.1 – *Le nitrure Ni_3N dans la phase cfc. Les sphères vides et pleines désignent les atomes Ni et N, respectivement.*

En premier lieu, nous allons commencer par étudier la stabilité de la structure cristalline, comme nous l'avons fait dans le cas des nitrures XN.

L'enthalpie de formation du Ni_3N est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta H_f^0 = E^{Ni_3N} - (3E^{Ni} + E^N) \tag{5.1}$$

où E^{Ni_3N} et E^{Ni}, sont les énergies du nitrure Ni_3N dans la structure *cfc* et Ni dans la structure *cfc*, E^N est l'énergie de l'azote dans l'état gazeux.

Nous rappelons que la condition de stabilité thermodynamique, est donnée par l'enthalpie ΔH_f^0 qui doit être négative.

La stabilité mécanique dans la phase *cfc* est décrite par les constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44} (table 5.1), sachant que les conditions de stabilité sont données dans le chapitre 3 (§ 3.2.1).

Pour calculer les constantes élastiques, nous avons déterminé le module de compressibilité B et la constante de cisaillement C′, en utilisant les formules 3.7, 3.8, 3.9 et 3.10, données dans le chapitre 3 (§ 3.2.1).

C_{11}-C_{12}	C_{11}	C_{44}	C_{11}+2C_{12}	B	C'	E_{form}
42.06	37.89	21.03	29.55	9.85	21.03	- 17.02

TABLE 5.1 – *Constantes élastiques C_{ij}, module de compressibilité B et constante de cisaillement C′ en (Mbar) ainsi que l'énergie de formation E_{form} en (eV) calculées dans le cas de la structure Ni_3N dans la phase cubique.*

La figure 5.2 montre la variation de l'énergie totale du système en fonction du paramètre de réseau, du nitrure Ni_3N dans la phase *cfc*, dans les cas P et F. Nous constatons que l'état fondamental est F avec un moment magnétique de 0.82 μ_B sur l'atome de Ni et 0.35 μ_B sur l'atome N. Le paramètre de réseau à l'équilibre est 3.41 Å. L'énergie de formation calculée, du Ni_3N dans la phase *cfc* est de -17.02 eV. Alors que l'enthalpie de formation, dans le cas de la structure *hc* est de -28.4 eV. Vu que les conditions de stabilité mécanique et thermodynamique sont vérifiées, nous pouvons dire que le nitrure Ni_3N peut aussi être stabilisé dans la structure *cfc*.

Nous présentons par la figure 5.3 les PDOS du composé Ni_3N. Nos résultats montrent qu'il n'y a aucun gap d'énergie, par conséquent nous pouvons dire que le nitrure Ni_3N dans la phase cubique est métallique. La densité d'état autour du niveau de Fermi est principalement composé de l'état p de N et de l'état d du Ni. Nous pouvons voir également plusieurs états électroniques dans les deux côtés du niveau de Fermi, ce qui nous conduit à dire que le nitrure Ni_3N dans la phase cubique, pourra être un bon candidat pour les transitions optiques $p \rightarrow d$ (figure 5.3).

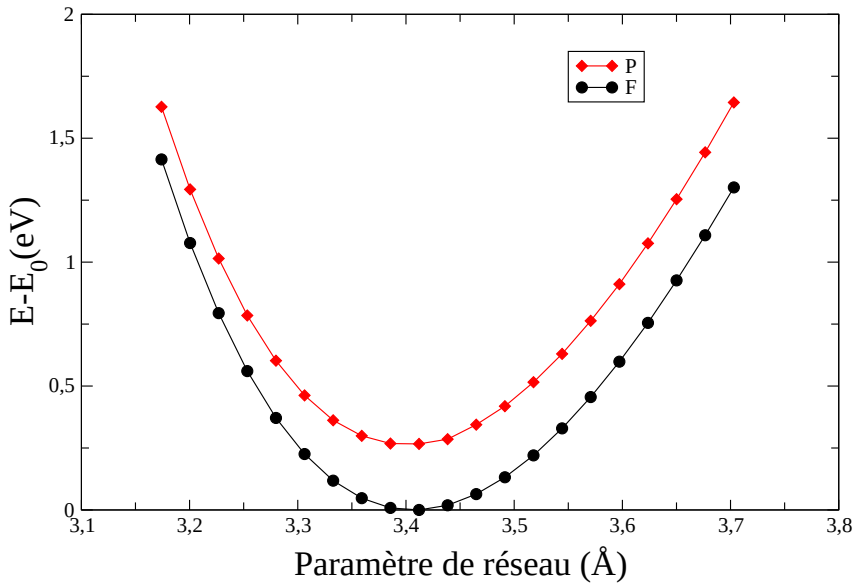

FIGURE 5.2 – *Energie en fonction du paramètre de réseau du nitrure Ni_3N dans la phase cfc dans les états paramagnétique (P) et ferromagnétique (F).*

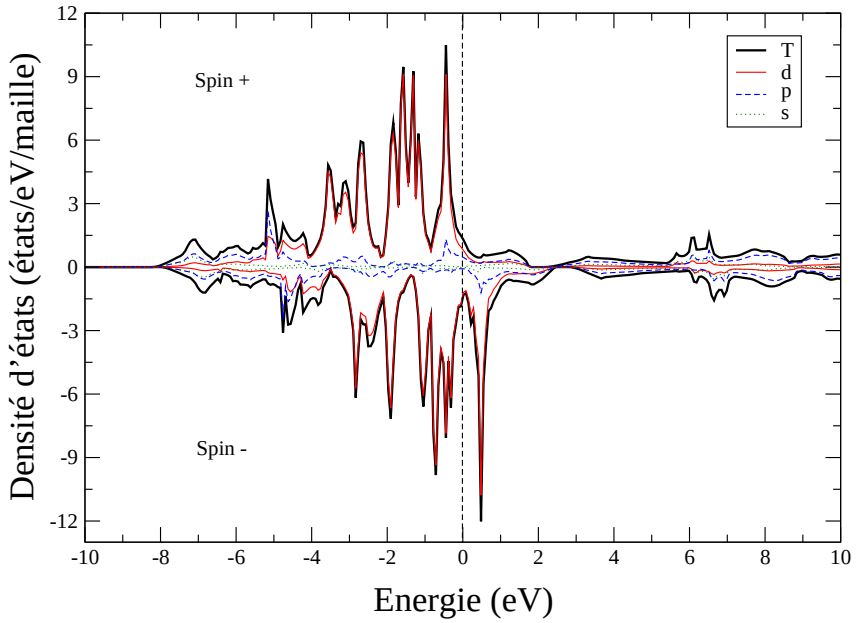

FIGURE 5.3 – *Densités d'états projetées du Ni_3N en structure cfc. La ligne verticale discontinue indique le niveau de Fermi.*

Nous présentons sur les figures 5.4 et 5.5, les PDOS des atomes Ni et N, ainsi que la structure de bandes selon les directions de haute symétrie, du nitrure Ni_3N. La comparaison entre la densité locale de l'atome Ni, dans le cas du Ni pur et dans le cas du Ni_3N dans la phase *cfc*, montre un rétrécissement des bandes *d* de l'atome Ni, dû à la présence des atomes N à proximité des atomes de Ni. Cette réduction de la largeur de bande *d*, est probablement l'origine de la variation du moment magnétique de Ni quand il est entouré par des atomes N.

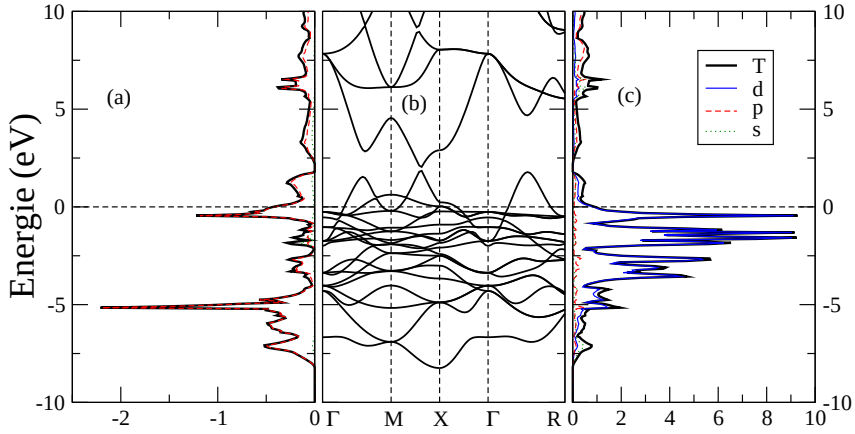

FIGURE 5.4 – *Structure de bandes du nitrure Ni_3N (au milieu), densités d'états projetées de N (à gauche) et de Ni (à droite) (spin ↑).*

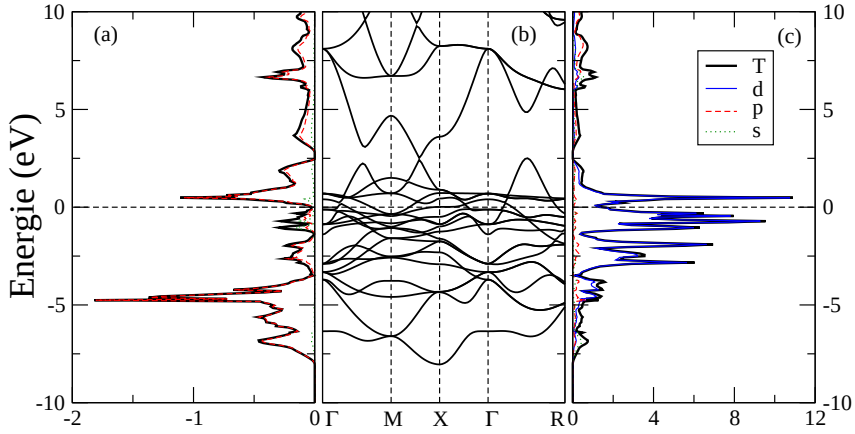

FIGURE 5.5 – *Structure de bandes du nitrure Ni_3N (au milieu), densités d'états projetées de N (à gauche) et de Ni (à droite) (spin ↓).*

5.3 Comportement magnétique des surfaces (001) du nitrure Ni_3N

Nous passrons à l'étude du comportement magnétique de la surface (001) du nitrure Ni_3N dans la phase *cfc*.

Pour mieux représenter une surface, le choix du nombre de plans atomiques du *slab* ainsi que l'épaisseur de l'espace vide séparant deux *slabs* consécutifs doit respecter les deux conditions données dans le chapitre 4 (§ 4.2).

Nos résultats montent que six plans vides sont largement suffisants pour éviter toute interaction mutuelle entre deux *slabs* consécutifs dans le cas des surfaces du nitrure Ni_3N.

Pour définir le nombre de plans atomique qui forment la surface et qui doivent garder les propriétés de l'état massif, nous avons fait une étude selon le nombre de plans atomiques.

La figure 5.6 représente les deux types possible de super-cellules que nous avons utilisé dans nos calculs. Le cristal du nitrure Ni_3N dans la phase *cfc*, est constitué, selon la direction [001], d'une succession de plans atomiques pur Ni et mixte Ni-N. Pour cela, nous avons considéré quatre arrangements de plans atomiques, selon la nature du plan central du *slab* et la nature du plan atomique de surface : par exemple, pour neuf plans atomiques, nous avons considéré les cas de plan mixte Ni-N en surface et au milieu du *slab* et le cas de plan pur Ni en surface et au milieu du *slab*.

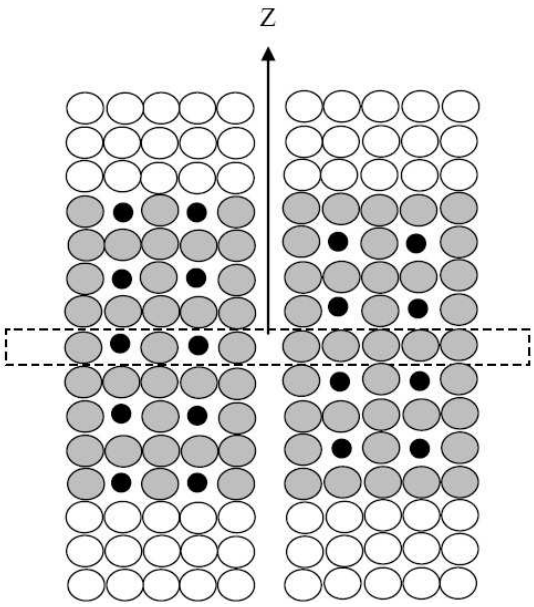

FIGURE 5.6 – *Schéma illustratif de la super-cellule Ni_3N dans la phase cubique. A droite : plan atomique pur Ni en surface. A gauche : plan atomique mixte $Ni_{0.5}N_{0.5}$ en surface. Les sphères blanches indiquent les sphères vides, tandis que les sphères noires et grises représentent les atomes N et Ni, respectivement. Le plan encadré indique le plan central.*

Nous montrons sur la figure 5.7, le profil magnétique du système $Ni_3N(001)$. Nous présentons les moments magnétiques en surface de l'azote et ceux de l'atome de nickel, pour différentes épaisseurs et arrangements atomiques :

(a1)- 3 plans atomiques avec un plan mixte Ni-N au centre et un plan pur Ni en surface ; (a2)- 3 plans atomiques avec un plan pur Ni au centre et un plan mixte Ni-N en surface ; (b1)- 5 plans atomiques avec un plan mixte Ni-N au centre et un plan mixte Ni-N en surface ; (b2)- 5 plans atomiques avec un plan pur Ni au centre et un plan pur Ni en surface ; (c1)- 7 plans atomiques avec un plan mixte Ni-N au centre et un plan pur Ni en surface ; (c2)- 7 plans atomiques avec un plan pur Ni au centre et un plan mixte Ni-N en surface ; (d1)- 9 plans atomiques avec un plan mixte Ni-N au centre et un plan mixte Ni-N en surface ; (d2)- 9 plans atomiques avec un plan pur Ni au centre et un plan pur Ni en surface. La ligne verticale présente le moment magnétique du Ni en massif (0.6 μ_B).

A partir de cette figure, nous pouvons déduire les points suivants :

- La nature ferromagnétique du Ni_3N en volume reste la même dans le cas des surfaces (001) : couplage F entre les atomes de Ni et de N.

- Les moments magnétiques du Ni et de N aux milieux des *slabs* sont identiques à ceux trouvés en massif : (0.82 μ_B sur l'atome de Ni et 0.35 μ_B sur l'atome N). Ces résultats confirment que le caractère du volume est reproduit au centre du

slab et cela ne se passe que dans le cas de sept plans atomiques ou plus. Donc, une vraie surface ne peut être reproduite que pour un *slab* constitué de sept plans atomiques ou plus.

– Le moment magnétique de l'atome Ni en surface dépend fortement de la nature des atomes les plus proches voisins.

En effet, quand la surface est un plan atomique pur Ni, le moment magnétique du Ni en surface est réduit par rapport à celui du Ni en volume. Par contre, dans le cas des surfaces mixtes Ni-N, nous observons une augmentation considérable du moment magnétique du Ni, notamment de N en surface. Nous pouvons expliquer ça par le tracé des PDOS de l'atome de Ni en surface. Pour un plan atomique de surface mixte, le couplage entre les atomes N et Ni induit un rétrécissement de la bande *d* du Ni et elle est poussée vers les basses énergies (figure 5.8(b)). Le rétrécissement et déplacement de la bande *d* du spin ↑ augmente le déséquilibre entre le spin ↑ et ↓, ce qui mène à une augmentation des moments magnétiques de Ni. D'autre part, dans le cas d'un plan pur Ni en surface, les PDOS de l'atome Ni en surface (figure 5.8(a)) montre une légère relaxation, comme dans la bande *d*, ce qui mène à une réduction de moment magnétique de Ni. Ce résultat est similaire à un résultat déjà obtenu par S. Bouarab et *al.* dans le cas des surfaces de Pt [131]. Les moments magnétiques des atomes Ni et N, dans le cas d'une surface pur Ni, sont inférieurs à ceux du cas d'une surface mixte Ni-N. Ce résultat pourrait également être lié à l'hybridation *p*-*d* qui augmente la densité du Ni au niveau de Fermi. Nous présentons sur la figure 5.9, la densité locale au niveau de Fermi en état paramagnétique : nous montrons clairement que la densité d'états au niveau de Fermi est plus grande dans le cas d'une surface Ni-N par rapport au cas d'une surface pur Ni. D'après le critère de Stoner, cela signifie simplement que le moment magnétique du Ni en surface Ni-N sera plus grand. En conclusion, nous pouvons dire que ce phénomène ne peut pas être dû à un effet simple, mais peut être le résultat de l'interférence de plusieurs causes que nous définirons comme effet de voisinage.

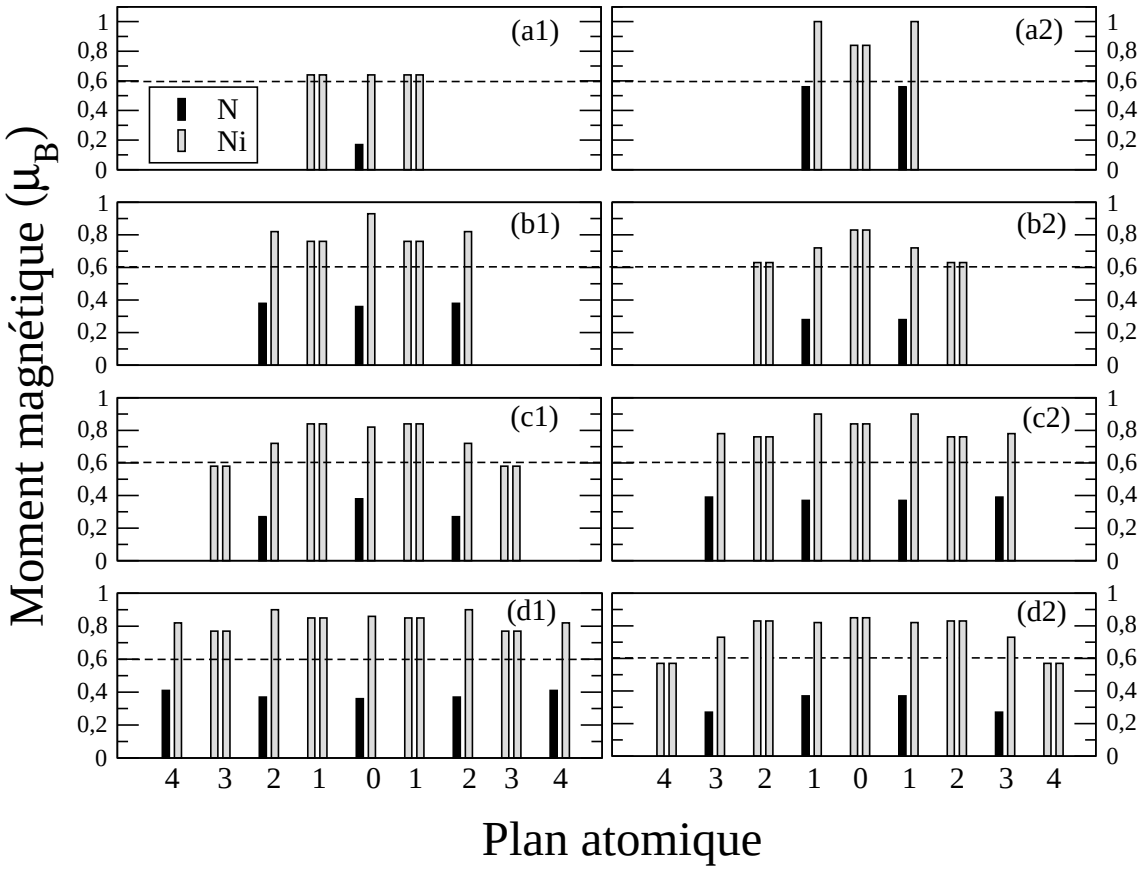

FIGURE 5.7 – *Comportement magnétique des surfaces (001) du nitrure Ni_3N dans la phase cfc. Les barres noires et grises représentent, respectivement, les moments magnétiques de N et de Ni en (μ_B). La ligne verticale discontinue indique le moment magnétique du Ni en volume. (0) représentent le plan centrale.*

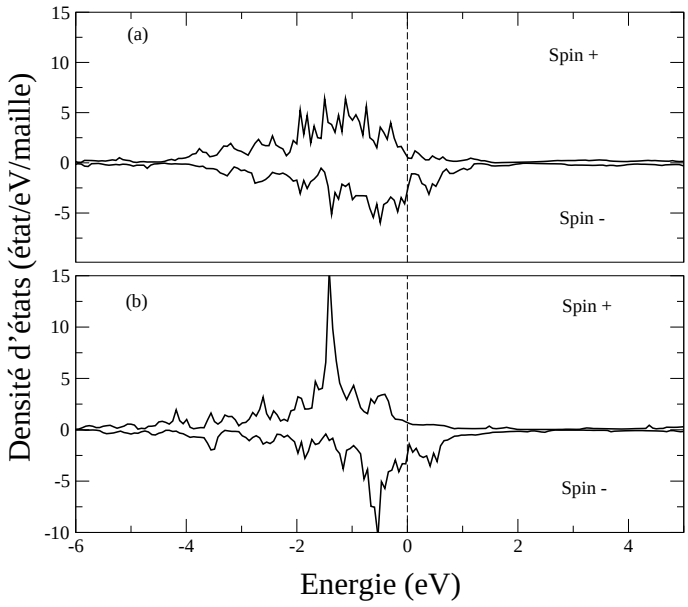

FIGURE 5.8 – *Densité d'état projetées de Ni en surface dans le cas de neuf plans atomiques : (a) surface pur Ni, (b) surface mixte Ni-N. La ligne verticale discontinue indique le niveau de Fermi.*

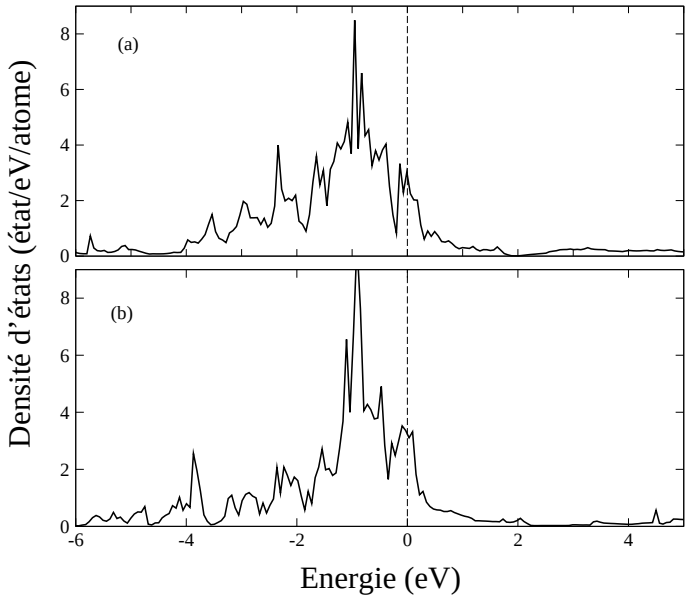

FIGURE 5.9 – *Densité d'états projetées de Ni en surface dans le cas du Ni_3N (001) non-magnétique : (a) plan atomique pur Ni en surface, (b) plan atomique mixte $Ni_{0.5}N_{0.5}$ en surface. La ligne verticale discontinue indique le niveau de Fermi.*

5.4 Propriétés optiques du nitrure Ni_3N

Après avoir étudié les propriétés électroniques et mangétiques du nitrure Ni_3N dans la phase *cfc*, en volume et en surface (001), nous finirons ce chapitre par l'étude des propriétés optiques en volume.

Nous présentons dans la figure 5.10, la constante diélectrique ε_2 en fonction de l'énergie de photon ω, du nitrure Ni_3N dans la phase *cfc*. Nous avons tracé les deux contributions des spin $\uparrow$ et $\downarrow$ avec la réponse totale du système. Nous avons distingué quatre pics d'absorption, notés : f_1-f_4, situés à 0.79, 1.34, 1.61 et 4.16 eV, respectivement. Le premier pic f_1 est dû aux transitions de types (Ni)$\downarrow_{p\leftrightarrow s}$ et (Ni)$\downarrow_{d\rightarrow p}$, comme le montre la figure 5.11, donnant les PDOS des atomes Ni et N dans le système Ni_3N. Le deuxième pic noté f_2, correspond aux transitions de types (Ni)$\downarrow_{d\rightarrow p}$ et (Ni)$\downarrow_{p\rightarrow s}$. Quant au pic f_3, il est dû aux transitions de types (Ni)$\downarrow_{d\rightarrow p}$, (Ni)$\downarrow_{p\rightarrow s}$ et $(N)_{p\rightarrow s}$. Le dernier pic f_4, correspond aux transitions de types (Ni)$\uparrow_{d\rightarrow p}$, (Ni)$\uparrow_{p\rightarrow s}$, (Ni)$\downarrow_{p\rightarrow d}$, (Ni)$\downarrow_{s\rightarrow p}$ et $(N)_{p\rightarrow s}$.

A partir des structures de bandes d'énergies données selon les directions de haute symétrie, nous avons remarqué que les quatre pics d'absorption proviennent également des transitions entre bandes parallèles. La figure 5.12, présente la structure de bandes des électrons de spin $\uparrow$. Elle montre que les pics f_1 et f_2, sont dûs aux transitions aux voisinage des directions $[MX]$ et $[\Gamma M]$, respectivement. Dans le cas des électrons de spin $\downarrow$, donné par la figure 5.13, nous remarquons que les pics f_1, f_2, f_3 et f_4 sont dûs aux transitions autour du point Γ et aux voisinage de la direction $[\Gamma M]$ et autour du point X, respectivement.

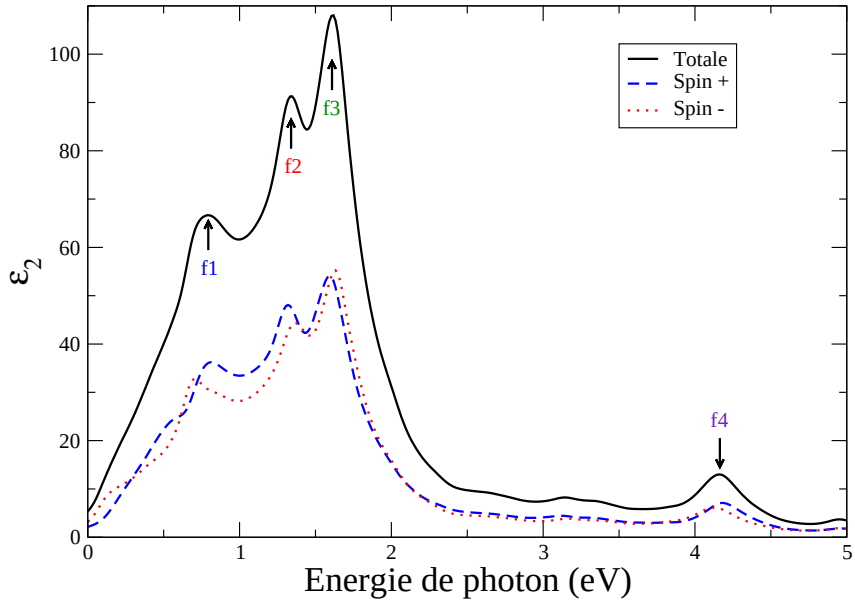

FIGURE 5.10 – *Partie imaginaire de la fonction diélectrique du nitrure Ni_3N dans la phase cfc.*

Nous donnerons sur la table 5.2, les positions des pics relevés de la fonction diélectrique du nitrure Ni_3N dans la phase *cfc*, ainsi que les symétries orbitales des états concernés par les transitions inter-bandes.

Propriétés à l'équilibre	Pics	Energie (eV)	Type de transition
Ni_3N (F)	f_1	0.79	$(Ni)\downarrow_{p\leftrightarrow s}$, $(Ni)\downarrow_{d\rightarrow p}$
	f_2	1.34	$(Ni)\downarrow_{d\rightarrow p}$, $(Ni)\downarrow_{p\rightarrow s}$
	f_3	1.61	$(Ni)\downarrow_{d\rightarrow p}$, $(Ni)\downarrow_{p\rightarrow s}$, $(N)_{p\rightarrow s}$
	f_4	4.16	$(Ni)\uparrow_{d\rightarrow p}$, $(Ni)\uparrow_{p\rightarrow s}$, $(Ni)\downarrow_{p\rightarrow d}$
			$(Ni)\downarrow_{s\rightarrow p}$, $(N)_{p\rightarrow s}$

TABLE 5.2 – *Positions des pics de la partie imaginaire de la fonction diélectrique du nitrure Ni_3N dans la phase cfc et les transitions correspondantes, $\varepsilon_2(\omega)$ données par la figure 5.10.*

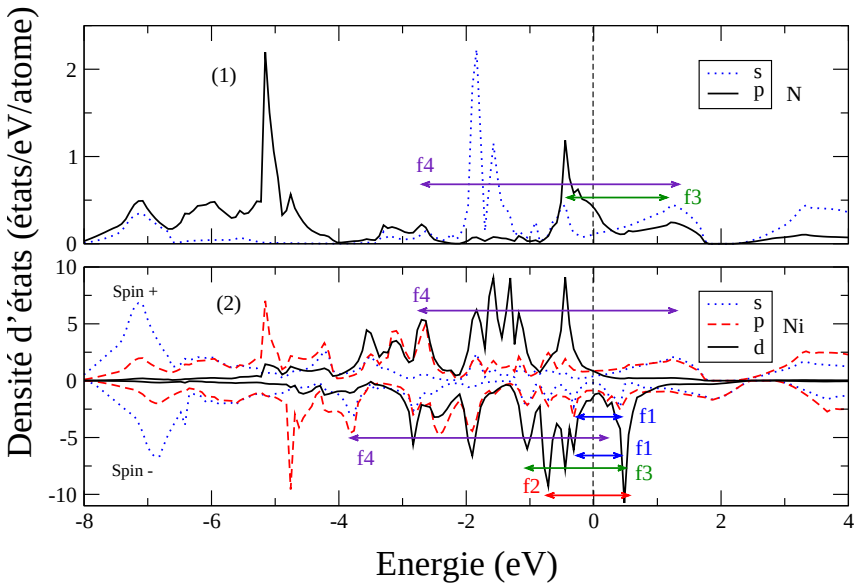

FIGURE 5.11 – *Densités d'états projetées du nitrure Ni_3N dans la phase cfc : (1) de N et (2) de Ni. Les flèches montrent les pics impliqués dans les transitions correspondantes.*

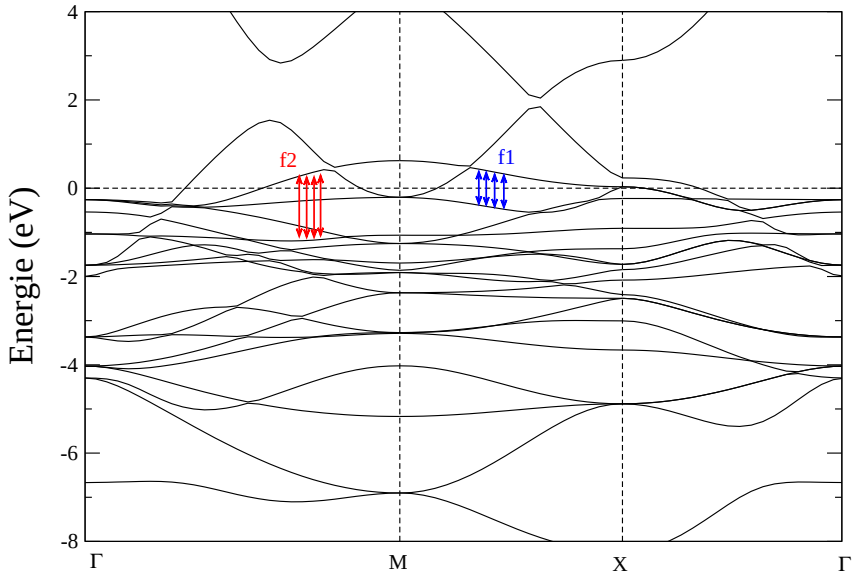

FIGURE 5.12 – *Structures de bandes d'énergie du nitrure Ni_3N dans la phase cfc (spin ↑), tracée selon les directions de haute symétrie. Les flèches indiquent les bandes et les régions impliquées dans la transition.*

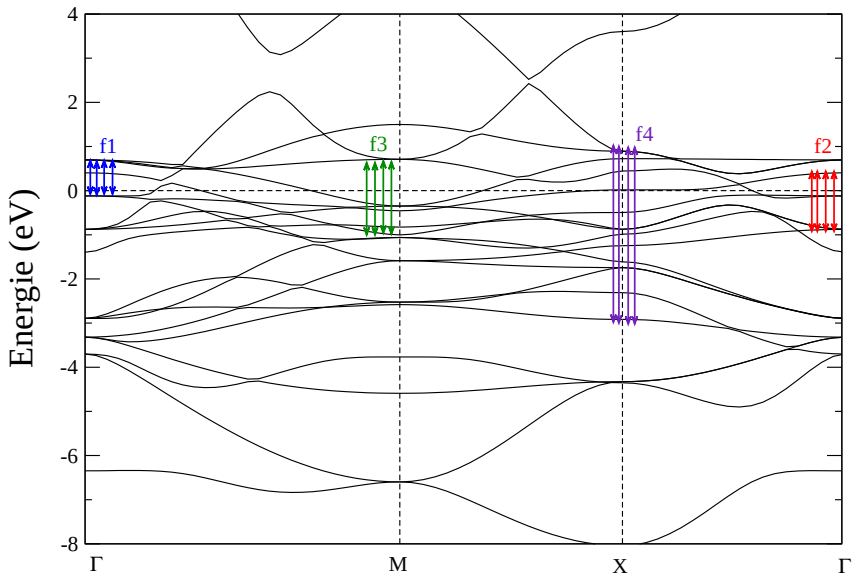

FIGURE 5.13 – *Structures de bandes d'énergie du nitrure Ni_3N dans la phase cfc (spin ↓), tracée selon les directions de haute symétrie. Les flèches indiquent les bandes et les régions impliquées dans la transition.*

En conclusion, nous avons prouvé que, bien que la structure *hc* du nitrure Ni_3N est préférée, la phase *cfc* peut également être stabilisée, au moyen d'une croissance épitaxiale sur un substrat *cfc*. Cette phase est F avec un moment magnétique de Ni plus grand en surface.

La nature ferromagnétique du nitrure Ni_3N en volume reste la même dans le cas des surface (001) dans la phase cubique, par contre dans le cas d'une structure hexagonale, le Ni_3N est paramagnétique.

Dans le cas des surfaces (001) du nitrure Ni_3N, nos résultats montrent l'existence d'un cas surprenant. En effet, l'effet des surfaces, qui mène habituellement à une augmentation du moment magnétique, même s'il est dû parfois à la réduction de la symétrie, dans ce cas-là, il est dû à la polarisation du spin qui est très sensible à la nature du plan atomique de surface.

Le nitrure Ni_3N dans la phase *cfc* est beaucoup plus riche en pics d'absorption comparativement au nitrure NiN en phases RS et ZB. Nous pouvons également noter que les transitions électroniques n'ont pas eu lieu uniquement entre des pics de haute densité, mais aussi entre des bandes parallèles, comme elles peuvent aussi avoir lieu n'importe où dans la zone de Brillouin, si les règles de sélection sont vérifiées.

Conclusion générale

Le travail présenté dans cette thèse est consacré à une étude de premier principe des propriétés structurales, magnétiques et optiques des nitrures FeN, CoN, NiN et CuN. Dans la première partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de la stabilité et au calcul de la structure électronique de ces nitrures dans les deux phases structurales RS et ZB. Ensuite, nous avons étudié leurs propriétés optiques à travers le calcul des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. La second partie de ce travail est consacrée, à l'étude de l'effet de la brisure de la symétrie sur les propriétés magnétiques des surfaces (001) des nitrures FeN et Ni_3N, ainsi qu'aux propriétés optiques du Ni_3N en volume.

Notre étude des nitrures FeN et CoN est motivée par des résultats expérimentaux récents, mettant en évidence l'existence de deux phases RS et ZB pour ces deux nitrures. Mais les résultats obtenus par ces travaux présentent une certaine controverse, surtout en ce qui concerne les valeurs des paramètres de réseau et aussi le comportement magnétique de ces nitrures. Nous avons donc mené notre étude afin de reproduire ces résultats à partir d'un calcul *ab initio*, qui permet de donner une explication à l'échelle microscopique de ce désaccord entre les valeurs expérimentales. Le bon accord de nos résultas avec ceux des travaux expérimentaux, dans le cas des nitrures FeN et CoN, nous a encouragé à poursuivre notre étude pour les composés NiN et CuN, qui ne sont pas encore synthétisés. Avant d'entamer cette étude, nous avons d'abord montré, en se basant sur des considérations théoriques, que les deux nitrures sont synthétisables dans les deux types de structures étudiées RS et ZB.

A travers des résultats présentés dans dette thèse, nous pouvons conclure que les nitrures FeN, CoN, NiN et CuN sont plus stables dans la structure RS que dans la structure ZB et que la structure RS est plus dure par rapport à la structure ZB. Nous avons noté trois solutions possibles de l'état magnétique du FeN : paramagnétique, antiferromagnétique et l'état fondamental est ferromagnétique. Dans le cas des nitrures CoN, NiN et CuN, tous les calculs convergent vers l'état non-magnétique, même si nous commençons les calculs par des configurations magnétiques. Les quatre nitrures étudiés possèdent un caractère métallique, vue l'absence du gap d'énergie dans leurs structures de bandes. Par contre, nous avons noté, la présence d'un semblant de gap d'énergie qui sépare les états profonds en deux groupes, dans tous les nitrures étudiés dans la phase ZB.

En plus des propriétés structurales et magnétiques, nous avons considéré également l'étude des propriétés optiques en utilisant la méthode LMTO-ASA. Nous avons déterminé l'origine des différents pics d'absorption optique, par une analyse combinée des densités d'états et des bandes d'énergie. Nous avons constaté, à partir des structures de bandes d'énergie et des densités d'états, que dans les nitrures des métaux de transition, les deux formes des transitions électroniques (entre les états localisés et aussi entre les bandes parallèles) peuvent coexister et contribuer de la même façon aux spectres optiques. L'interprétation des spectres optiques ne doit pas donc être limitée uniquement aux transitions entre des états localisés ni aux points de haute symétrie, elles sont dues également aux transitions électroniques entre bandes parallèles, qui peuvent avoir lieu partout dans la zone de Brillouin, où les règles de sélection sont vérifiées.

L'étude des propriétés optiques des quatre nitrures, montre l'existence d'un pic principale, qui se répète dans toutes les courbes de la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Nous avons remarqué que ce pic est essentiellement dû aux transitions électroniques ayant lieu dans les atomes du métal de transition dans le cas des nitrures de fer et de cobalt, avec une contribution non négligeable de l'atome de l'azote. Par contre, dans le cas des composés NiN et CuN, c'est plutôt l'atome de l'azote qui est à l'origine de ce pic. Nous avons aussi remarqué la diminution du nombre de pics d'absorption en fonction du numéro atomique du métal de transition de la série *3d*. Dans le cas de CuN, nous avons noté un seul pic d'absorption situé aux basses énergies. La comparaison avec le spectre optique du cuivre pur, montre que l'abaissement du seuil d'absorption optique observé dans CuN, est suivit par une amélioration de la résolution comme le montrées les valeurs de la largeur à mi-hauteur : 0.5, 0.7 et 2.5 eV pour CuN (ZB), CuN (RS) et Cu-*cfc*, respectivement.

L'étude des propriétés magnétiques des surfaces (001) du nitrure de fer dans la phase ZB, montre que le comportement paramagnétique du FeN en volume pourrait se transformer en état ferromagnétique dans le cas de FeN(001) selon la nature du plan atomique de surface. Le moment magnétique de l'atome de fer en surface, dépend fortement de la nature des plans atomiques externes. Quand la surface est constituée d'un plan pur N, le système FeN(001) est non-magnétique, comme dans le cas du volume, alors que dans le cas d'un plan atomique de fer en surface, il devient ferromagnétique avec un moment magnétique du fer supérieur même à sa valeur en volume.

Enfin, l'étude structurale et magnétique du nitrure Ni_3N en volume, montre que bien que la structure *hc* est préférée, la phase *cfc* peut également être stabilisée, au moyen d'une croissance épitaxiale sur un substrat *cfc*. Cette phase est ferromagnétique avec un moment magnétique de Ni plus grand en surface. Dans le cas des surfaces (001) du nitrure Ni_3N, nos résultats montrent l'existence d'un cas surprenant. En effet, l'effet des surfaces, qui mène habituellement à une augmentation du moment magnétique, même s'il est dû parfois à la réduction de la symétrie, dans le cas des surfaces (001) du Ni_3N, il est dû à la polarisation du spin qui est très sensible à la nature du plan atomique de surface. De plus, l'étude des propriétés optiques du Ni_3N dans la phase *cfc* est beaucoup plus riche en pics d'absorption comparativement au

nitrure NiN dans les phases RS et ZB.

Ce travail offre de nombreuses perspectives de recherche concernant les propriétés physiques des nitrures de métaux de transition. Nous proposons, en premier lieu, d'étudier l'effet des surfaces sur les propriétés optiques des nitrures XN, X = (Fe, Co, Ni, Cu) et du nitrure Ni_3N, selon les directions [001], [011] et [111]. De plus, nous comptons étudier les propriétés structurale, électronique, magnétique et optique des nitrures X_3N, X = (Fe, Co, Ni, Cu). Etudier également les nitrures CrN et GaN, compte tenu de leurs propriétés physiques intéressantes. Nous comptons aussi entamer le domaine des perovskites : par exemple, voir l'effet de la substitution d'un atome X dans les composés X_3N et X_4N, X = (Fe, Co, Ni, Cu) par un élément chimique, dans le but d'améliorer certaines propriétés désirées de ces nitrures, en vu des applications dans les domaines technologiques.

Bibliographie

[1] E. Schrödinger, *Annalen Der Physik* **79**, 361 (1926).

[2] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Annalen Der Physik* **84**, 457 (1927).

[3] D. R. Hartree, *Proc. Combridge philos : Soc.* **24**, 89 (1928).

[4] W. Pauli, *Phys. Rev.* **58**, 719 (1940).

[5] V. Z. Fock, *Phys. Rev.* **61**, 126 (1930).

[6] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1930).

[7] E. P. Wigner, *Trans. Faraday. Soc.* **34**, 678 (1938).

[8] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23**, 542 (1928).

[9] E. Z. Fermi, *Phys. Rev.* **48**, 73 (1928).

[10] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B.* **136**, 864 (1964).

[11] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A.* **140**, 1133 (1965).

[12] L. Hedin, B. I. Lundqvist, *J. Phys. C.* **4**, 2064 (1971).

[13] U. Von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C.* **5**, 1629 (1972).

[14] J. F. Janak, *Phys. Rev. B.* **16**, 255 (1977).

[15] D. Caperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 4264 (1980).

[16] J. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B.* **23**, 5048 (1981).

[17] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, J. Can, *Phys. Rev.* **58**, 1200 (1980).

[18] S. H. Vosko, L. Wilk, *Phys. Rev. B.* **22**, 3812 (1980).

[19] C. S. Wang, B. M. Klein, H. Krakauer, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1852 (1985).

[20] V. A. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B.* **44**, 943 (1991).

[21] A. I. Lichtenstein, M. I. Katsnelson, *Phys. Rev. B.* **57**, 6884 (1998).

[22] M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein, *J. Phys. : Condens. Matter* **11**, 1037 (2000).

[23] D. Porezag, M. R. Perderson, *J. Chem. Phys.* **102**, 9345 (1995).

[24] J. Backer, M. Muir, J. And zelm, *J. Chem. Phys.* **102**, 2063 (1995).

[25] L. Fan, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10890 (1992).

[26] B. G. Johnson, P. M. W. Gill, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **98**, 5612 (1993).

[27] A. D. Becke, *J. Chem, Phys.* **97**, 9173 (1992).

[28] P. H. T. Philipsen, E. J. Baerends, *Phys. Rev. B.* **54**, 5326 (1996).

[29] M. Kôrling, J. Hâglund, *Phys. Rev. B.* **45**, 13293 (1992).

[30] A. Garcia, C. Alsässer, J. Zhu, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B.* **46**, 9829 (1992) ; **47**, 4150 (1993).

[31] D. C. Langreth, J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* **21**, 5469 (1980).

[32] D. C. Langreth, M. J. Mehl, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 446 (1981).

[33] C. D. Huand, D. C. Langreth, *Phys. Scr.* **32**, 391 (1985).

[34] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* **33**, 8822 (1986).

[35] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B.* **33**, 8800 (1986).

[36] A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* **38**, 3098 (1988).

[37] J. P. Perdew, Y. Wang, K. Burke, *Phys. Rev. B.* **57**, 16533 (1996).

[38] J. P. Perdew, K. Burke, M. Emzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396 (1997).

[39] T. Asada, K. Terakura, *Phys. Rev. B.* **46**, 13599 (1992).

[40] P. Bagno, O. Jepsen, O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B.* **40**, 1997 (1989).

[41] V. Ozolinš, M. Kûrling, *Phys. Rev. B.* **48**, 18304 (1993).

[42] M. Filatov, W. Thiel, *Phys. Rev. A* **57**, 189 (1998).

[43] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2544 (1999).

[44] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146403 (2003).

[45] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **94**, 7221 (1991).

[46] P. J. Stephens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).

[47] W. Koch, M. C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, John Wiley Sons, New York (2001).

[48] A. D. Becke, *J. Phys. Chem.* **104**, 1040 (1996).

[49] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).

[50] J. P. Perdew, K. Schmidt, In Density Functional Theory and Its Application to Materials, eds. V. E. Van Doren, C. Van Alsenoy, P. Geerlings, AIP Press (2001).

[51] J. F. Janak, *Phys. Rev. B.* **9**, 3985 (1974).

[52] A. Ziane, *Propriétés électroniques et optiques des surfaces (100), (110) et (111) des métaux nobles Cu, Ag et Au*, Thèse de Doctorat en physique, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2004).

[53] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B.* **12**, 3060 (1975).

[54] H. Ehrenreich, H. R. Philipp, B. Segall, *Phys. Rev.* **132**, 1918 (1963).

[55] C. Y. Fong, *J. Phys. F.* **4**, 775 (1974).

[56] J. Callaway, C. S. Wang, *Phys. Rev. B.* **16**, 2095 (1973).

[57] R. A. Tawil, J. Callaway, *Phys.Rev. B.* **7**, 4242 (1973).

[58] J. Rath, A. J. Feeman, *Phys. Rev. B.* **11**, 2109 (1975).

[59] O. Jepsen, O. K. Andersen, *Solid State Comm.* **9**, 1763 (1971).

[60] G. Lehman, M. Taut, *Phys. Stat. Sol. B.* **54**, 469 (1972).

[61] E. I. Blount, *Solid State Physics.* **13**, 305 (1962).

[62] T. Nautiyal, S. Auluck, *Phys. Rev. B.* **34**, 2295 (1986).

[63] R. Riedenger, M. A. Khan, *Phil. Mag. B.* **44**, 547 (1981).

[64] B. Johnson, R. W. Christy, *Phys. Rev. B.* **9**, 5056 (1974).

[65] C. Koenig, M. A. Khan, *Phys. Rev. B.* **27**, 6129 (1983).

[66] K. Becker, F. Ebert, *Z. Phys.* **31** 268 (1925).

[67] A. Christensen, *Acta Chem. Scand., Ser.* **A32** 89 (1978).

[68] J. Fitzmaurice, A. Hector, I. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2435 (1993).

[69] R. Blix, *Z. Phys. Chem. B* **3** 229 (1929).

[70] K. Suzuki, T. Kaneko, H. Yoshida, Y. Obi, H. Fujimori, *Journal of alloys and compounds.* **280**, 294 (1998).

[71] K. Suzuki, T. Kaneko, H. Yoshida, Y. Obi, H. Fujimori, H. Morita, *Journal of alloys and compounds.* **306** 66 (2000).

[72] B. Eck, R. Dronskowski, M. Takahashi, S. Kikkawa. *J. Mater. Chem.* **9** 1527 (1999).

[73] K. Jack, *Proc. R. Soc. London, Ser. A.* **11**, 34 (1948).

[74] N. Heiman, N. S. Kazama, *Journal of Applied Physics* **52**, 3562 (1981).

[75] A. Oueldennaoua, E. Bauer-Grosse, M. Foos, C. Frantz, *Scripta Meallurgica.* **19**, 1503 (1985).

[76] K. Suzuki, H. Morita, T. Kaneko, H. Yoshida, H. Fujimori, *Journal of alloys and compounds.* **201**, 11 (1993).

[77] L. Rissanen, M. Neubauer, K. P. Lieb, P. Schaaf, *Journal of alloys and compounds.* **274**, 74 (1998).

[78] D. L. Peng, T. Hihara, K. Sumiyama, *Journal of alloys and compounds.* **377**, 207 (2004).

[79] T. Hinomura, S. Nasu,*Physica B.* **237-238**, 557 (1997).

[80] T. Hinomura, S. Nasu, *Hyperfine Interactions* Vol. **111**, 221 (1998).

[81] H. Nakagawa, S. Nasu, H. Fujii, M. Takahshi, F. Kanamaru, *Hyperfine Interactions.* **69**, 455 (1991).

[82] A. Anderzejewska, R. Gonzalez-Arrabal, D. Borsa, D. O. Boerma, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* **249**, 838 (2006).

[83] P. Lukashev, W. R. L. Lambrecht, *Physical Review B.* **70**, 245205 (2004).

[84] Y. Kong, *Condensed Matter.* **12**, 4161 (2000).

[85] H. Shimizu, M. Shirai, N. Suzuki, *Journal of the Physical Society of Japan.* **67**, 922 (1998).

[86] A. Filippetti, W. E. Pickett, *Physical Revue B.* **59**, 8397 (1999).

[87] A. Houari, S. F. Matar, M. A. Belkir, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. **312**, 298 (2007).

[88] A. Houari, S. F. Matar, M. A. Belkir, M. Nakhl, *Physical Review B.* **75**, 064420 (2007).

[89] O. Shmitz-Dumont, N. Kron, *Angewandte Chem.* **67**, 231 (1955).

[90] B. J. Taylor, *Journal of Physical Chemistry.* **74**, 1552 (1970).

[91] K. Suzuki, T. Kaneko, H. Yoshida, H. Morita, H. Fujimori, *Journal of alloys and compounds.* **224**, 232 (1995).

[92] H. Wang, Xue De-Sheny, *Chin. Phys. Lett.* **21**, 1612 (2004).

[93] C. Paduani, *Solid State Communications.* **148**, 297 (2008).

[94] A. Houari, *Approche ab-initio des effets magnetovolumiques versus chimiques dans des alliages d'insertion : les nitrures*, Thèse de Doctorat en Physique, Université Abderrahmane Mira de Béjaia, (2008).

[95] M. B. Kanoun, S. Goumri-Said, *Physics Letters A.* **362**, 73 (2007).

[96] Jun Cai, Daogang Lu, *Computational Materials Science* **92**, 387 (2014).

[97] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, cinquième édition, John Wiley Sons, New York (1976).

[98] E. G. Moroni, G. Kresse, J. Hafner, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **198-199** 551 (1999).

[99] W. H. Zhang, Z. Q. Lv, Z. P. Shi, S. H. Sun, Z. H. Wang, W. T. Fu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **324**, 2271 (2012).

[100] C. M. Fang, M. A. van Huis, H. W. Zandbergen, *Scripta Materialia* **64**, 296 (2011).

[101] M. Born, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **36**, 160 (1940).

[102] M. Born, K. Huang *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon Press, Oxford (1956).

[103] O. K. Andersen, O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **53** 2571 (1984).

[104] R. Tank, O. Jepsen, A. Burkhardt, O. K. Andersen, The TB-LMTO-ASA program, version 4.7, Stuttgart.

[105] S. Bouarab, A. Vega, M. A. Khan, *Physical Review B.* **54**, 11271 (1996).

[106] J. Izquierdo, A. Vega, S. Bouarab, M. A. Khan, *Physical Review B.* **58**, 3507 (1998).

[107] A. Ziane, S. Bourab, *Physical Review B.* **67**, 235419-1 (2003).

[108] D. Ammi, A. Ziane, S. Bouarab, *Surfaces Science.* **554**, 60 (2004).

[109] A. Ziane, D. Ammi, S. Bourab, M. Zemirli, M. Benakki, *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM.* **777**, 35 (2006).

[110] K. Stahrenberg, Th. Herrmann, K. Wilmess, N. Esser, W. Richter, *Physical Review B.* **67**, 115111 (2001).

[111] P. B. Jphnson, R. W. Christy, *Physical Review B.* **6**, 4370 (1972).

[112] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, New York, p. 275 (1085).

[113] P. Ordejón, E. Artacho, J. M. Soler, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **408**, 85 (1996).

[114] P. Ordejón, D. A. Drabold, M. P. Grumbach R. M. Martin, *Phys. Rev. B.* **48**, 14646 (1993).

[115] P. Ordejón, D. A. Drabold, R. M. Martin, M. P. Grumbach, *Phys. Rev. B.* **51**, 1456 (1995).

[116] P. Ordejón, *Comp. Mat. Science* **12**, 157 (1998).

[117] E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. García, J. M. Soler, *Phys. Stat. Sol. B.* **215**, 809 (1999).

[118] T. K. Kim, M. Takahashi, *Appl. Phys. Lett.* **20**, 492 (1972).

[119] Y. Jiraskova, S. Havalicek, O. Schneeweiss, V. Perina, C. Blawert, *J. Magnetism and Magnetic Materials.* **234**, 477 (2001).

[120] A. Lounis, *Propriétés magnétiques d'interfaces semi-conducteurs ferromagnétiques*, Thèse de Doctorat en physique, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2013).

[121] M.S. Miao, Pavel Lukashev, Aditi Herwadkar, Walter R. L. Lambrecht, *Phys. Stat. Sol. C.* **2**, 2516 (2005).

[122] H. Sims, W.H. Butler, M. Richter, K. Koepernik, E. Sasioglu, C. Friedrich, S. Blügel, *Phys. Rev. B.* **86**, 174422 (2012).

[123] C. M. Fang, M.H.F. Sluiter, M.A. van Huis, H. W. Zandbergen, *Phys. Rev. B.* **86**, 134114 (2012).

[124] H. Dreyssé, C. Demangeat, *Surf. Sc. Rep.* **28**, 65 (1997).

[125] K. Peter, *J. Solid State Chem.* **176**, 530 (2003).

[126] D. Sophie, A. Cyril, L. Anne, W. François, G. Stéphane, E. Jean, C. François, *J. Mater. Chem.* **14**, 228 (2004).

[127] A. Leineweber, H. Jacobs, S. Hull, *Inorg. Chem.* **40**, 5818 (2001).

[128] N. S. Gajbhiye, R. S. Ningthoujarn, J. Weissmuller, *Phys. Stat. Sol. A.* **189**, 691 (2002).

[129] A. Leineweber, H. Jacobs, W. Kockelmann, S. Hull, D. Hinz-Hubner, *J. of Alloys and Compounds.* **384**, 1 (2004).

[130] D. Vempaire, S. Miraglia, A. Sulpice, L. Ortega, E.K. Hlil, D. Fruchart, J. Pelletier, *J. of Magn. and Magn. Mat.* **272**, 843 (2004).

[131] S. Bouarab, C. Demangeat, A. Mokrani, H. Dreyssé, *Phys. Lett. A.* **151**, 103 (1990).