

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
SIDI BEL ABBÈS

## ***THESE DE DOCTORAT de 3<sup>ème</sup> Cycle***

*Présentée par*

Mademoiselle BOUABÇA Asmaa

*Domaine : SM*

*Filière : Physique.*

*Intitulé de la formation : Statistique Processus Stochastiques.*

*Intitulée*

*Half-metallic completely compensated ferrimagnets  
in Cr doped BaP.*

*Soutenue le 10-janvier-2018*

*Devant le jury composé de :*

*Président : CHAHED Abbes, Prof, Univ SBA*

*Examineurs : BENHALEEL Omar, Prof, Univ SBA.*

*MANSOUR Omar, MCA, Univ Djelfa*

*SAYEDE Adlene, Prof, Univ d'Artois de Lens (France)*

*Directeur de thèse : ROZALE Habib, Prof, Univ SBA*

*Co-encadreur : LAKDJAA Abd el Aziz, Prof, Univ SBA*



*À mes très chers parents.*

*À mes soeurs , mes frères et mes beaux frères.*

*À mes neveux Anas , Wael et Jad et ma niece Maria.*

*et à tous ceux que je ne nomme pas, mais qui se reconnaîtront. . .*

## Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au sein du laboratoire de la matière condensée et développement durable (LMCDD) de l'université de Sidi Bel Abbès. La réalisation de ce travail

d'initiation à la recherche est une expérience passionnante, qui n'aurait pas été possible sans la bénédiction d'ALLAH, puis le soutien de certaines personnes à qui je souhaite exprimer ici mes sincères remerciements. Je tiens tout d'abord à exprimer mon profond respect et ma reconnaissance

à mon encadreur, Monsieur le Professeur Habib ROZALE pour la confiance qu'il m'a accordée, pour sa disponibilité et le grand intérêt qu'il m'a toujours manifesté, durant ma formation et la préparation de ce mémoire. Son enthousiasme et optimisme communicatif m'ont été fort précieux.

J'exprime tous mes remerciements à mon co-encadreur, Monsieur le Professeur AbdelAziz LAKDJAA, qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

J'exprime toute ma gratitude s'adressant à Monsieur le Professeur Abbas CHAHED de m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence de jury.

Je tiens à remercier Monsieur le professeur Adelene SAYED qui a bien accepté d'examiner cette thèse, qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect, Je le remercie de l'honneur qu'il me fait en siégeant à ce jury.

Mes plus vifs remerciements à Monsieur le professeur Omar BENHALEL qui a bien accepté d'examiner cette thèse.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur le Docteur Omar MANSOURI qui a bien voulu examiner ce travail.

Enfin, j'aimerais remercier du fond du cœur toute ma famille pour leur soutien le long de ces années d'études et leur accompagnement dans la vie.

Je remercie ma mère, mon père pour tous les efforts et les sacrifices qu'ils ont faits pour moi, de m'avoir encouragé, et cru en mes capacités, merci pour avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui.

J'adresse une reconnaissance sans limite à mes sœurs pour m'avoir supporté, soutenu et d'être de tout temps à mes côtés. Ce qui m'a permis de garder un excellent moral.





# Table des matières

<i>Résumé</i>		11
<i>Abstract</i>		13
1	<i>Introduction</i>	15
2	<i>LA DFT</i>	21
2.1	<i>Équation de Schrödinger</i> .....	21
2.2	<i>L'approximation de Born-Oppenheimer</i> .....	22
2.3	<i>L'approximation de Hartree - Fock</i> .....	24
2.3.1	<i>Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</i> .....	25
2.3.2	<i>L'approximation de la densité locale (LDA)</i> .....	27
2.3.3	<i>L'approximation du gradient généralisé (GGA)</i> .....	28
3	<i>Choix de la méthode de la base des fonctions d'ondes et de la forme du potentiel</i>	33
3.1	<i>Base des fonctions d'ondes et la forme du potentiel</i> .....	33
3.2	<i>Les grands types de base</i> .....	35
3.2.1	<i>Base localisée autour d'un site atomique :</i> .....	35
3.2.2	<i>Base délocalisée</i> .....	35
3.2.3	<i>Base mixte</i> .....	36
3.3	<i>Caractéristiques générales de la méthode FPLAPW</i> .....	36
3.4	<i>Le code Wien2K</i> .....	41
4	<i>Etude théorique</i>	45
4.1	<i>Propriétés structurales, électroniques et magnétiques</i> .....	46
4.1.1	<i>Les composés CrP et BaP dans la structure CsCl</i> .....	47
4.2	<i>Les composés MP (M=Cr, Ba) dans la structure ZB</i> .....	51
4.3	<i>Propriétés structurales du BaP et CrP</i> .....	55
4.4	<i>Propriétés électroniques et magnétiques du BaP et CrP</i> .....	57
4.4.1	<i>Structure de bande des Binaires</i> .....	57

4.4.2	<i>La densité d'états électroniques des Binaires</i> .....	60
4.5	<i>Ferromagnétisme dans CrP dopé avec le Barium</i> .....	62
4.5.1	<i>Methode de calcul du l'alliage</i> .....	63
4.5.2	<i>Test de convergence</i> .....	63
4.6	<i>Propriétés structurales</i> .....	68
4.7	<i>Propriétés magnétique et électronique</i> .....	68
4.7.1	<i>Strcuture de bande</i> .....	68
4.7.2	<i>Densité d'etats</i> .....	74
4.8	<i>La Robustness</i> .....	77
4.8.1	<i>Energie de formation</i> .....	79
	<i>Conclusion</i>	83
	<i>Index</i>	85

# Liste des tableaux

4.1	Moment magnetique $M_{tot}$ en ( $\mu B$ ), et $M_{interstitiel}$ , $M_{Ba}$ , $M_{Cr}$ et $M_P$ . . . . .	47
4.2	Le paramètre du réseau d'équilibre, le bulk modulus et sa dérivée du CrP et BaP . .	57
4.3	Les points K, les rayons muffin-tin et les $R_{K_{max}}$ du $Cr_xBa_{1-x}P$ avec ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 0.875, 1$ ) . . . . .	63
4.4	Le paramètre du réseau d'équilibre, le bulk modulus et sa dérivée du $Cr_xBa_{1-x}P$ avec ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 0.875, 1$ ) . . . . .	68
4.5	L'énergie du gap $E_g$ en (eV), le gap demi métallique $E_h$ en (eV) et le moment magnétique totale $M_{tot}$ en ( $\mu B$ ) du $Cr_{1-x}Ba_xP$ avec ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 0.875, 1$ ) . . . .	74



# Table des figures

2.1	Mise en oeuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer. . . . .	23
2.2	Schéma de l'auto-cohérence dans les calculs de la DFT . . . . .	29
3.1	Les différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des fonctions d'ondes. . . . .	34
3.2	(Figure à droite) L'approximation Muffin-tin de la forme du potentiel et (Figure à gauche) La forme de la fonction d'onde dans les deux régions. . . . .	37
3.3	Répartition de l'espace en sphères atomiques (I) et en région interstitielle (II). . . . .	37
3.4	(a)-Potentiel complet, (b)-Potentiel muffin-tin. . . . .	39
3.5	Fonction d'onde, densité électronique et potentiel vrais de la FPLAPW comparés à ceux considérés dans une méthode type Pseudo-potentiel. . . . .	40
3.6	Organigramme du code Wien2K. . . . .	42
4.1	Energie totale en fonction du volume pour les trois structures CsCl, ZB et la NaCl pour le BaP et le CrP . . . . .	46
4.2	La structure de bandes du CrP dans la structure CsCl . . . . .	48
4.3	La structure de bandes du BaP dans la structure CsCl . . . . .	49
4.4	La Densité d'états totale et partielle du CrP et BaP dans la structure CsCl . . . . .	50
4.5	La Différence d'énergie totale en fonction du volume entre le (FM),(AFM) et le (NM) états du BaP et CrP dans la structure (ZB) . . . . .	51
4.6	Variation de l'énergie totale en fonction du K pour le BaP et CrP . . . . .	53
4.7	Variation de l'énergie totale en fonction du $RK_{max}$ pour le BaP et le CrP. . . . .	54
4.8	Variation de l'énergie totale en fonction du Rmt pour le BaP et le CrP. . . . .	54
4.9	La structure cristalline du BaP et du CrP . . . . .	55
4.10	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le BaP et le CrP. . . . .	56
4.11	La structure de bandes du BaP ,le niveau de Fermi est fixé à zéro . . . . .	58
4.12	La structure de bandes du CrP ,le niveau de Fermi est fixé à zéro . . . . .	59
4.13	La densité d'état totale (DOS)et partielles (PDOS) du CrP et BaP . . . . .	61
4.14	La structure cristalline du $Cr_xBa_{1-x}P$ . . . . .	64

4.15 Variation de l'énergie totale en fonction du K pour le $\text{Cr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{P}$ avec ( $x = 0.25$ , 0.50, 0.75 et 0.875). . . . .	65
4.16 Variation de l'énergie totale en fonction du $RK_{max}$ pour le $\text{Cr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{P}$ avec ( $x = 0.25$ , 0.50, 0.75 et 0.875). . . . .	66
4.17 Variation de l'énergie totale en fonction du Rmt pour le $\text{Cr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{P}$ avec ( $x = 0.25$ , 0.50, 0.75 et 0.875). . . . .	67
4.18 Variation de l'énergie totale en fonction du volume du $\text{Cr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{P}$ avec ( $x = 0.25$ , 0.5, 0.75.0.875) . . . . .	69
4.19 La structure de bandes du $\text{Ba}_3\text{CrP}_4$ , le niveau de Fermi est fixé à zéro . . . . .	70
4.20 La structure de bandes du $\text{BaCrP}_2$ , le niveau de Fermi est fixé à zéro . . . . .	71
4.21 La structure de bandes du $\text{BaCr}_3\text{P}_4$ , le niveau de Fermi est fixé à zéro . . . . .	72
4.22 La structure de bandes du $\text{BaCr}_7\text{P}_8$ , le niveau de Fermi est fixé à zéro . . . . .	73
4.23 La densité d'état totale (DOS) du $\text{Cr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{P}$ avec ( $x = 0.25, 0.5, 0.75.0.875, 1$ )	75
4.24 La densité d'états totale et partielle de $\text{CrBa}_3\text{P}_4$ . . . . .	76
4.25 La dépendance de l'état demi-métallique sur la constante de réseau . . . . .	77
4.26 La densité d'états totale du $\text{CrBa}_3\text{P}_4$ . La compression de 10%,15% et 20% par rapport a la constante d'équilibre du réseau . . . . .	78
4.27 Le moment magnétique total, les moments magnétiques des atomes de Cr, Ba et P et la polarisation de spin en fonction de la constante de réseau . . . . .	79

# Résumé

Cette thèse présente une étude sur la base des calculs ab-initio dans laquelle nous avons systématiquement étudié les propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage  $\text{Cr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{P}$ . Pour atteindre cet objectif, les calculs ont été effectués par le paquet wien2K dans le cadre de la méthode FP-LPAW construite dans la DFT, les termes d'échange et de corrélation ont été traités dans l'approximation de gradient généralisée (GGA) dans le (Perdew, Burk, Ernzerhof) (PBE). Nos calculs suggèrent que lorsque nous mélangeons le BaP avec le CrP et nous nous dirigeons vers  $\text{Cr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{P}$  où  $x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ , et  $0,875$  tous les alliages sont des demi-metallique ferromagnétiques, et de façon intéressante le  $\text{Cr}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{P}$  est un demi-metallique antiferromagnétique autrement dit : " ferrimagnétique entièrement compensé ", cet alliage devrait être d'un intérêt spécial pour des applications puisqu'il ne crée aucun champ externe faible et donc expose des pertes d'énergie minimales.

En outre, la robustesse de la demi-métallicité par rapport à la variation des constantes de réseau de  $\text{Cr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{P}$  est également discutée. De plus, nous avons constaté que ce nouveau matériau : Demi-Metallique Ferrimagnétique Entièrement Compensé (HMFCF) est stable en fonction de sa faible énergie de formation.



# Abstract

This thesis presents a study on the basis of ab-initio calculations in which we have systematically investigated the electronic and magnetic properties of  $\text{Cr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{P}$  alloy, to achieve this aim the calculations were performed by wien2K package within the scheme of FP-LPAW method constructed within the DFT, the exchange correlation terms were treated within the generalized gradient approximation (GGA) in the (Perdew, Burk, Ernzerhof) (PBE). Our investigation suggests that as we mix BaP with CrP atoms and move towards  $\text{Cr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{P}$  where  $x=0, 0.25, 0.50, 0.75,$  and  $0.875$  all alloys are HMM, interestingly  $\text{Cr}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}\text{P}$  is a HMAFM otherwise "fully compensated ferrimagnet", this alloy should be of special interest for applications since it creates no external stray field and thus exhibits minimal energy losses.

In addition, the robustness of half-metallicity with respect to the variation of lattice constants of  $\text{Cr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{P}$  is also discussed. Furthermore we found that this new HMFCF is stable according to its small formation energy.



# Chapitre 1

## Introduction

L'étude des phénomènes physiques et des propriétés électroniques est basée sur le développement de la mécanique quantique ainsi la résolution de l'équation de Schrödinger.

Le développement de la mécanique quantique a commencé au début du vingtième siècle avec la découverte de la quantification du rayonnement du corps noir par le physicien allemand Max Planck (prix Nobel de physique en 1918), et par l'explication de l'effet photo-électrique par Albert Einstein (prix Nobel de physique en 1923). De cette dernière et de ses conséquences, dont la vision duale de la nature de la lumière, vision qui s'avèrera ultérieurement étendue à toutes les composantes de la matière quantique, résulte la plus grande révolution scientifique du siècle dernier dont les implications, autant physiques que philosophiques, ont durablement modifié la manière d'appréhender la physique.

Dans les années vingt, est apparue la formalisation mathématique par Erwin Schrödinger (prix Nobel de physique en 1933) du mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes, sous la forme d'une équation d'onde. Cette équation est la clef de voûte de la physique quantique.

Malheureusement, elle n'est soluble exactement que pour des systèmes atomiques ou moléculaires ne comprenant qu'un seul électron.

Pour des systèmes possédant un nombre d'électrons plus important, on doit se contenter d'une solution approchée.

L'objectif de la physique quantique non relativiste est d'obtenir de l'équation de Schrödinger une solution qui soit la plus proche possible de la solution du système physique réel.

Une première approche en ce sens a été développée en 1927 par Douglas Hartree. Il proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. La méthode de champ auto-cohérent (self consistent Field) était née par la suite, John Slater rendit la méthode Hartree directement applicable en proposant la décomposition de la fonction d'onde en produit de fonctions mono-électroniques.

En 1930 John Slater et Vladimir Fock introduiraient le principe d'anti-symétrie de la fonction d'onde (développé par Wolfgang Pauli) dans la méthode Hartree.

Le principe d'exclusion de Pauli est respecté en utilisant un déterminant de Slater dans le calcul auto-cohérent.

La méthode Hartree-Fock n'est devenue réellement utilisée qu'à partir des années cinquante, avec l'invention de l'ordinateur, qui a permis d'élargir largement les possibilités d'applications.

A partir de ce moment, des calculs de propriétés sur des molécules de plus en plus conséquentes ont pu être effectués.

Malheureusement, l'approximation Hartree-Fock est insuffisante pour permettre un calcul précis des propriétés.

La création de liaisons entre atomes afin de former des molécules est due à la mise en commun des électrons les plus externes des atomes. Ces électrons faiblement liés au noyau sont appelés électrons de valence. La description des liaisons inter-atomiques ne peut se faire correctement qu'en prenant en compte l'interaction simultanée entre ces électrons. Ce phénomène est appelé corrélation électronique. La méthode Hartree-Fock, qui est une méthode de champ moyen ne permet pas de traiter cette corrélation. Il a donc fallu aller au-delà de l'approximation Hartree-Fock Parallèlement au développement des méthodes post Hartree-Fock a été créée dans les années soixante la théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT).

Elle repose sur la notion de densité, quantité dépendante de 3 variables, qui représente la probabilité de présence d'un électron en connaissance de la position de tous les autres. Ainsi, le problème de la fonction d'onde électronique à  $3N$  variables (avec  $N$  le nombre d'électrons considérés) est réduit à un problème à 3 variables. La DFT est basée sur les principes démontrés par Pierre Hohenberg et Walter Kohn, qui énoncent que seule la densité électronique de l'état fondamental du système détermine les valeurs moyennes des observables.

La DFT a été popularisée par Walter Kohn et Lu Jeu Sham en 1965 grâce au formalisme de Kohn-Sham, qui utilise un jeu d'équations comparable à celles Hartree-Fock, et surtout introduit les fonctionnelles d'échange-corrélation modélisant la corrélation électronique.

De nos jours, la DFT est la méthode de calcul de propriétés électroniques la plus utilisée en physique de la matière condensée, car elle permet de traiter la corrélation de systèmes comprenant un nombre important d'électrons, quasiment au coût d'un calcul Hartree-Fock.

Plusieurs méthodes ont été construites au sein de la DFT et produisent des résultats précis pour la résolution des structures électroniques des matériaux, Ces méthodes sont adaptées aux différents types de problèmes rencontrés.

Actuellement le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'avancement des matériaux .

La conception des nouveaux matériaux par ordinateur est devenue le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux.

Ceci reflète les développements récents dans la théorie électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été conçus.

Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable.

Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum.

La connaissance de toutes les propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale.

En effet la classe des semi-conducteurs est apparue comme le seul milieu convenable pour l'acquisition d'une connaissance analytique des propriétés physiques de la matière condensée.

Au cours des dernières décennies, la prédiction de nouveaux matériaux avec des propriétés prédéfinies pour maximiser l'efficacité de dispositifs, particulièrement nouveaux matériaux pour des applications à base de spintronique [1], [6], [3], [4], [5], [6] a attiré une quantité énorme de recherche et un intérêt considérable.

Parmi ces matériaux les plus prometteurs sont les matériaux magnétique half métallique qui se comportent comme un métal dans une direction de spin et comme un semi-conducteur pour l'autre et ainsi les électrons près du niveau de Fermi ont un caractère unique.

Cependant, considérant les applications réalistes de dispositifs spintronic, les demi métallique antiferromagnétiques (HMA) sont plus significative que les demi métallique ferromagnétiques (HMF) parce que la magnétisation zéro mène à l'inférieur (au plus bas) des champs perdus et des pertes d'énergie ainsi minuscules [7]. en addition ils combinent le petit moment magnétique avec la haute polarisation de spin sur de larges variations de température [8].

Beaucoup de classes différentes ont déjà prévu pour être des demi métallique antiferromagnétiques (HM-AFM), l'exemple comme le half heusler CrMnSb qui était le premier demi métallique antiferromagnétique (HM-AFM) le matériaux prévu sur la base du composé des heusler [9]. Perovskite de Sr7RbCaRe3, K2MnRhO6 et La2CrWO6 [10], thiospinels [11] et les full heusler .incluant de plus plusieurs systèmes de désordre : comme "rock salt transition metal" avec des sites vacant [12] et les semi-conducteurs antiferromagnétiques dilués [[13],[14]].

Tel qu'en littérature ils sont nommés les ferrimagnétiques demi métallique compensées [15] ou demi métallique antiferromagnétiques qui était le terme initial utilisé par Van Leuken et de Groot en

1995 [9]. Bien qu'il soit presque impossible pour l'existence de l'antiferromagnétique demi métallique dans des matériaux antiferromagnétiques conventionnels où la disparition du moment magnétique résultant de la symétrie de rotation du spin et donc la définition précise de HMA est le ferromagnétique complètement compensé HM.

Le demi métallique ferrimagnétique complètement compensés (HMFCF) comme une sous-classe des demi métallique ferromagnétiques (HMF) est caractérisé plus précisément par le moment de spin totalement compensé dans une cellule d'unité, et a l'avantage de [[13],[12]] :

- (i) Capacité de générer un courant polarisé entièrement tout en présentant une aimantation macro-scopique zéro
- (ii) Ils ont d'habitude la température de transition haut magnétique.
- (iii) Ils sont insensibles au champ (domaine) magnétique externe.
- (iv) De plus il pourrait être assez facile d'injecter des spins en raison de leur petite forme d'anisotropie magnétique

Donc un matériau dont le spin est complètement polarisé avec le moment magnétique zéro compensé fournit non seulement un candidat prometteur pour la spintronique, mais enrichit aussi le concept de l'ordre magnétique et en accord avec l'apparition possible des half métalliques de tels matériaux ; seraient des matériaux d'électrode idéaux pour le moment de torsion de transfert de spin commutant des dispositifs et d'autres applications avancées [17] et [18].

Néanmoins, le demi-métallique ferrimagnétique complètement composé "HMFCF" n'a pas été ré-examiné expérimentalement jusqu'ici et les études actuelles se concentrent principalement sur la prédiction théorique de nouveau demi métallique antiferromagnétique (HMA) et leur comportement.

cette thèse présente une étude modélisatrice au sein de la DFT des propriétés structurales et électroniques et magnétiques du l'alliage CrBaP en utilisant la méthode FP-LAPW.

Dans un premier cadre et en premier lieu nous illustrons un rappel sur les notions bases de la physique du solide ainsi qu'une présentation théorique dans lequel a été effectué ce travail. Les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont exposés, et l'accent est porté sur la partie échange et corrélation de l'énergie, qui conditionne de façon cruciale la qualité des résultats obtenus.

Le second cadre résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature. Cette partie de ce mémoire est composée de trois volets (étude structurale , étude électronique et magnétique). et nous terminerons ainsi par une conclusion générale.

# Bibliographie

- [1] Hachemaoui, M., khenata, R., Bouhemadou, A., Reshak, A, H., Rached, D., Semari, F., (2009). *Curr. Opin. solid state Mater. Sci* 13 , 105-111.
- [2] Saeed, Y. Nazir, S., Shaukat, A., Reshak, A,H. (2010). *J.Magn. Magn. Mater. Sci* 322 , 3214-3222.
- [3] Nazir, S., Ikram, N., Saddiqi, S,A,,Saeed, Y.Shaukat, A,,Reshak, A,H. (2010). *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci* 14, 1-6.
- [4] Saini, H,S. Singh, M,,Reshak, A,H. Kashyap M,K. (2012) *J. Alloys Compd. Sci* 536 , 214-218.
- [5] Merabet, B.Al-Douri, Y., Abid, H,,Reshak, A,H. (2013). *J. Mater .Sci* 48 , 758-764.
- [6] Singh, M. Saini, H,S. Thakur, J., Reshak, A,H. Kashyap M,K. (2013). *J.Alloys Compd.Sci* 580 , 201-204
- [7] Hu, X. (2012) . *Adv. Mater.* 24, 294.
- [8] M.Meinert, M. Manuel,P. (2013).*Geisler* 341, 72-74.
- [9] Van Lauken, H. de Groot, R,A. (1995) . *Phys.Rev.Lett* 74, 1171.
- [10] Pardo, V., Pickett, W,E. (2009). *Phys.Rev.B* . 80, 054415.
- [11] Park, J,H. Kwon, S,K. (2002). *B.I Min Phys. Rev B* 65,174401
- [12] Kodderitzsch, D. (2003). *Phys. Rev. B.* 68, 125114
- [13] Akai, H. Ogura, M. (2006). *Phys. Lett.* 97 , 026401.
- [14] Bergqvist, L. Dedrichs, P,H.(2007).*J. Phys. Condens. Matter* 19, 216220.
- [15] Wurmehl, S.Kandpal, H,C. Fecher, G,H. Felser, C. (2006).*J. Phys. Condens. Matter* 18, 6171.
- [16] Ogura, M.Takahashi, C. Akai, H. (2007).*J. Phys. Conden. Matter* 19, 365226.
- [17] Pikett, W,E.Moodera, J,S. (2001).*Physics Today* .54 ,39.
- [18] Hu, X. (2011) . *Advanced Materials.* 24, 294.



# Chapitre 2

## LA DFT

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour décrire un matériau, il faut savoir ses propriétés (électroniques, structurales, optiques,...). Et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et les ions qui le constituent. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger.

### 2.1 Équation de Schrödinger

Un corps cristallin est un ensemble de noyaux et des électrons en interaction. En 1926, le physicien Autrichien Schrödinger a proposé une équation qui décrit toutes ces interactions, et qui est donnée par :

$$H\Psi = E\Psi \tag{2.1}$$

Où  $E$  : est l'énergie totale du système, et  $\Psi(r_i, R_k)$  est la fonction d'onde et  $H$  est l'Hamiltonien de ce système. Pour un système ayant  $N$  noyaux et  $n$  électrons. L'Hamiltonien s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{M_k} \nabla_i^2 + \sum_{k,l} \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \tag{2.2}$$

Où

- $m$  : est la masse de l'électron.
- $r_{ij}$  : est la distance entre l'électron  $i$ , et l'électron  $j$ .
- $M_k$  : est la masse du noyau.
- $R_{kl}$  : est la distance entre les centres des noyaux  $k$  et  $l$ .
- $Z_k, Z_l$  : Les nombres atomiques des noyaux  $k$  et  $l$ .

D'une façon condensée. H s'écrit :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{eN} + T_N + V_{NN}. \tag{2.3}$$

- $T_e$  : est l'énergie cinétique des électrons.
- $T_N$  : est l'énergie cinétique des noyaux.
- $V_{ee}$  : est l'énergie d'interaction électron-électron.
- $V_{eN}$  : est l'énergie d'interaction noyau-électron.
- $V_{NN}$  : est l'énergie d'interaction noyau-noyau.

Par la suite. Les unités utilisées seront les unités atomique, et l'unité de longueur et le Bohr :

$$a_0 = 0.5292, A^0, m_e = 1, e = 1, \hbar = 1 \text{ et } 4\pi\epsilon_0 = 1.$$

L'équation de Schrodinger (2.1) contient  $3(Z + 1)N$  variables,  $N$  étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans  $1\text{cm}^3$  d'un solide cristallin près de  $5.10^{22}$  atomes, en posant  $Z = 14$ , le nombre des variables sera égale  $2.1024 \sim 1024$  [1].

Il est évident qu'on ne peut pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela revient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité de faire, car la mécanique quantique ne dispose aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules.

Pour trouver une solution de l'équation de Schrodinger d'un système de particules se trouvant en interaction, on doit faire des approximations.

## 2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approche de Born- Oppenheimer [3] est fondée sur le fait que les électrons dont la masse est beaucoup plus faible que celles des noyaux déplacent plus rapidement que ces dernières. En d'autres termes, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux, leur comportement n'est pas pratiquement modifié par le faible déplacement. Donc, nous pouvons éliminer le terme  $T_N$ , et nous considérons que  $V_{NN}$  est constante. Ce qui permet de mettre :

$$H^e = T_e + V_{ee} + V_{eN}. \tag{2.4}$$

Alors

$$\sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 \sum_{k=1}^{N_N} \sum_{l=1}^{N_N} \frac{Z_k}{r_{ik}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{r_{ij}}. \tag{2.5}$$

On a donc réduit la complexité du problème. Mais la solution de l'équation 2.5 reste toujours difficile. Il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

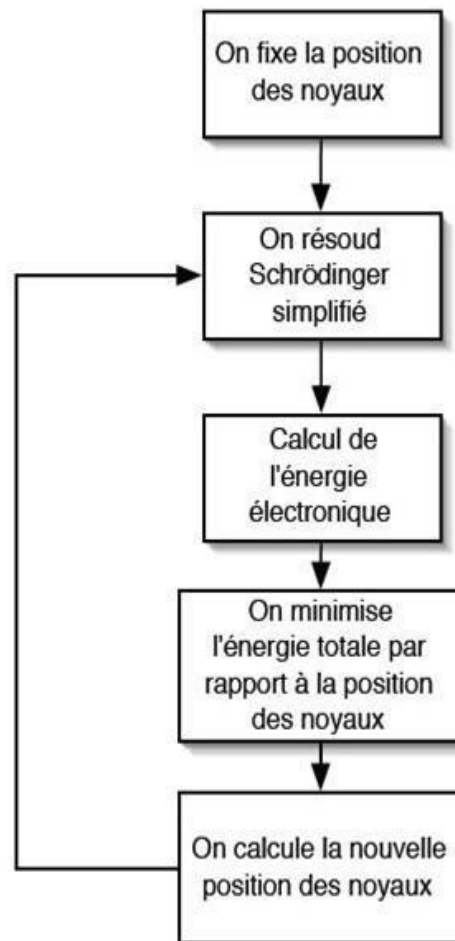


Figure 2.1 – Mise en oeuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.

### 2.3 L'approximation de Hartree - Fock

Cette approximation consiste à supposer que chaque *e*lectron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres *e*lectrons et noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'*e*lectrons à un problème à un seul *e*lectron. L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens chacun décrit le comportement d'un seul *e*lectron :

$$H = \sum_i H_i \tag{2.6}$$

Avec

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + u_i(\vec{r}_i) \tag{2.7}$$

Tel que

$$u_i(\vec{r}_i) = -\sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \tag{2.8}$$

Le potentiel que subit l'*e*lectron *i* dans le champ de tous les noyaux *k*.

$$u_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \tag{2.9}$$

c'est potentiel de Hartree.

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions

$$V_{eff}(\vec{r}_i) = V_H(\vec{r}_i) + V_N(\vec{r}_i) \tag{2.10}$$

– *V<sub>H</sub>* : Le potentiel de Hartree.

– *V<sub>N</sub>* : Le potentiel d'interaction électron-tout autres noyaux.

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger on trouve :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \Psi_i(\vec{r}_i) + V_{eff}(\vec{r}_i) \Psi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}_i) \tag{2.11}$$

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

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \Psi_3(\vec{r}_3) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \tag{2.12}$$

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_N \tag{2.13}$$

L'équation (2.12) est bien une solution de l'équation (2.11) mais ne respecte pas le principe de Pauli. L'approximation de "Hartree-Fock" [5, 7] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger, et la différence entre l'énergie du système multiélectronique réel et l'énergie obtenue dans l'approximation de Hartree comme étant

celle représentant le reste des interactions électroniques. L'une de ces interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'échange et la corrélation. L'échange est d'origine purement quantique. C'est cet effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à  $N$  corps (électrons) par l'égalité :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N). \quad (2.14)$$

$\Psi$  doit être antisymétrique. Donc, elle s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.15)$$

### 2.3.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le concept fondamental de la fonctionnelle de la densité est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [13] et de Fermi [6]. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système existe depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais elle n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes dites de Hohenberg et Kohn [9].

L'approche de Thomas-Fermi

La théorie de la fonctionnelle de la densité considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité  $\rho(r)$  de ces électrons. Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi. La théorie de Thomas-Fermi considère un système d'électrons en interaction dans un champ de coulomb  $V_e(r)$  créée par l'ensemble des noyaux fixes.

L'énergie totale du système se constitue de :

1. L'énergie cinétique des électrons.
2. Leur interaction coulombienne.
3. Leur interaction avec noyaux.
4. L'énergie d'échange et corrélation.

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation très draconienne, et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme.

On sait que l'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité ? des électrons donnée comme suit :

$$E = 3(3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \rho^{5/3} \quad (2.16)$$

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn [8] (1964). Les deux théorèmes sont comme suit :

*Théorème 1. L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules ρ(r) pour un potentiel externe v<sub>ext</sub>(r) donné. Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental ρ<sub>0</sub>, comme suit :*

$$E = \langle \varphi | H \varphi \rangle = F[\rho] + \int v_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \tag{2.17}$$

$$F[\rho] = \langle \varphi | U + T | \varphi \rangle \tag{2.18}$$

T et U sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur.

On fait appel à l'approximation de Hartree, on trouve :

$$F[\rho] = \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + G[\rho] \tag{2.19}$$

G[ρ] représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique F[ρ] et G[ρ] sont valables quelle que soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

*Théorème 2. La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie :*

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \tag{2.20}$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie E(ρ), et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

Les équations de Kohn- Sham

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques ψ<sub>0</sub> qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente. L'équation est donnée par [9] :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + V_{ion}(\vec{r}) \psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = \epsilon \psi(\vec{r}) \tag{2.21}$$

$\Psi_i(\vec{r})$  : la fonction d'onde de l'électron  $i$ .

$V_{ion}(\vec{r})$  : le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$  : le terme de HARTREE donné par

$$V_H(\vec{r}) = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (2.22)$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$  par rapport à la densité :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.23)$$

Donc les équations de KOHN -SHAM peuvent s'écrire sous la forme :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right\} \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (2.24)$$

Où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}). \quad (2.25)$$

Les orbitales de K-S sont décrites par l'expression suivante :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_j C_{ij} \phi_j(\vec{r}). \quad (2.26)$$

Avec  $(\phi_j, \vec{r})$  : Les fonctions de base.

$C_{ij}$  : Les coefficients de développement. Les solutions des équations K-S reviennent à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice Hamiltonienne  $H$  et de chevauchement  $S$  sont construites, L'équation séculaire est définie comme suit :

$$(H - \epsilon_i S)C_i = 0. \quad (2.27)$$

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formule Pour  $E_{xc}[\rho(r)]$  et pour cela, on est obligé de passer par d'autres approximations.

### 2.3.2 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus simple de l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$  est celle de la densité locale (LDA)[9]. L'idée de LDA est de substituer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. En d'autres termes, on suppose que dans une petite région spatiale, la

distribution de charges d'un gaz non-homogène à une densité similaire a une distribution de charges d'un gaz homogène.

$$\epsilon_{xc}[\rho] = \int \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d^3r. \quad (2.28)$$

Où  $\epsilon_{xc}[\rho]$  est l'énergie d'échange-corrélation d'une particule d'un gaz d'électrons homogène.

### 2.3.3 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

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

$$E^{GGA}[\rho] = \int \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)d^3r.$$

La densité électronique d'un système, n'est pas seulement uniforme, mais peut même varier très rapidement dans l'espace (lorsqu'on passe d'une couche électronique à l'autre dans un atome, ou lorsqu'on passe d'un atome à l'autre dans une molécule). La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste donc à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient.

De nombreuses fonctionnelles ont été développées depuis, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [3], et de Perdew et Wang (PW91) [11].

Pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86) [12] ; de Lee, Yang et Parr (LYP) [10] et de Perdew et Wang (PW91) [11]. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA.

#### L'auto-cohérence dans les calculs

Pour simplifier les calculs, on résout les équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la FIG.I.2. On commence par une densité d'essai  $\rho_{in}$  pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcul la matrice de Kohn Sham, et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion on obtient les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, on calcul la nouvelle densité  $\rho_{out}$ . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et on mélange les deux densités de charge  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (2.30)$$

$i$  : représente la  $i$ ème itération

$\alpha$  : un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après

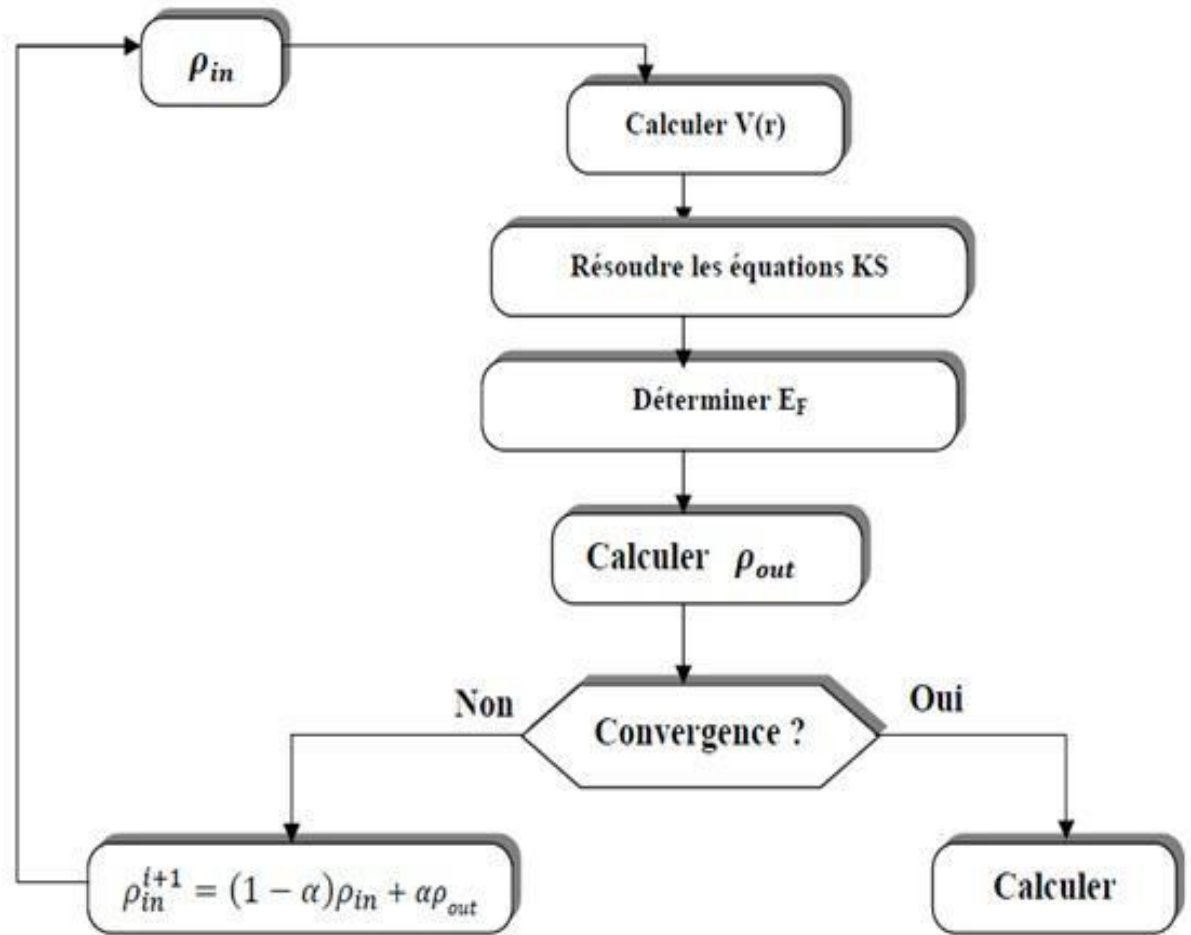


Figure 2.2 – Schéma de l'auto-cohérence dans les calculs de la DFT .



# Bibliographie

- [1] N.W. Ashcroft, and N. d. Mermin .solid state Physic.Ed.Holt, Renehart and Winston Philadel-phia, (1976).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [3] A.D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988)
- [4] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006)
- [5] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [6] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [7] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [8] P. Hohenberg , W. Kohn, Phys. Rev. B 136,864 (1964).
- [9] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [10] C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr , Phys. Rev. B 37, 785 (1988).
- [11] J.P. Perdew, Electronic Structure of Solids'91, P. Ziesche and H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin, (1991).
- [12] J.P. Perdew, Phys. Rev. B 33, 8822 (1986).
- [13] L.H.Thomas,Pro. Combridge Philos. Soc. 23,542 (1927).



## Chapitre 3

# Choix de la méthode de la base des fonctions d'ondes et de la forme du potentiel

### 3.1 Base des fonctions d'ondes et la forme du potentiel

[Le choix de la méthode] Plusieurs méthodes de calcul de structure électronique existent. Leur point commun est la résolution des trois équations de Kohn et Sham de façon auto-cohérente. Leur spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham. La figure (1) donne un aperçu des différents traitements envisageables [13].

Les effets relativistes des électrons peuvent être pris en compte au niveau du terme énergie cinétique des électrons indépendants. La périodicité ou non du composé peut être considérée. La forme du potentiel peut être plus ou moins précise, allant de la considération de pseudo-potentiels, à des potentiels de type Muffin-tin entre autres. Différents niveaux d'approximations pour le potentiel d'échange et corrélation peuvent être disponibles. Des calculs tenant compte de l'état de spin des électrons peuvent être réalisés. Finalement, la base utilisée pour représenter les orbitales de Kohn et Sham peut être très variée. Elle peut être constituée de fonctions localisées ou non, mais également entièrement numérique. Dans ce dernier cas, les fonctions d'ondes ne sont pas construites à partir d'une base, mais elles sont définies sur une grille numérique. La base est essentielle, en ce sens qu'elle conditionne le champ d'investigation aussi bien du point de vue des systèmes étudiés que de leurs propriétés. De manière générale, une méthode est définie par sa base. A titre d'exemple, les trois méthodes les plus utilisées pour le calcul théorique sont LMTO, FP-LAPW et PW/PP. Le premier sigle signifie orbitales de type Muffin-tin linéarisées (Linear Muffin-tin Type Orbital), le

second indique que le potentiel est complet et que la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées (Full-potential Linearized Augmented Plane Waves), et le dernier sigle signifie que les fonctions de bases sont des ondes planes et que des pseudopotentiels sont utilisés (Plane Waves / PseudoPotential).

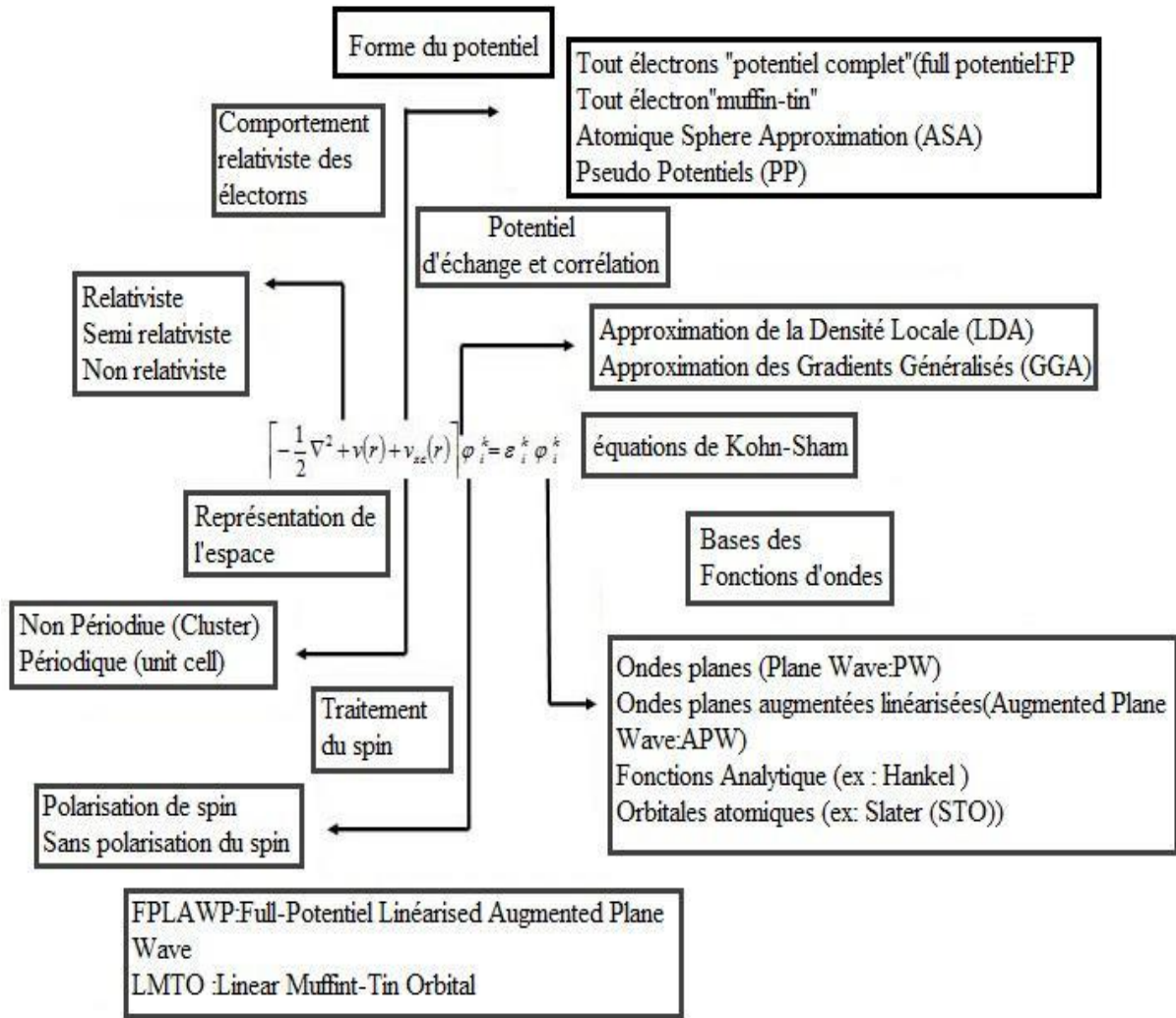


Figure 3.1 – Les différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des fonctions d'ondes.

Dans chacune de ces méthodes, les orbitales de Kohn et Sham sont de la forme :

$$\Psi_i(r) = \sum c_i \Phi_i \quad (3.1)$$

où les  $\Phi_a$  sont les fonctions de base et les  $c_i$  sont les coefficients de développement correspondants [7]. Pour un choix de fonctions de base donné, la résolution des équations de Kohn et Sham revient alors à déterminer les coefficients  $c_i$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

Les critères qualifiant une base sont, son efficacité, sa simplicité et son exactitude. Ces trois grandes caractéristiques vont se retrouver dans :

- Le nombre de fonctions de base nécessaires pour atteindre la convergence.
- Le fait que la base favorise plus certaines régions de l'espace que d'autres (en étant par exemple plus flexible près des noyaux).
- La difficulté à calculer les éléments de matrice des différents opérateurs.
- La possibilité d'améliorer ou non la base par l'ajout arbitraire de fonctions du même type.

## 3.2 Les grands types de base

Les bases disponibles peuvent être subdivisées en trois grandes catégories : les bases empreintes de la chimie, de la physique et mixtes [12].

### 3.2.1 Base localisée autour d'un site atomique :

C'est par définition la base la plus proche des considérations de la chimie. En effet, la notion d'orbitale associée à un atome donné est aisément déductible d'une telle approche. Ces fonctions de base ont pour particularité d'être centrées sur les atomes. Elles sont de façon générale composées d'une partie radiale (gaussienne, orbitales de Slater,...) et d'une partie angulaire (harmoniques sphériques). De ce fait, leur mise en équation est ardue. Par contre, elles donnent assez aisément accès au caractère des orbitales (bandes) en interaction, s, p, d et f.

### 3.2.2 Base délocalisée

Les ondes planes sont idéales du point de vue du physicien, car elles ne préfigurent en rien la forme de la fonction d'onde finale. Il est de plus aisé de les mettre en équation et l'augmentation du nombre d'ondes planes entraîne une plus grande précision dans le calcul. Partant des fonctions de Kohn et Sham définies à partir du théorème de Bloch :

$$\Psi_j^k(r) = u_j^k(r) \exp(ikr) \quad (3.2)$$

soit une fonction périodique multipliée par une onde plane. Si la fonction périodique est également une onde plane, alors la mise en équation sera beaucoup plus simple que dans le cas précédent (base localisée). C'est là le véritable avantage des méthodes ayant des ondes planes comme fonction de base, car elles sont les plus simples à mettre en œuvre.

### 3.2.3 Base mixte

Ce type de base est à la fois composé de fonctions localisées autour des sites atomiques et de fonctions délocalisées entre les atomes. Elles sont de ce point de vue à l'interface entre les bases de la chimie et de la physique. En effet, elles offrent à la fois la possibilité d'utiliser un langage en terme d'orbitales et sont également suffisamment flexibles pour pouvoir décrire correctement la fonction d'onde près des noyaux et entre les atomes.

Quelle est la raison de cette diversité dans les bases utilisées ?

Un premier élément de réponse peut être trouvé à travers la manière de représenter le potentiel ionique. Selon qu'il est décrit dans sa totalité ou non, la description des quantités qui lui sont associées

( $\Phi_i$  et  $\rho$ ) sera différente. Dans le cas d'un potentiel traité de façon exacte, deux comportements nécessitent d'être pris en compte :

- sa forte variation (en  $1/r$ ) à proximité des noyaux.
- sa variation modérée entre les atomes (liaison chimique).

Dans ce cas précis, il se conçoit aisément qu'une base constituée de fonctions délocalisées telles que des ondes planes ne conviendra pas à la description de l'évolution de la fonction d'onde et de la densité électronique à proximité des noyaux.

L'une des méthodes couplant base mixte et potentiel complet est la méthode dite FPLAPW (Full-potential Linearized Augmented Plane Waves). Dans un premier temps, nous allons présenter ces caractéristiques générales ensuite nous discuteront, au chapitre suivant, des résultats obtenus par cette méthode.

## 3.3 Caractéristiques générales de la méthode FPLAPW

La méthode FPLAPW est fondamentalement la méthode LAPW utilisée avec un potentiel complet qui résulte d'une modification améliorée de la méthode dite des ondes planes augmentées APW élaborée par Slater [8]. Ainsi, avant de s'engager dans la description de la méthode FPLAPW, nous devons revoir quelques aspects relevant de la méthode APW.

La méthode APW

La méthode APW se base sur l'utilisation d'un potentiel de forme Muffin-tin (figure : 2a) c'est à dire possédant une symétrie moyennement sphérique partout dans des sphères  $S$  de rayon  $R$ , alors que dans l'espace restant du solide, le potentiel peut être considéré comme étant constant. Ainsi, dans une région éloignée des noyaux, les électrons sont "libre" et sont décrits par des ondes planes alors

que près du noyau, les électrons se comportent comme dans un atome libre et peuvent être décrits plus efficacement par des fonctions atomiques (figure : 2b). L'espace est alors divisé en deux régions. L'une autour de chaque noyau est à l'intérieure des sphères  $S$  (region I). L'autre région (région II) est l'espace restant appelé région interstitielle (Figure :3).

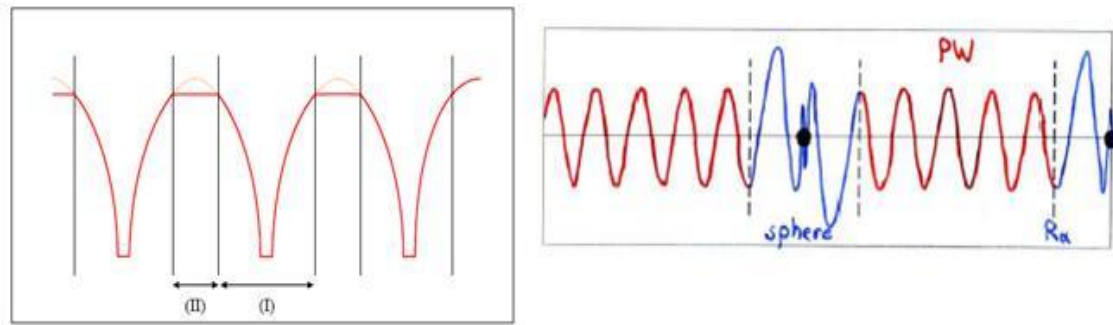


Figure 3.2 – (Figure à droite) L'approximation Muffin-tin de la forme du potentiel et (Figure à gauche) La forme de la fonction d'onde dans les deux régions.

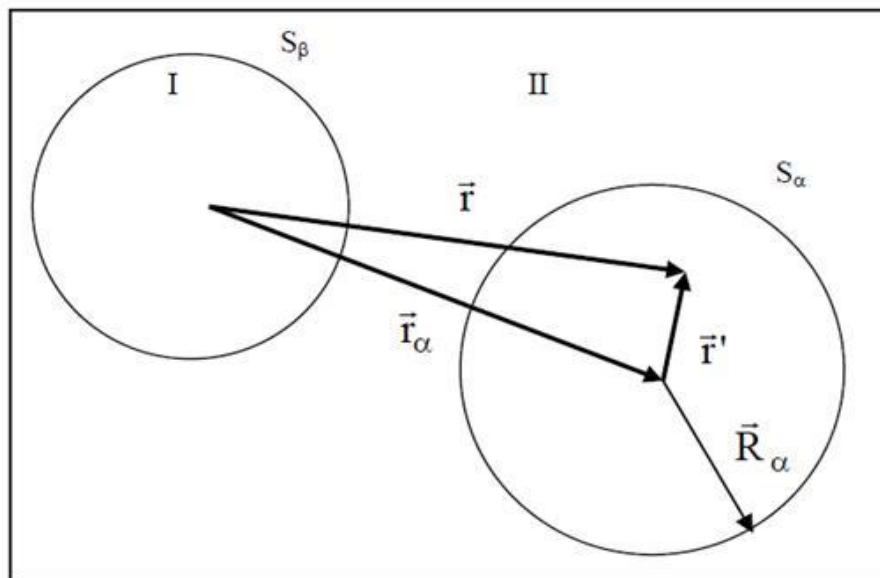


Figure 3.3 – Répartition de l'espace en sphères atomiques (I) et en région interstitielle (II).

Ceci nous permet de construire une onde plane augmentée telle que :

$$\Psi_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} \quad \vec{r} \in \Omega \quad (3.3)$$

où  $\vec{k}$  est un vecteur de l'espace réciproque décrivant un point dans la zone de Brillouin du système,  $\vec{K}$  est un vecteur du réseau réciproque et  $V$  est le volume d'une cellule unité. Notons ici que la base APW est toujours dépendante de  $\vec{k}$ .

La position à l'intérieure de la sphère est donnée par rapport au centre de celle-ci telle que :

$\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_\alpha$ , les  $Y_{lm}$  correspondent aux harmoniques sphériques. Les  $A_{k m k + K}$  sont des paramètres et  $E$  a la dimension d'une énergie. Les  $u_l$  sont solution de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour un atome libre pour une énergie  $E$ .

Pour un atome libre réel, les conditions aux bords telles que est nul quand  $r$  tend vers l'infini, limitent le nombre d'énergie  $E$  pour lesquelles une solution existe. Mais ce type de condition aux bords ne s'appliquant pas ici, de sorte que nous pouvons trouver une solution numérique pour n'importe quelle

énergie  $E$ . Pour garantir la continuité de la fonction d'onde  $\Psi^k$ , à la surface de la sphère muffin-tin,

nous développons les ondes planes en harmoniques sphériques à l'origine de la sphère de l'atome  $\alpha$  :

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} = \sum_{l,m} A_{l m} \frac{u_l(r')}{r'^l} Y_{l m}(\Omega_{\vec{k} + \vec{K}})$$

Où  $j_l$  est la fonction de Bessel à l'ordre  $l$ , ainsi après quelques calculs algébriques nous déduisons les coefficients  $A_{l m}$  par :

$$A_{l m} = \frac{4 \pi^{1/2}}{i} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}_\alpha} j_l(k R) Y_{l m}(\Omega_{\vec{k} + \vec{K}}) \quad (3.4)$$

Les  $A_{l m}$  sont définis de façon unique même si  $E$  reste indéterminé.  $(R, E)$

La méthode APW, ainsi construite représente quelques difficultés liées à la fonction  $u_l$  qui apparaît au dénominateur de l'équation 3.4. Car dans certains cas, suivant la valeur du paramètre  $E$ ,

$u_l(R, E)$  peut devenir nulle sur la surface des sphère muffin-tin, produisant un découplément des fonctions radiales par rapport aux ondes planes. Pour surmonter ce problème plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Bross, par Koelling [5] et

enfin par Andersen [?]. L'alternative de ce dernier était de représenter la fonction d'onde  $\Psi_{\vec{k}}$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire de la fonction radiale  $u_l(r, E)$  est de sa dérivée par rapport à l'énergie, donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

La fonction radiale  $u_l(r, E)$  est calculée pour une énergie  $E_0$  puis un développement de Taylor est effectué non loin de cette énergie :

$$u_l(r, E) = u_l(r, E_0) + (E - E_0) \frac{\partial u_l(r, E)}{\partial E} \Big|_{E=E_0} + O((E - E_0)^2) \quad (3.5)$$

En remplaçant  $u_l$ , par son développement du premier ordre vis-à-vis de l'énergie  $E_0$ , dans l'équation 3.3 nous obtenons :

$$u_l(r, E) = \sum_{k+K} \frac{1}{A_{k+K}(r, E)} e^{i(k+K)r} Y_{lm}^l(\Omega) u_l(r', E_0) \quad (3.6)$$

les coefficients  $B_{lm}$  sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et sont déterminés de telle sorte à satisfaire aux conditions de continuité entre les zones (I) et (II).

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde sur la surface de la sphère muffin-tin de sorte que le découplage n'apparaisse pas. Mais, avec cette procédure on risque de perdre l'exactitude des calculs. Car à titre de comparaison, la méthode APW reproduit les fonctions d'ondes très correctement, alors que la méthode LAPW produit une certaine erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et une autre erreur sur les énergie de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ . Néanmoins, Takeda et Kubler [11] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales sont utilisées (chaque fonction radiale possède son propre paramètre  $E_0$ ) de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit contournée.

La méthode LAPW dans sa version potentiel complet (figure : 16) va au-delà de l'approximation Muffin-tin : le potentiel n'est pas contraint à être sphérique dans les sphères et constant entre elles. Ces méthodes dites à potentiel complet sont d'une très grande précision pour le calcul de l'énergie totale.

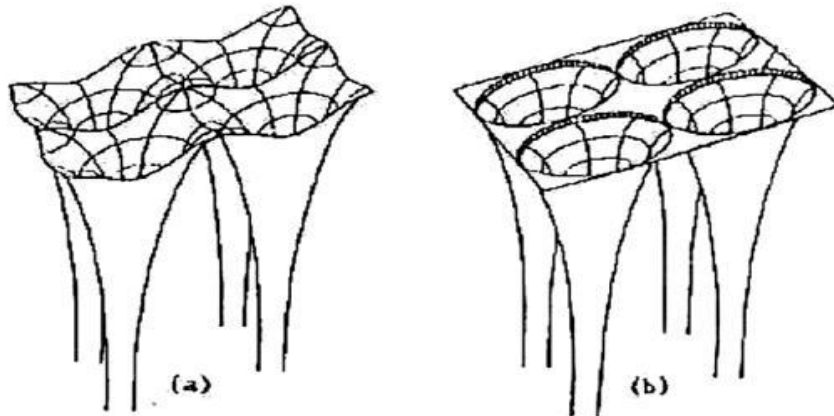


Figure 3.4 – (a)-Potentiel complet, (b)-Potentiel muffin-tin.

La FP-LAPW est donc une méthode qui a le double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des fonctions d'ondes des électrons. Elle sera donc une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir les électrons de cIur et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême.

Le potentiel complet aura lui aussi deux représentation suivant la région considérée (Figure 3.4))

$$V(r) = \begin{cases} V_G e^{iGj} \\ \sum_{l,m} V_{lm}(r) Y_{lm}(\Omega) \end{cases} \quad \begin{matrix} \vec{r} \in II \\ \vec{r} \in \Omega \end{matrix} \quad (3.7)$$

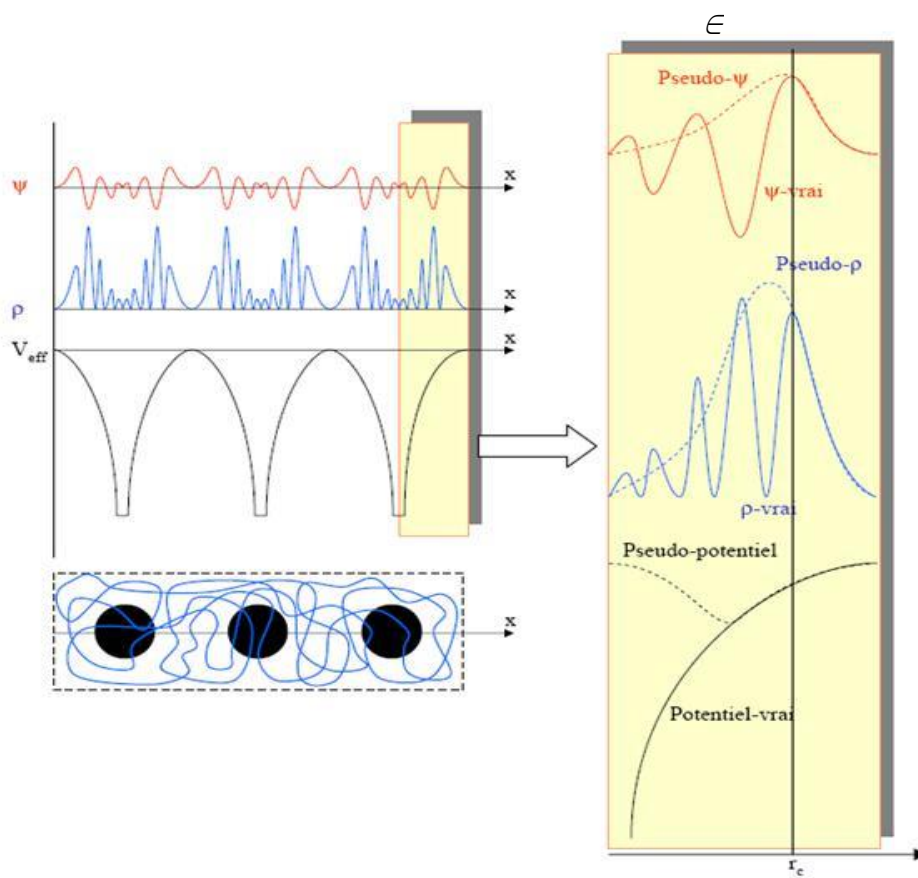


Figure 3.5 – Fonction d'onde, densité électronique et potentiel vrais de la FPLAPW comparés à ceux considérés dans une méthode type Pseudo-potential.

### 3.4 Le code Wien2K

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [13]. Les équations de Kohn-Sham de la théorie fonctionnelle de la densité sont résolues d'une manière auto-cohérente comme illustrées dans l'organigramme de la figure (7). Le calcul SCF du code de Wien2K [4] se compose de trois sous-programmes essentiels : LAPW0, LAPW1 et LAPW2 qui s'exécutent d'une manière itérative jusqu'à ce qu'ils atteignent un état cohérent. Il commence par une densité de départ, déduite de la superposition des densités électronique de tous les atomes de la cellule unité (clmsum). LAPW0 calcule alors "le potentiel externe" comme somme du potentiel de coulomb et d'échanger-corrélation en utilisant toute la densité électronique comme entrée et renvoie les composants sphériques (vsp) et non-sphériques (vns) comme entrée dans LAPW1 afin de résoudre les équations de Kohn-Scham pour le calcul des valeurs propres des énergies des orbitales ainsi que les vecteurs propres. Ces derniers sont employés pour le calcul de la densité électronique de valence par LAPW2 (clmval).

La densité électronique de valence trouvée ainsi que la densité des états du cIJur calculée par LCORE (clmcor) sont ajoutées et mélangées à la densité du cycle précédent par MIXER qui va produire une nouvelle densité de charge, cette dernière est utilisée comme entrée dans LAPW0 pour le cycle sui-vant. Une fois la convergence atteinte suivant un critère bien définie, d'autres propriétés peuvent être calculées telque la densité de charge, la structure de bande, . . . etc, ceci grâce à d'autres programmes présent dans le code de Wien2K.

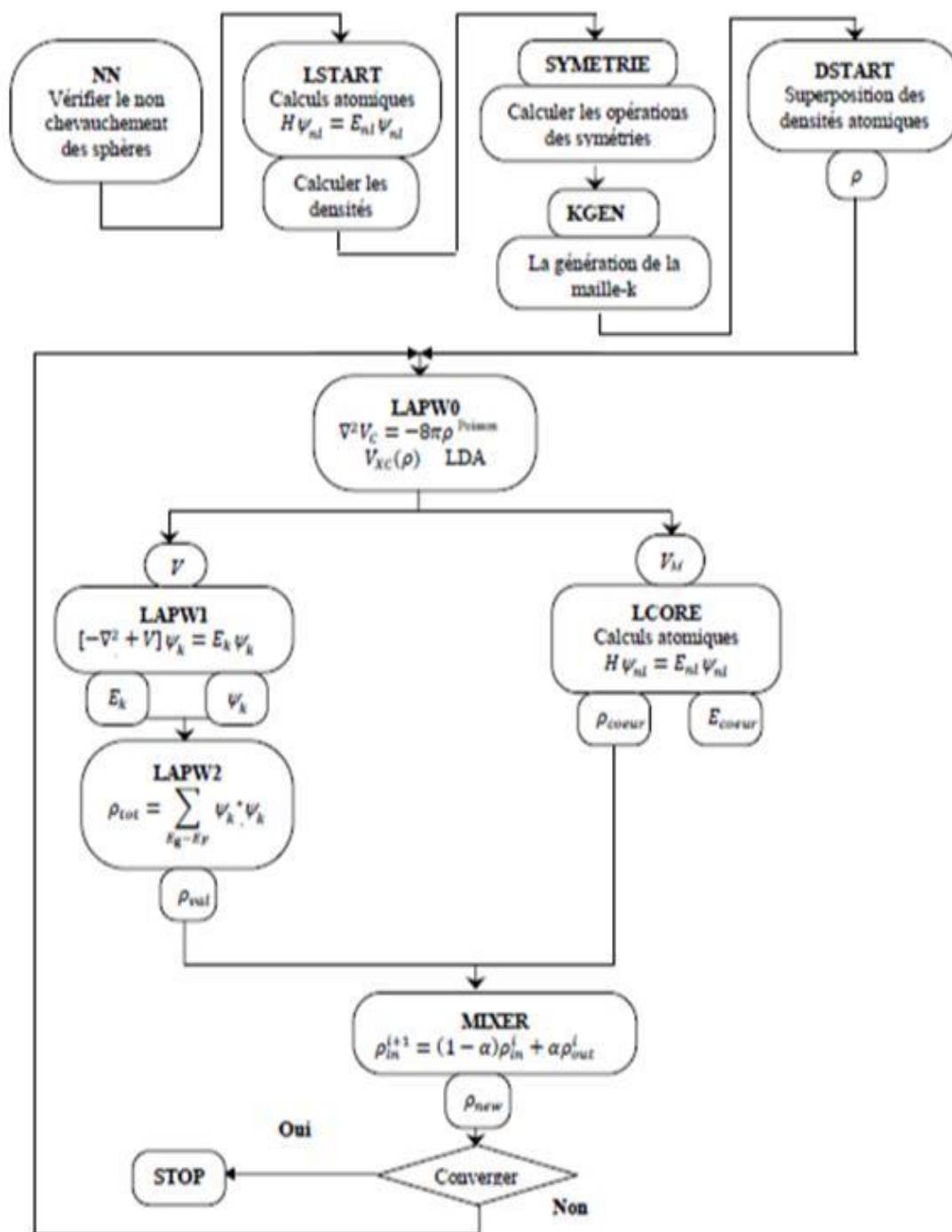


Figure 3.6 – Organigramme du code Wien2K.

# Bibliographie

- [1] N.W. Ashcroft, and N. d. Mermin .solid state Physic.Ed.Holt, Renehart and Winston Philadel-phia, (1976).
- [2] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060, 1964.
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, Wien2K, A Full Potentiel Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001.
- [5] D. D. Koelling and G.O. Arberman, J. Phys. F 5, 2041, 1975.
- [6] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T.A. Arias, J. D. Joannopoulos, Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients, Rev. Mod. Phys. , Vol. 64, No. 4, 1992.
- [7] D. J. Singh, Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method, Kluwer Academic Publi-shers, Boston, 1994.
- [8] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35, 1964.
- [9] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388, 1991.
- [10] E. Sjöstedt, L. Norddström, D. J. Singh, Solid State Comm. 114, 15, 2000.
- [11] T. Takeda et J. Kubler, J.Phys. F 9, 661, 1979.
- [12] D. Vanderbilt, European Winter School : State of the art simulations in electronic structure and total energy for surface science, 2001.
- [13] E. Wimmer, Computational materials design : a perspective for atomistic approaches, J. Computer-Aided Materials Design, Vol. 1, 1993.



## Chapitre 4

# Etude théorique

Les méthodes de type ab initio dont l'allocution latine ab initio signifie depuis le début/commencement sont les méthodes les plus simples pour la prédiction des propriétés physico-chimiques des matériaux solides.

Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux. Pour la résolution des équations de la mécanique quantique sans utiliser de paramètres ajustables

ou empirique, elles sont fondées sur les premiers principes c'est à dire qu'elles visent à calculer les propriétés des matériaux à partir de l'unique donnée des numéros atomiques des atomes qui les constituent. L'efficacité et le pouvoir de prédictions de ces méthodes n'est plus à démontrer. Elles restent cependant encore un peu limitées par la lourdeur de leur mise en oeuvre numérique ( temps de calcul, mémoire informatique très importante) elles permettent néanmoins de traiter des cellules de simulation d'une certaine taille dans des temps raisonnables. De manière générale, l'utilisation

de la DFT pour ce travail s'effectue d'abord à travers l'optimisation des structures et des calculs d'énergies totales, réalisés dans le but de connaître la stabilité d'une phase, de confronter le résultat du calcul à l'expérience.

L'intérêt principal de l'étude réside ensuite dans l'analyse des densités d'états, des dispersions de bandes, des populations électroniques, afin de permettre une interprétation physique des propriétés, interprétation qui constitue un premier pas vers une amélioration de ces propriétés.

L'objectif de ce chapitre est dédié à la présentation de nos différents résultats numériques .

Nous mettons l'accent sur la détermination de l'état fondamental pour chaque composé en se basant sur l'énergie totale. Les calculs des premiers principes ont été exécutés par le paquet wien2K [1]

dans la théorie fonctionnelle (DFT) [2] [3] l'utilisation de la méthode FP-LPAW [4] , les termes de corrélation de charge a été traité dans l'approximation de gradient généralisée (GGA) dans le cadre de Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE) [5], les effets relativistes sont pris en compte dans l'approche scalaire.

## 4.1 Propriétés structurales, électroniques et magnétiques

Dans cette partie, nous présentons les résultats de calcul de la stabilité structurale et des propriétés électroniques et magnétiques des composés MP (M=Cr, Ba). On utilise la méthode des ondes planes augmentées linéarisées. Pour définir la structure la plus stable, on calcule l'énergie totale pour les différentes structures à savoir les structures zinc blende (ZB), Rocksalt (NaCl) et Caesium chloride (CsCl). Dans la Figure (4.1) nous présentons les résultats d'énergie totale en fonction de la variation du volume, à partir de cette figure on voit clairement que les deux composés à savoir le CrP et le BaP préfèrent la structure Caesium chloride (CsCl) comme étant la structure la plus stable.

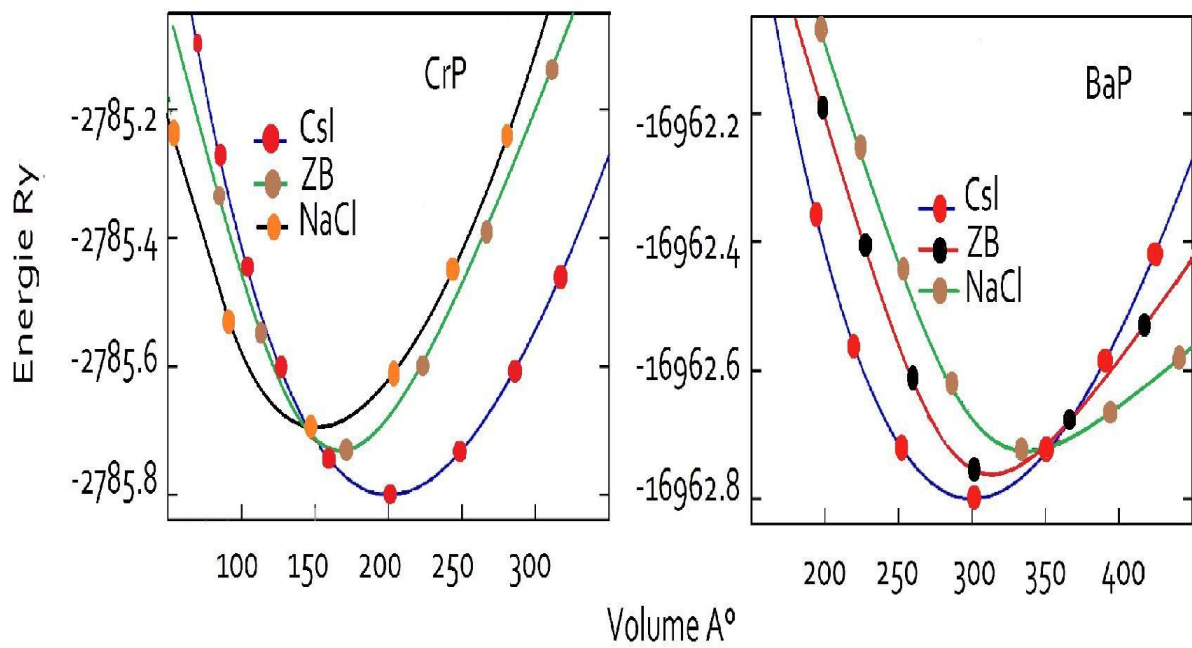


Figure 4.1 – Energie totale en fonction du volume pour les trois structures CsCl, ZB et la NaCl pour le BaP et le CrP

### 4.1.1 Les composés CrP et BaP dans la structure CsCl

Nos calculs indiquent que la structure préférée pour les deux composés MP est la structure (CsCl), le motif cristallin du chlorure de césium (CsCl) est cubique à base d'une paire d'ions  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . Le groupe d'espace est :  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ , n 221. Cette structure peut être décrite comme un réseau cubique d'ions  $\text{Cs}^+$  avec, au centre de chaque cube, un ion  $\text{Cl}^-$  ou réciproquement. Les paramètres d'équilibre du réseau en (Å) dans la structure CsCl sont 7.41 pour le BaP et 5.32 pour le CrP.

#### Propriétés électroniques

Les Figures (4.2 ,4.3) présentent les structures de bandes calculées le long des lignes de haute symétrie pour le CrP, et le BaP dans leurs états fondamentaux. Il est clair que le CrP est métallique tandis que le BaP il est presque demi-métallique (nearly-half-metallic). Dans les Figure (4.4) sont présentées les densités d'états totales et partielles des deux composés binaires CrP et BaP. Pour le composé CrP il a un recouvrement des bandes de valence avec les bandes de conduction : il y'a un mélange des états d du chrome avec les états p du Phosphore. Pour le composé BaP il y'a 4 régions principales, la première région est située à (-12.5 eV) elle est dominée par les états p du Barium (Ba), la deuxième région est située à (-8 eV) elle est dominée par les états s du Phosphore (P), la troisième région est située entre (-2.5 et 1.5 eV) proviennent principalement des états p du même atome Phosphore (P), et la dernière région est dominée par les états d du Barium.

#### Propriétés magnétiques

Le tableau (4.1) présente les valeurs des moments magnétiques totaux et locaux pour les deux composés dans leurs états fondamentaux. Le BaP présente un moment magnétique de 0.69 ( $\mu_B$ ) avec une majeure contribution des états p de l'atome du Phosphore, tandis que le CrP a un faible moment magnétique de l'ordre de 0.36 ( $\mu_B$ ) qui provient principalement des états d de l'atome du Chrome.

Composé	$M_{tot}$	$M_{interstitiel}$	$M_{Ba}$	$M_{Cr}$	$M_P$
	BaP	0.69	0.04	0.04	0.601
CrP	0.36	0.008	0.38	-0.02	

Table 4.1 – Moment magnetique  $M_{tot}$  on ( $\mu_B$ ) ,et  $M_{interstitiel}$  ,  $M_{Ba}$ ,  $M_{Cr}$  et  $M_P$

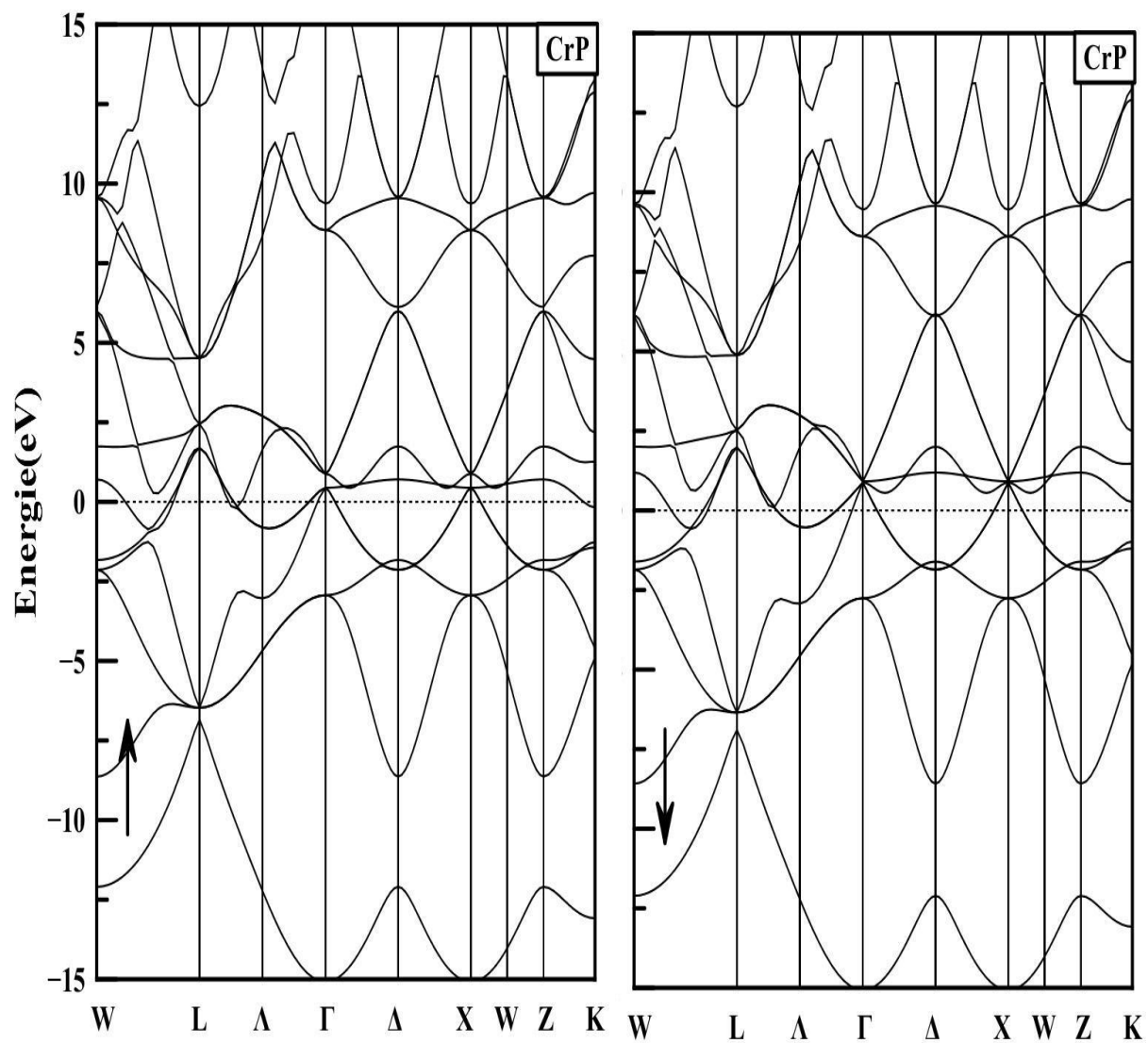


Figure 4.2 – La structure de bandes du CrP dans la structure CsCl

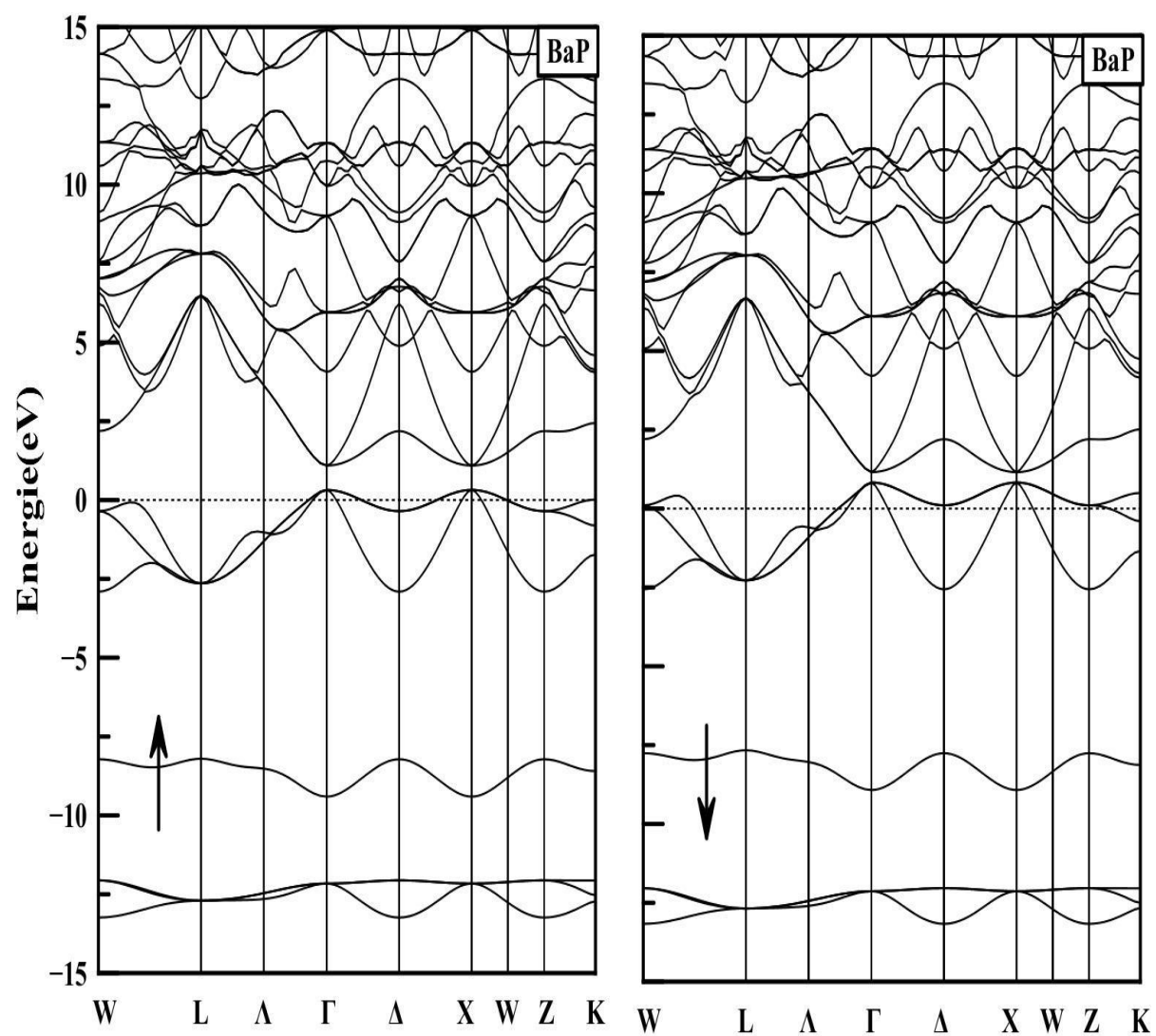


Figure 4.3 – La structure de bandes du BaP dans la structure CsCl

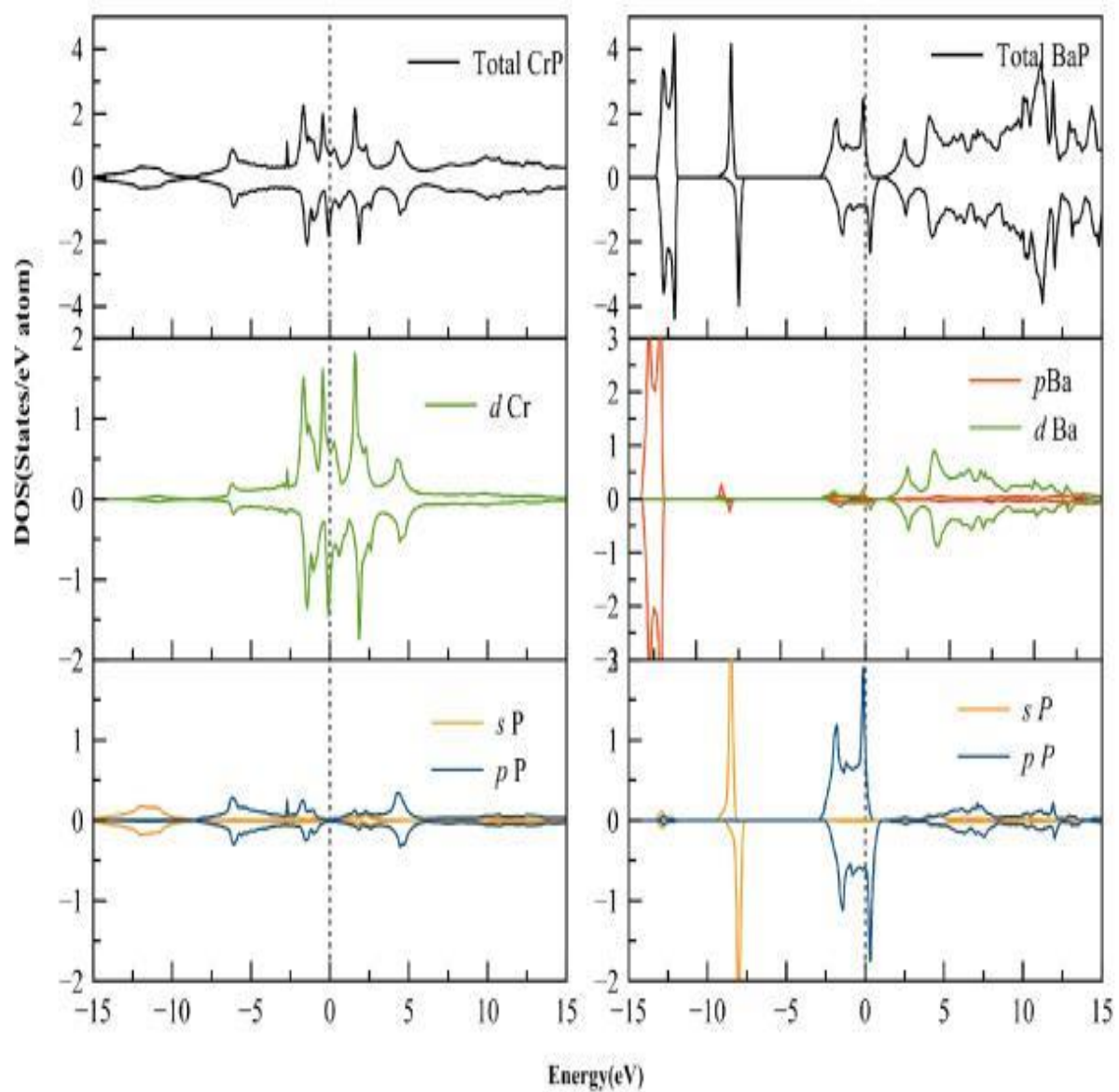


Figure 4.4 – La Densité d'états totale et partielle du CrP et BaP dans la structure CsCl

## 4.2 Les composés MP (M=Cr, Ba) dans la structure ZB

Du fait de l'intérêt technologique de la structure ZB, on va étudier les propriétés électroniques des composés MP (M=Cr, Ba) dans cette structure et examiner l'effet du magnétisme sur les propriétés en générale. Pour cette raison on a réalisé trois configurations : ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM) et la non magnétique (NM) dans la structure Zinc Blende. Les résultats calculés indiquent que les deux composés BaP et le CrP, dans cette phase (ZB) préfèrent une configuration ferromagnétique : Figure(4.5). Par la suite de cette thèse tout le calcul se fait dans cette configuration.

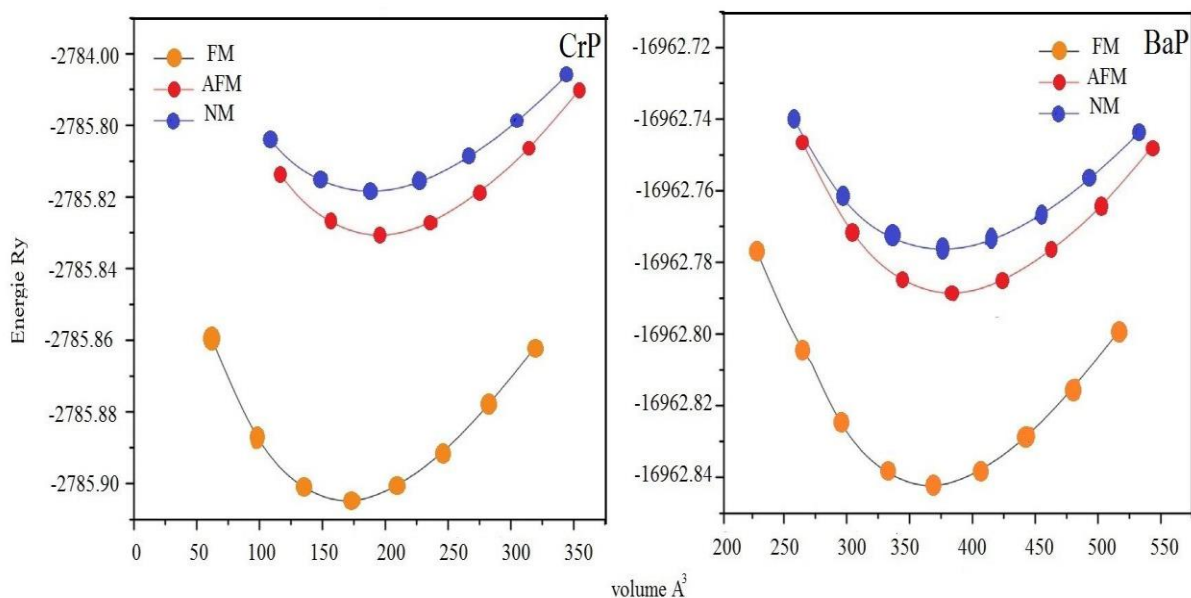


Figure 4.5 – La Différence d'énergie totale en fonction du volume entre le (FM),(AFM) et le (NM) états du BaP et CrP dans la structure (ZB) .

Test de convergence du CrP et BaP

L'exactitude des calculs auto-cohérents dépendent normalement de la résolution de l'ensemble de base  $k$ , de l'échantillonnage des points spéciaux dans la zone de Brillouin. Donc, il est impératif de tester la convergence des paramètres numériques de la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2K [?]. Dans cette méthode, il existe des paramètres essentiels qui doivent être raffinés afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés : En général, il y a trois ajustements à effectuer :

- La qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin (par le nombre de points  $k$ ).
- L'ajustement de calcul (par un teste des RKmax).
- La qualité de l'énergie minimale en fonction des rayons muffin-tin (la taille des RMT).

\* Le 1er paramètre qui doit être testé est le nombre de points  $k$  dans la première zone irréductible de Brillouin. Pour les deux composés BaP et CrP dans la structure Zinc blende : on a calculé l'énergie totale (Ry) en fonction du nombre de points  $k$  en utilisant l'approximation GGA

Le nombre de points spéciaux  $k$  utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin. Cette intégration consiste en l'évaluation de la somme sur les états occupés en utilisant les opérations de symétrie pour réduire le nombre d'intégrale nécessaire au calcul des quantités physiques qui nous intéressent (densité électronique, énergie totale, ...etc ). Les équations de Kohn-Sham sont

résolues dans l'espace réciproque en prélevant des points spéciaux  $k$  discrets dans la zone de Brillouin.

Le choix des points doit être désigné soigneusement pour obtenir une bonne représentation de la fonction d'onde. Figure(4.6)

La convergence est achevée en utilisant 800 points spéciaux dans la zone de Brillouin ,pour les deux composés.

\*\* Le second paramètre est le produit entre le rayon muffin-tin moyen  $R_{mt}$  et le vecteur  $K_{max}(R_{mt} \times K_{max}$ , noté  $RK_{max}$ ).

Ce produit représente le plus grand vecteur des  $K_{max}$  dans l'extension des ondes planes décrivant la région interstitielle.

$$\Psi_l^{K_n}(r) = \sum_{K_n} c_{K_n} e^{iK_n \cdot r} \quad \text{avec } K_n = G_n + k$$

Où  $G_n$  sont des vecteurs du réseau réciproque et  $K_{max}$  est un vecteur d'onde défini dans la première zone de Brillouin.

Les solutions aux équations de Kohn-Sham sont développées dans cet ensemble combiné de la base à la FP-LAPW selon la méthode variationnelle linéaire. les Figures(4.7) presente le produit  $RK_{max}$  du CrP et BaP.

La convergence est achevée en utilisant un RmtKmax égal à 9.0 pour les deux composés.

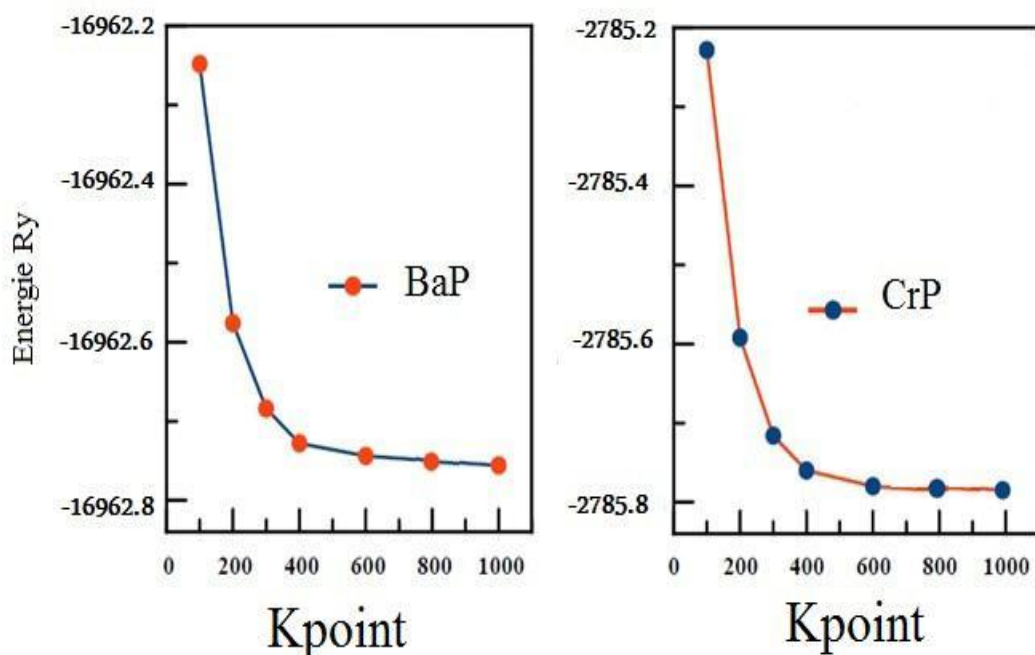


Figure 4.6 – Variation de l'énergie totale en fonction du K pour le BaP et CrP.

\*\*\* Le choix particulier des rayons muffin-tin  $R_{mt}$  est effectué de telle façon que la région inter-stitielle entre les différentes sphères soit la plus petite possible afin d'assurer une convergence rapide. En effet, des petites valeurs de ces rayons impliquent une région interstitielle plus grande et comme cette région est traitée par des ondes planes, le temps de calcul sera plus important. Ces valeurs dépendent de la particularité de l'étude ainsi que de la nature atomique et la structure du système étudié. Les rayons des sphères atomiques ( $R_{MT}$  - muffin tin radius) sont des paramètres qui doivent être choisis par l'utilisateur. Dans le cas du BaP, CrP Figure(4.8), cette variation est plus flagrante. Elle semble cependant varier proportionnellement au rayon des sphères dans une gamme de  $R_{MT}$  raisonnable.

Les tests que nous avons effectués nous ont conduits à choisir les paramètres suivant : 800 points spéciaux dans la zone de Brillouin, le  $R_{mt}K_{max}$  égal à 9.0 et 2.5 pour les rayons muffin-tin pour les deux composés.

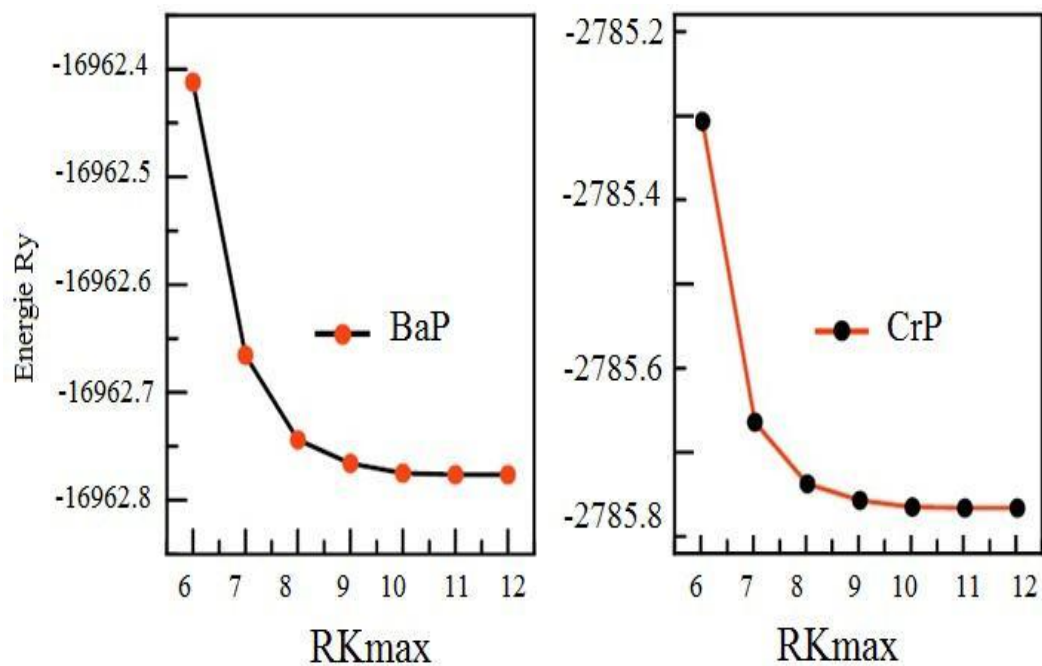


Figure 4.7 – Variation de l'énergie totale en fonction du RKmax pour le BaP et le CrP.

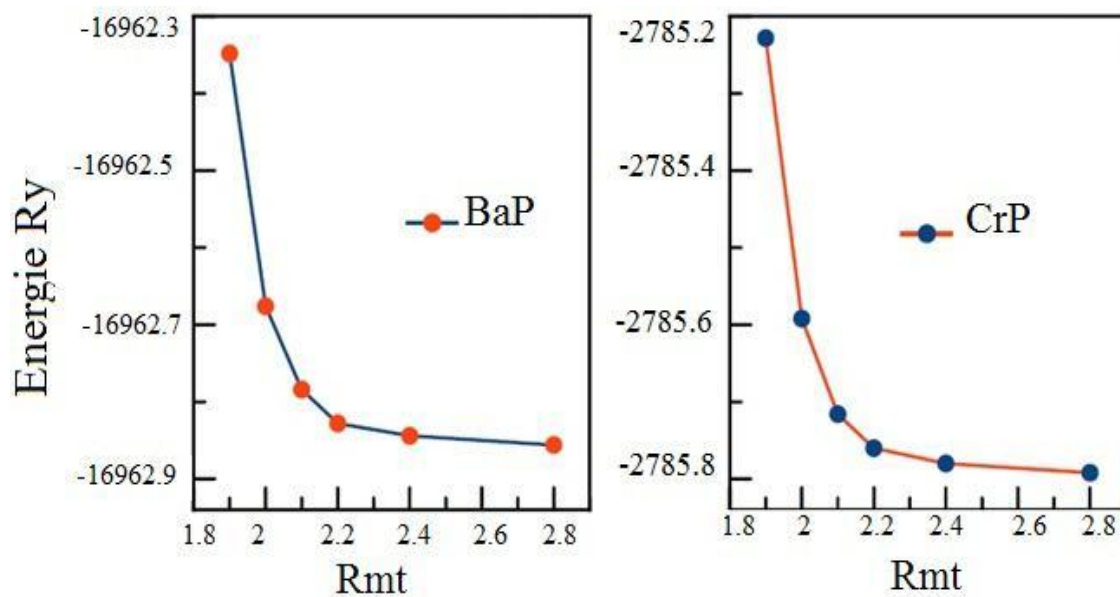


Figure 4.8 – Variation de l'énergie totale en fonction du Rmt pour le BaP et le CrP.

La structure Zinc blende dite ZnS est cubique de paramètre " a " constitué de deux cubes faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale, les atomes de Zn sont disposés sur l'un des réseaux cfc et les atomes de S sur l'autre. La maille conventionnelle est cubique, les positions atomiques sont définies comme : Les coordonnées des atomes du premier type sont  $(Cr^+, Ba^+)$  : (0.0.0). Les coordonnées des atomes du deuxième type sont  $(P^-)$  : (1/4.1/4.1/4).

Le réseau est cfc avec 4 molécules de ZnS par maille conventionnelle. Autour de chaque atome, on trouve 4 atomes équidistants de l'espèce opposée, disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier Figure(4.9). Le groupe d'espace est F-43m (No 216). Cette structure possède un seul paramètre de réseau. leur configuration électronique est la suivante :

- Ba : [Xe]6s<sup>2</sup>.
- Cr : [Ar]3d<sup>5</sup> 4s<sup>1</sup>.
- P : [Ne]3s<sup>2</sup> 3p<sup>3</sup>.

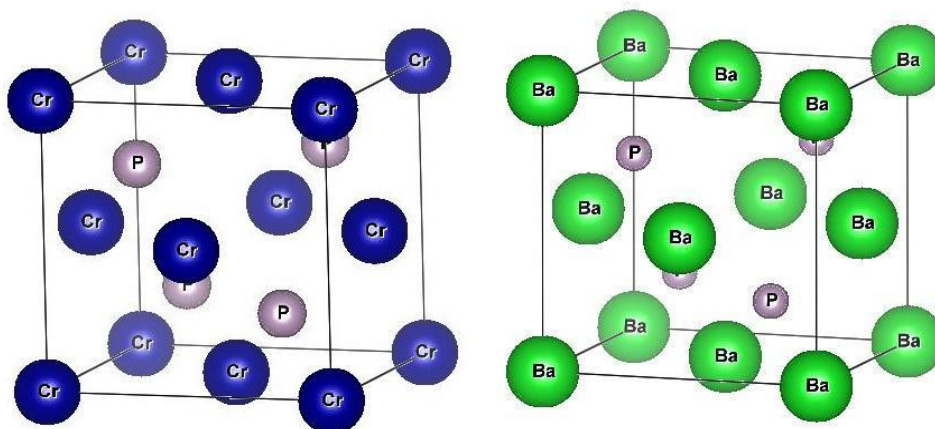


Figure 4.9 – La structure cristalline du BaP et du CrP.

### 4.3 Propriétés structurales du BaP et CrP

Les propriétés de l'état fondamental de nos matériaux sont obtenues en utilisant un calcul basé sur la méthode FPLAPW, en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par la GGA. Avant de calculer les propriétés électroniques et magnétiques, nous optimisons d'abord complètement le volume et les positions atomiques des deux composés : BaP et CrP : Figure (4.10), car l'optimisation est très cruciale pour refléter véritablement la demi-métallicité, les résultats obtenus sont ensuite ajustés à une équation d'état semi empirique. Dans le présent travail nous avons utilisé l'équation de Murnaghan[7].

L'optimisation structurale nécessite que chaque calcul self-consistent converge, donc la procédure d'itérations est répétée jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge pour au moins de 1 mRyd ; en moyenne, un total de 7 itérations est nécessaire pour atteindre la convergence.

Le calcul de l'énergie totale en fonction du volume en faisant varier le paramètre de maille, nous donne accès aux propriétés d'équilibre statiques : le volume et le paramètre de réseau, le module de compressibilité B et sa dérivée B' par rapport à la pression. Les paramètres du réseau de l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'équation de Murnaghan [7] donnée par :

$$V = V_0 \left[ 1 + \frac{B' P}{B} \right]^{-1/B} \quad (4.1)$$

La constante du réseau de l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe  $E_{tot}(a)$ , et le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (4.2)$$

L'énergie totale est déterminée par l'équation suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B' - 1} \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{B'} - 1 \right] + B' (V - V_0) \quad (4.3)$$

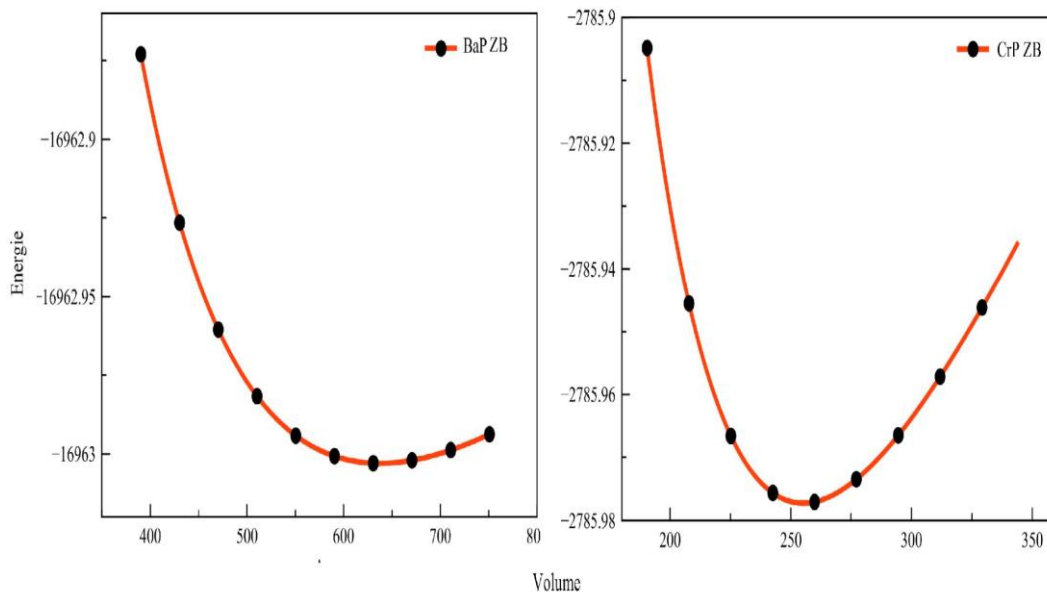


Figure 4.10 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le BaP et le CrP.

x	Composés	a	B	$B'$
0	BaP	7.16	20.70	3.74
		7.46 [8]		
1	CrP	5.32	74.3299	4.52
		5.35 [9]		

Table 4.2 – Le paramètre du réseau d'équilibre, le bulk modulus et sa dérivée du CrP et BaP

Le paramètre du réseau d'équilibre, le bulk modulus (module de compressibilité) et sa dérivée sont présentés dans le tableau (4.2). Nous notons également que le paramètre du réseau d'équilibre de BaP et de CrP est cohérent avec les valeurs théoriques trouvés par Sieberer et al [8] et Rahman et al [9].

## 4.4 Propriétés électroniques et magnétiques du BaP et CrP

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau.

### 4.4.1 Structure de bande des Binaires

La description la plus significative des surfaces d'énergie offertes aux électrons s'effectue dans l'espace réciproque ou espace des vecteurs d'onde  $k$ . On simplifie généralement cette description en considérant les variations de l'énergie  $E$  en fonction de  $k$  selon les directions de plus haute symétrie de cet espace. Dans ces directions, et en se limitant à la première zone de Brillouin, la structure des bandes dans les composés HMF, qui nous intéressent, présente l'allure typique dans les Figures(4.11,4.12) représentant la structure du CrP, BaP respectivement. Notons que la bande interdite sépare les bandes de valence et de conduction, Nous avons calculé la structure de bande en utilisant la méthode FP+LAPW, on a traité les orbitales 3p, 4s de l'atome du Phosphore et la 3d de l'atome du Chrome comme des états de valence et tout le reste comme des états du cœur.

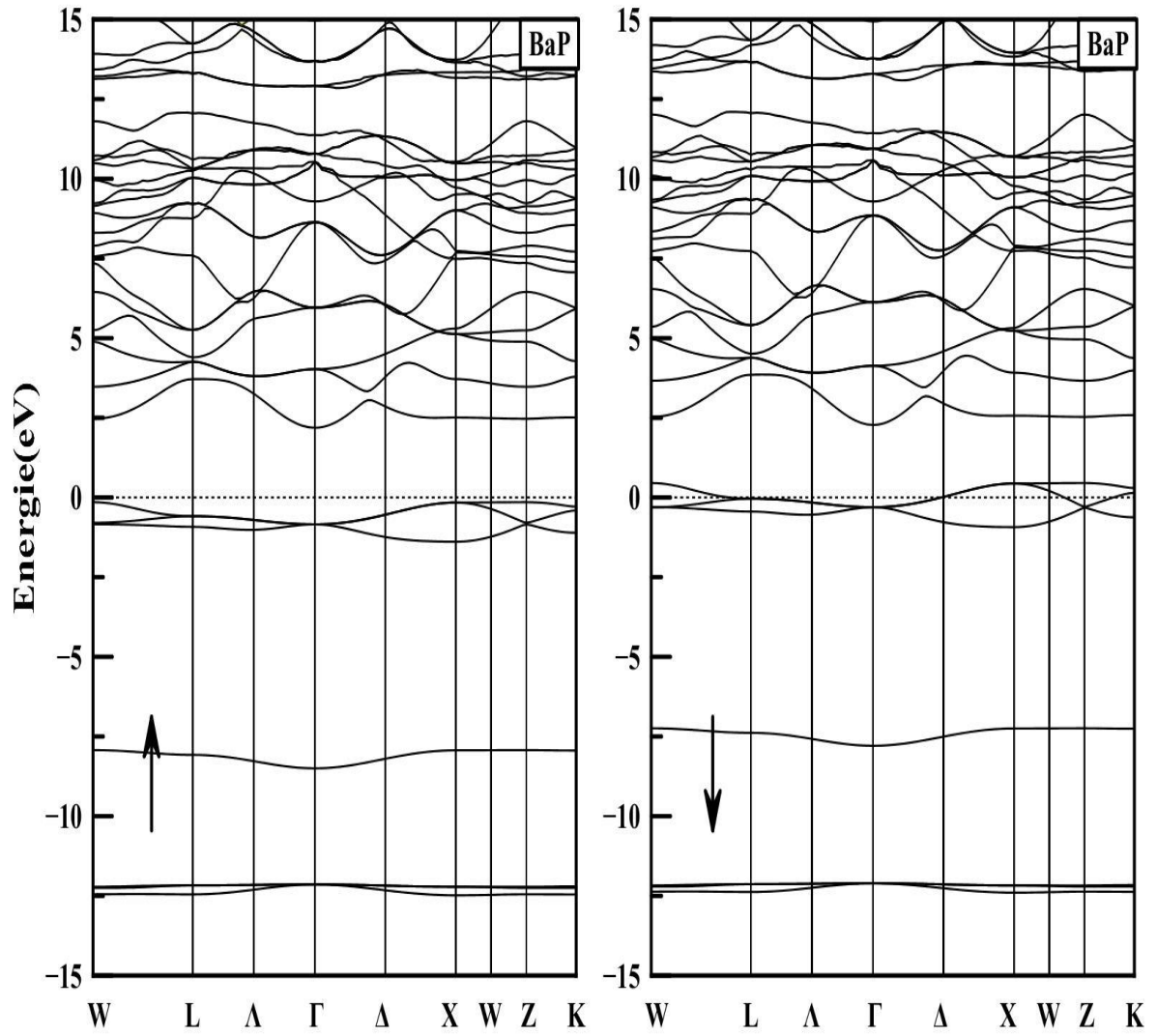


Figure 4.11 – La structure de bandes du BaP, le niveau de Fermi est fixé à zéro

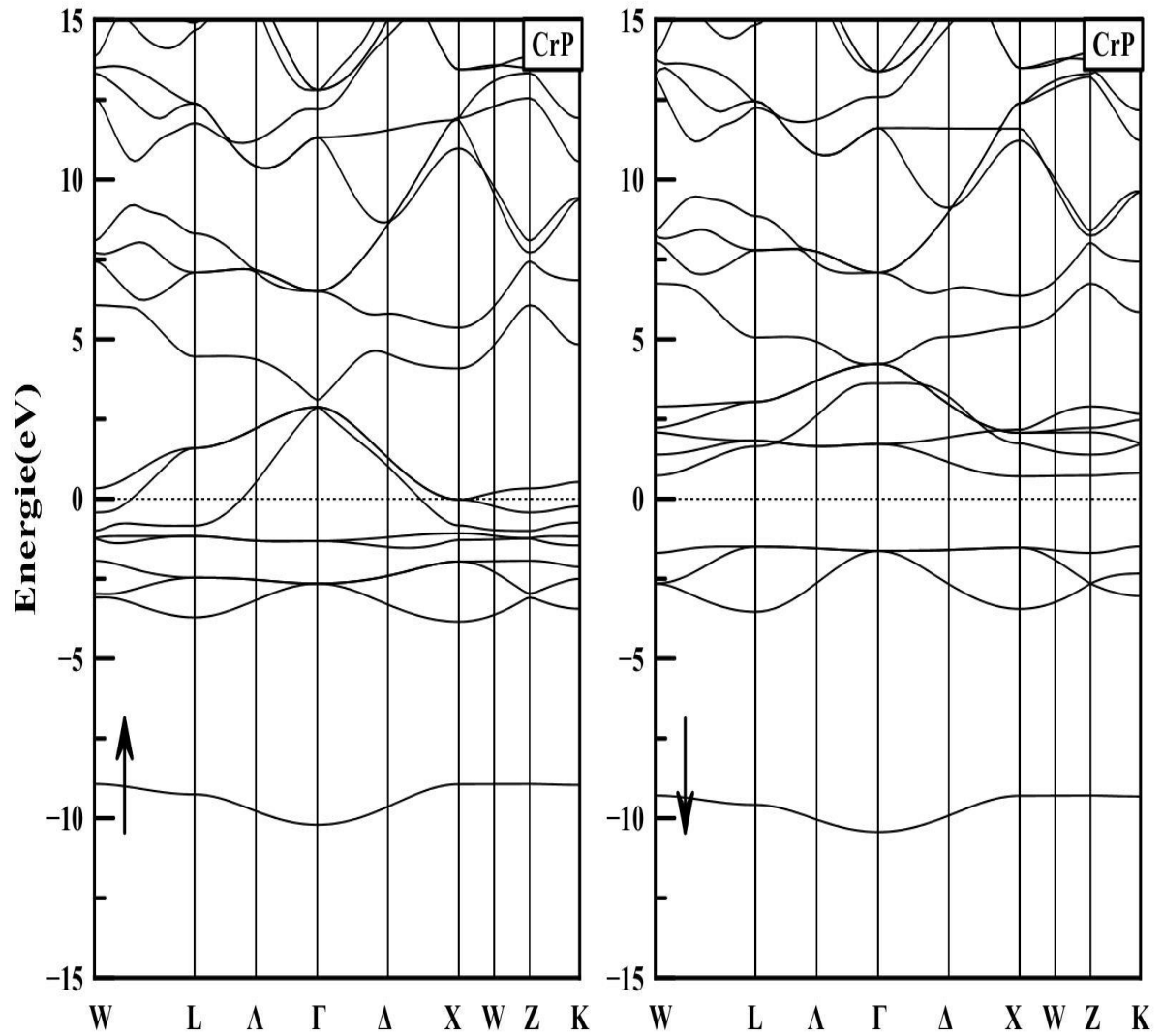


Figure 4.12 – La structure de bandes du CrP, le niveau de Fermi est fixé à zéro

Le composé binaire BaP est un semi-conducteur dans la direction Up, il possède une bande interdite Indirecte ( $\Gamma - X$ ) alors qu'il est métal dans la direction Down. Tandis que le composé CrP est un semi-conducteur dans la direction Down avec une bande interdite Indirecte au point ( $\Gamma - L$ ) et le caractère métallique dans la direction Up. On les appelle des ferromagnétiques demi-métalliques du fait du découplage ferromagnétique, l'une des sous-bandes de spin est métallique, tandis que le niveau de Fermi tombe dans un gap de l'autre sous-bande. DeGroot et ses collaborateurs [10] ont

découvert ce concept dont la définition est relativement simple. C'est un matériau caractérisé par le fait qu'au niveau de Fermi, il existe une seule population de spin, ainsi la conduction est assurée uniquement par des spins up (ou down) ; le courant est alors 100% polarisé en spin. D'une manière plus éclairante, ils décrivent aussi un demi-métal comme un matériau magnétique métallique pour les spins majoritaires et semi-conducteur pour les spins minoritaires. Ils ont découvert cette propriété en faisant des calculs de bande sur les composés de la famille demi-Heusler et notamment sur le NiMnSb, faisant de ce composé le premier demi-métal prédit par un calcul de structure de bande

[11]. notons que les bandes de valence du binaire CrP sont issues des orbitales d du Chrome pour les spins Up et les p du Phosphore pour les spins Down alors qu'elles sont issues seulement des orbitales p dans les deux directions pour le composé BaP .

#### 4.4.2 La densité d'états électroniques des Binaires

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour comprendre la nature de la structure de bandes électroniques. elle quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré, La plupart des propriétés de transport électronique sont déterminées sur la base de connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (calculant le taux d'occupation de chaque état électronique) et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes. Nous avons calculé la densité d'états de nos matériaux par la méthode du Tétraèdre standard, qui nécessite une grille contenant un grand nombre de points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin. Cette méthode est modifiée et développée par Blöchl et ces collaborateurs [15].

la Figure (4.13) représente respectivement les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) du CrP et BaP.

A partir de cette figure, il ressort clairement l'existence de trois régions distinctes séparées par un gap pour les deux composés :

la première est la plus basse des Régions elle est située environ à  $[-12 \text{ eV}, -5 \text{ eV}]$  au-dessous du niveau de Fermi pour les deux composés CrP et BaP, cette région est composée entièrement des états 3s du Phosphore pour les deux binaires. La deuxième région située environ à  $[-5 \text{ eV}, 0 \text{ eV}]$  : les bandes de valences supérieures, qui sont proches de niveau de Fermi, elles sont originelles de l'état 3d du

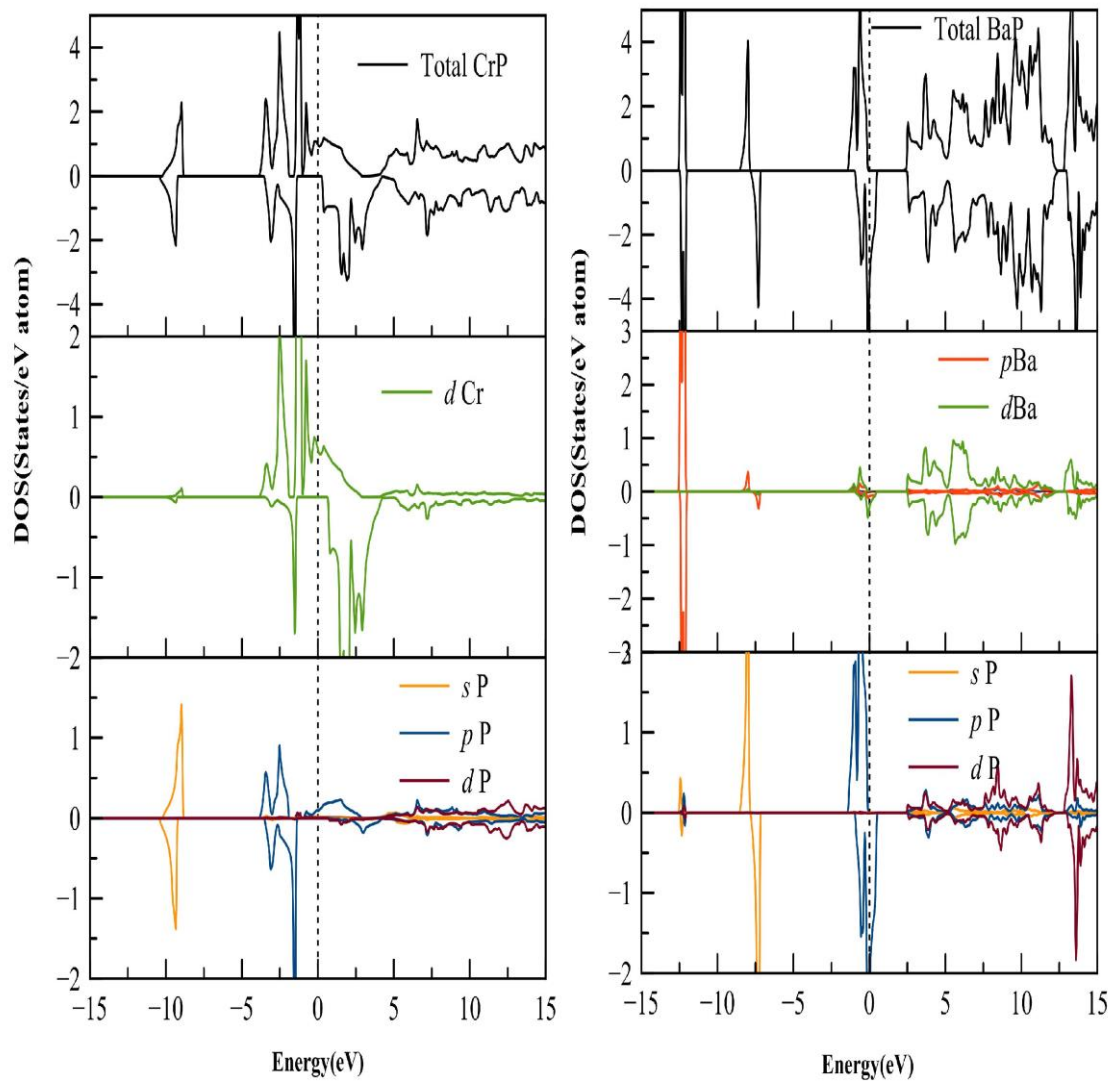


Figure 4.13 – La densité d'état totale(DOS)et partielles (PDOS)du CrP et BaP

chrome pour les spins up et les états 3p du phosphore pour les spins down pour le binaire CrP . tandis qu'elles sont dominées des états 3p du phosphore dans les deux directions up et down pour le composé BaP . Finalement la plus basse bande de conduction est normalement dominée par les états d du l'atome du Baryum pour le BaP et par les états 3d du Chrome pour le CrP.

## 4.5 Ferromagnétisme dans CrP dopé avec le Barium

Dans cette partie, nous allons étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage ternaire  $\text{Cr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{P}$ . Afin de réaliser notre étude, ces alliages ont été modélisés pour des compositions choisies par des super cellules cubiques répétées de huit atomes. En raison du nombre d'atomes dans la cellule, nous avons adopté les concentrations  $x = 0.125, 0.25, 0.5$  et  $0.75$ . Ces al-liages ont été étudiés dans la structure ZincBlende. En utilisant la méthode FP-LAPW. Considérant

les applications réalistes de dispositifs spintronic, les demi métallique antiferromagnétiques (HMA) sont plus significative que les demi métallique ferromagnétiques( HMF) parce que la magnétisation zéro mène à diminuer les champs perdus et les pertes d'énergie ainsi minuscules [7] . en addition ils combinent le petit moment magnétique avec la haute polarisation de spin sur de larges variations de température [8]. ils sont nommés les ferrimagnétique demi métallique compensées [15] ou half metal-

lique antiferromagnétiques qui était le terme initial utilisé par Van Leuken et de Groot en 1995 [9]. Bien que ce soit presque impossible pour l'existent HMA dans des matériaux antiferromagnétiques conventionnels où la disparition du moment magnétique résultant du spin la symétrie rotative et ainsi la définition précise du HMA c'est un HM ferrimagnétique entièrement compensée. Le HMFCF

comme une sous-classe de HMM est caractérisé plus précisément par le moment spin totalement compensé dans une cellule d'unité, et a l'avantage de [[13].[12]] :

- (i) Capacité de produire entièrement le courant polarisé en exposant la magnétisation macroscopique zéro.
- (ii) d'habitude Ils ont la température de transition haut magnétique. (iii) Ils sont insensibles au champ(domaine) magnétique externe. (iv) De plus il pourrait être plutôt facile d'injecter des spins grace à leur petite forme anisotropy magnétique .

### 4.5.1 Méthode de calcul de l'alliage

l'alliage entre le Phosphore du Baryum et le phosphore du Chrome dont la structure est une Zinc Blende, le composé  $Cr_xBa_{1-x}P$  est obtenue en se référant au  $Al_{1-x}Cr_xX$  avec ( $X= N,P,As$ ) [6]. pour ( $x=0.25,0.75$ ) on remplace le Ba sur l'arrete et les Sites de centre par le Cr respectivement

.les  $BaCr_3P_4$  et  $Ba_3CrP_4$  sont obtenues les deux ont le meme groupe d'espace P43-m (No215).De même le  $BaCrP_2$  qui a le groupe d'espace P-4m2 (No215) est obtenue en remplaçant les atoms Cr sur les quatre site du face centrée pour  $x = 0.875$  on utilise une Supercellule du BaP de  $1*1*2$ .on laisse seulement un atome de BaP et le reste est remplacé par les atoms Cr,la structure  $Ba_7CrP_8$  a le groupe d'espace P-42M (No111). Pour le dopage complet ou  $x=1$  tout les atoms Ba sont remplacé par les Cr,la structure obtenue est une structure zinc-blende Figure (4.14).

### 4.5.2 Test de convergence

De même pour l'alliage  $Cr_xBa_{1-x}P$  avec ( $x =0.25 , 0.50 , 0.75$  et  $0.875$ ) on a testé la convergence des paramètres,les Figures(4.15 , 4.16,4.17) presente l'énergie totale (Ry) en fonction du nombre de points k, en fonction du  $RK_{max}$  et en fonction des Rmt respectivement en utilisant l'approximation GGA pour le  $Cr_xBa_{1-x}P$  avec ( $x =0.25 , 0.50 , 0.75$  et  $0.875$ ).

L'intégration de zone de Brillouin est effectuée en utilisant les mailles de K-point : de  $12 \times 12 \times 12$  pour ( $x=0.25,0.75$ ) k-point de 2000 ;  $13 \times 13 \times 10$  pour ; ( $x=0.5$ ) 1500 k-point et  $14 \times 14 \times 7$  pour ( $x=0.875$ ) k-point de 2000 de  $Cr_{1-x}Ba_xP$ . la self-consistance est considérée comme atteinte quand la différence d'énergie totale est moins de  $10^{-5}$  Ry par unité de formule. les résultats obtenaient sont récapitulés dans le tableau (4.3).

x	Composés	k points	R mt	RK max
0	BaP	800	2.5	9
0.25	$Ba_3CrP_4$	2000	2.8	8
0.50	$BaCrP_2$	1500	2.5	8
0.75	$BaCr_3P_4$	2000	2.8	8
0.875	$BaCr_7P_8$	2000	2.3	8
1	CrP	800	2.5	9

Table 4.3 – Les points K, les rayons muffin-tin et les  $RK_{max}$  du  $Cr_xBa_{1-x}P$  avec ( $x =0, 0.25, 0.5, 0.75,0.875, 1$ )

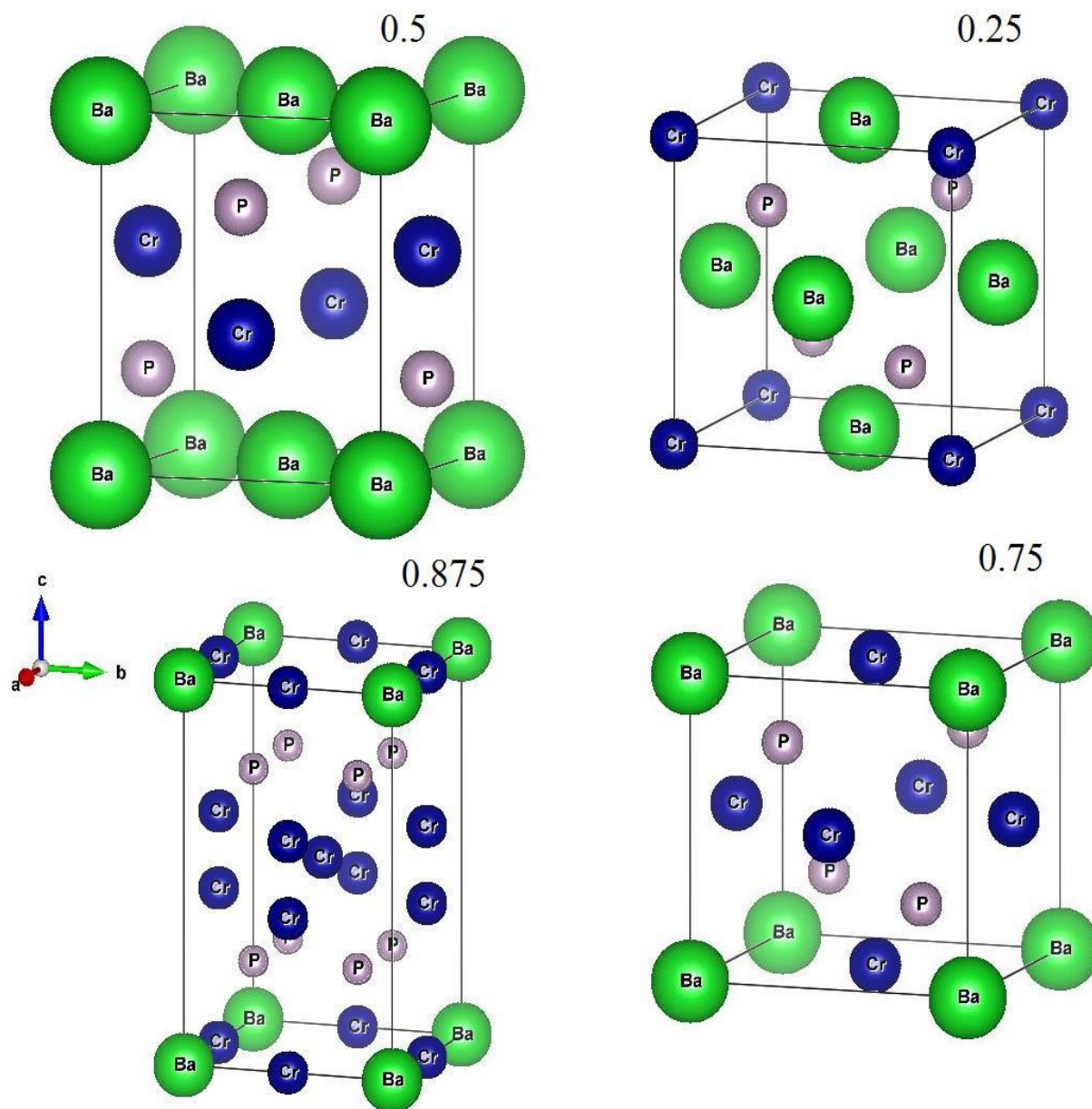


Figure 4.14 – La structure cristalline du  $\text{Cr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{P}$  avec ( $x=0.25,0.50,0.75,0.875$ )

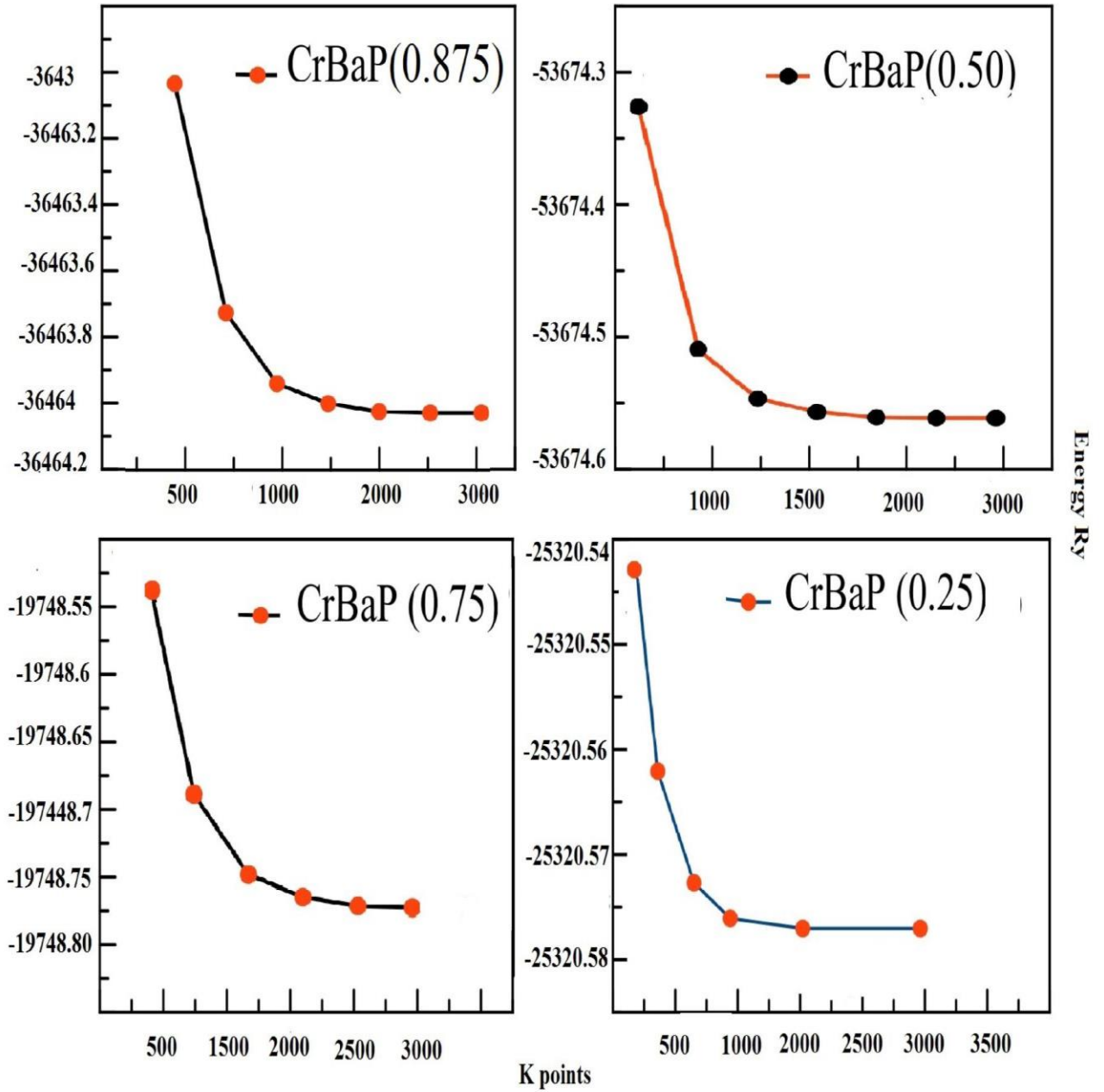


Figure 4.15 – Variation de l'énergie totale en fonction du K pour le  $Cr_xBa_{1-x}P$  avec ( $x = 0.25, 0.50, 0.75$  et  $0.875$ )

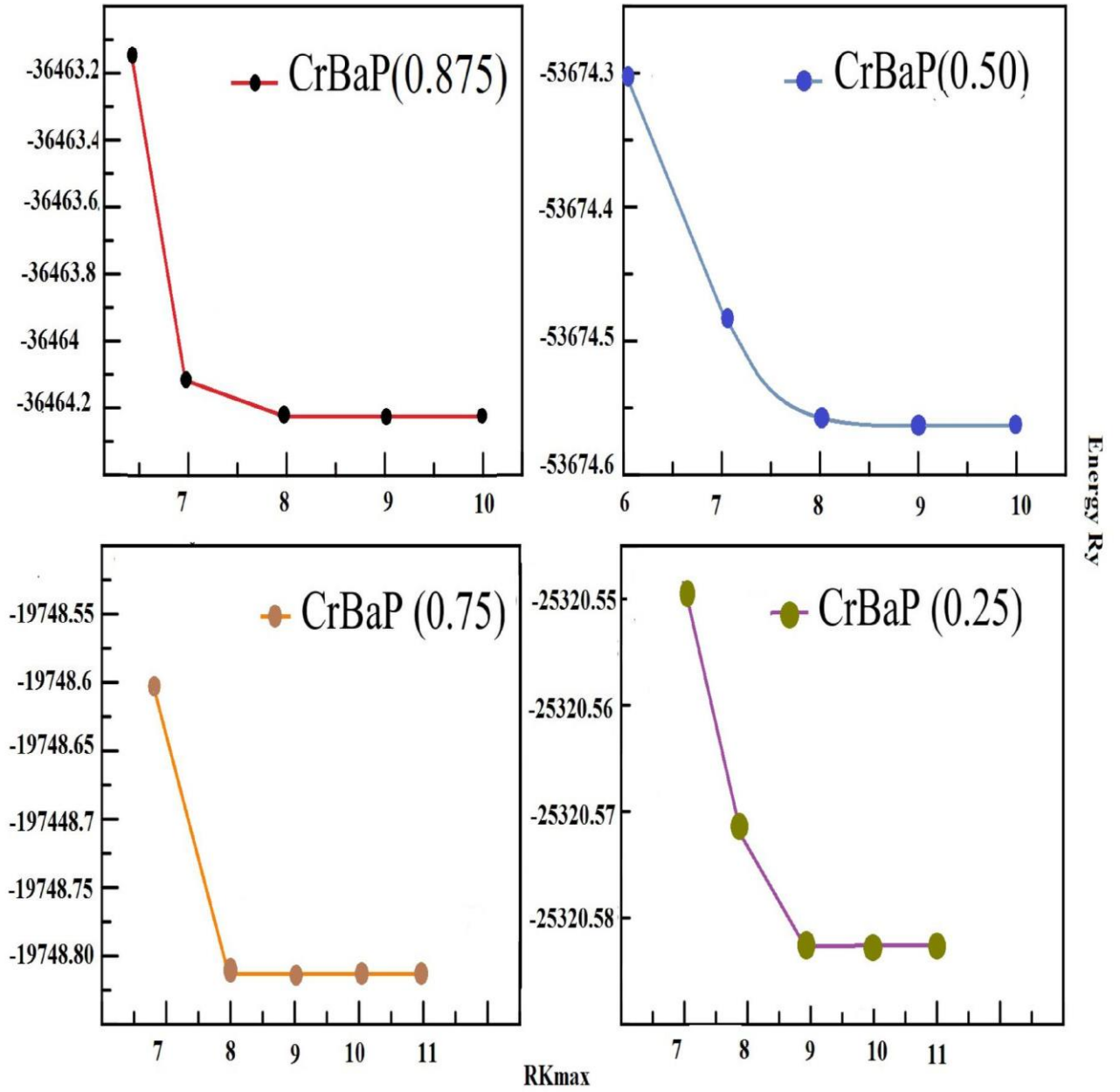


Figure 4.16 – Variation de l'énergie totale en fonction du  $RK_{max}$  pour le  $Cr_xBa_{1-x}P$  avec ( $x = 0.25, 0.50, 0.75$  et  $0.875$ )

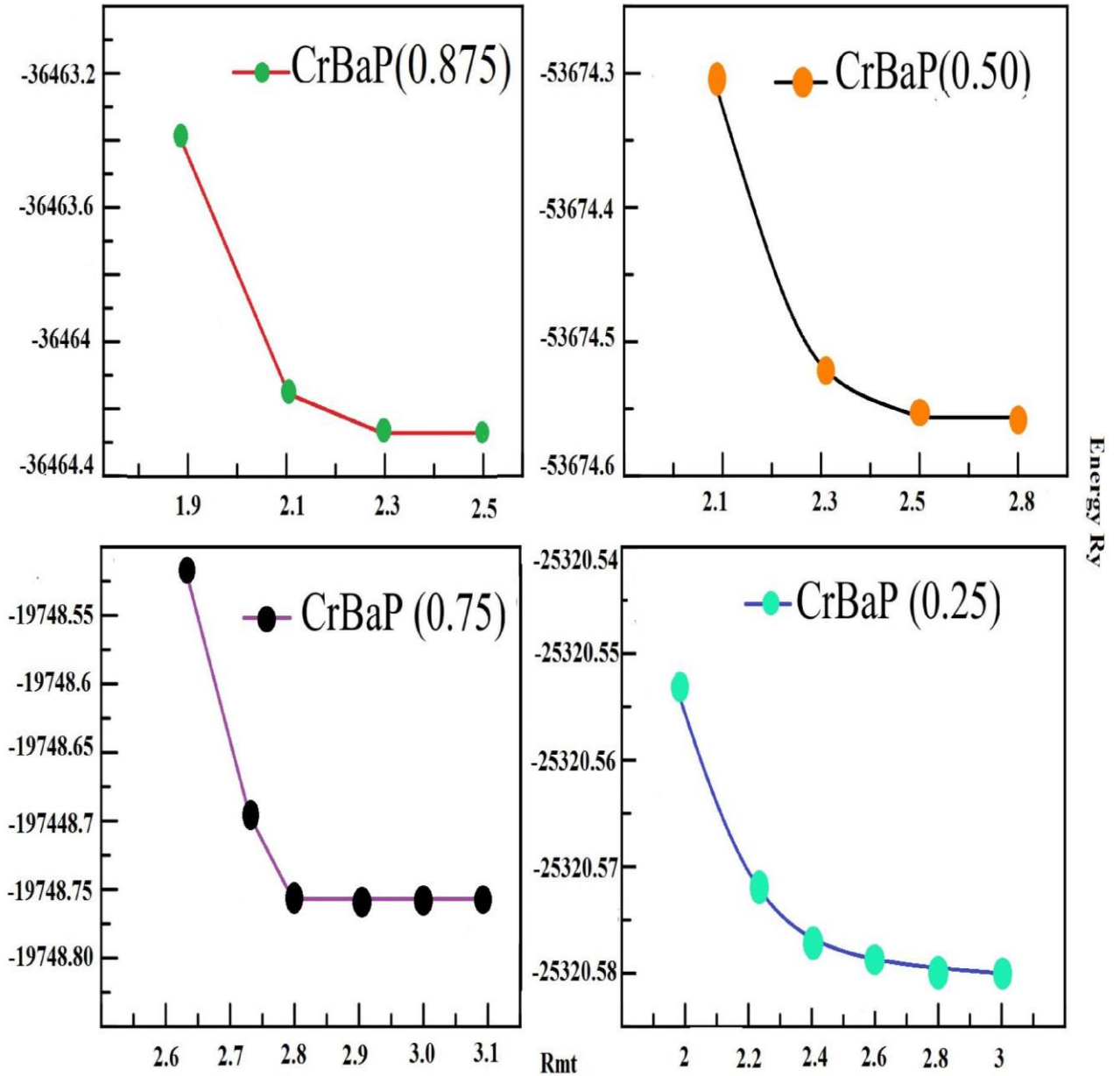


Figure 4.17 – Variation de l'énergie totale en fonction du Rmt pour le  $\text{Cr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{P}$  avec ( $x = 0.25, 0.50, 0.75$  et  $0.875$ )

## 4.6 Propriétés structurales

L'énergie est tracée en fonction du volume pour chaque alliage, Notons que pour le cas de  $x = 0.5$  et  $x = 0.875$ , nous calculons d'abord l'énergie totale en fonction du rapport  $c/a$ , et la valeur optimisée de  $c/a$  est respectivement de 1,16, 1,68. Ensuite, les énergies totales sont calculées pour différents volumes lors de la fixation de la valeur optimisée de  $c/a$ , Figure(4.18).

En comparant la constante du réseau de  $\text{Cr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{P}$  avec celle du BaP ( zinc-blende pure), on peut voir que les changements de constantes de réseau sont légèrement modifiés dont la diminution allons de  $x$ , de 1 à 0 en raison de la grande différence de nombre atomique entre le Cr et le Ba, ce qui donne un grand rayon ionique de Ba que du Cr., la Figure(4.18) ci-dessus Montre l'énergie totale en fonction du volume du  $\text{Cr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{P}$  avec ( $x = 0.25, 0.5, 0.75, 0.875$ ).

Le paramètre du réseau d'équilibre, le bulk modulus et sa dérivée sont présentés dans le tableau (4.4).

x	Composés	a/c	B	$B'$
0	BaP	7.16	20.70	3.74
0.25	$\text{Ba}_3\text{CrP}_4$	6.75	22.43	4.27
0.50	$\text{BaCrP}_2$	5.13/5.98	28.1567	3.42
0.75	$\text{BaCr}_3\text{P}_4$	5.65	62.4395	3.69
0.875	$\text{BaCr}_7\text{P}_8$	6.63/11.15	54.8383	3.40
1	CrP	5.32	74.3299	4.52

Table 4.4 – Le paramètre du réseau d'équilibre, le bulk modulus et sa dérivée du  $\text{Cr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{P}$  avec ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 0.875, 1$ )

## 4.7 Propriétés magnétique et électronique

### 4.7.1 Structure de bande

D'après les Figures (4.19,4.20,4.21,4.22) il est évident que les composés  $\text{Cr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{P}$  avec ( $x = 0.25, 0.5, 0.75, 0.875$ ) sont tous des demi métallique ferromagnétique ,pour  $x = 0.875, 0.5$  et  $0.75$  ont la metallicité dans la direction up ,et le gap sur la direction down tandis que pour  $x = 0.25$  est un semi conducteur sur la direction up et metale sur l'autre .la poplulation des bandes sera determiné par la suite en utilisant la densité d'etats .

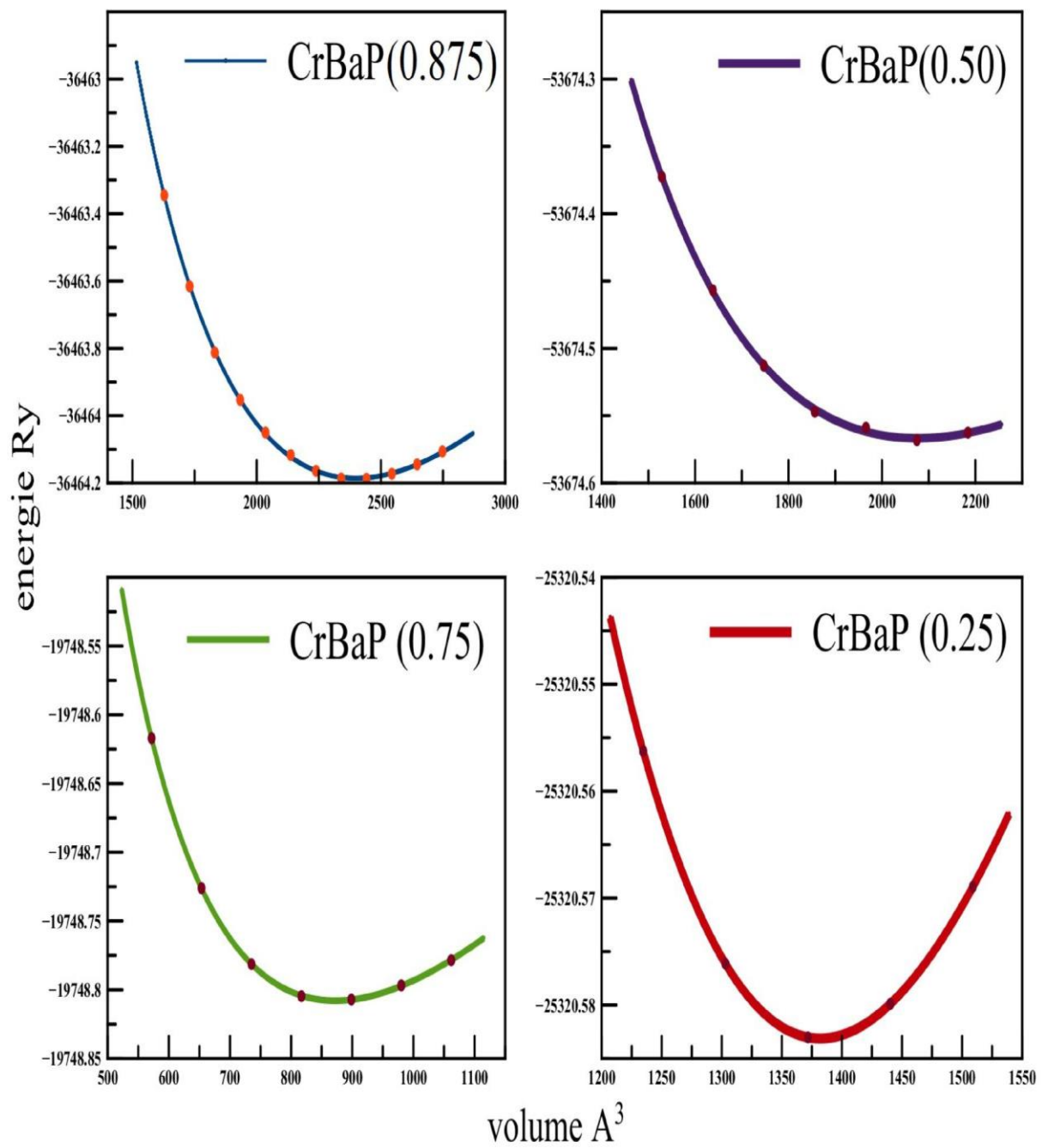


Figure 4.18 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume du  $\text{Cr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{P}$  avec ( $x = 0.25, 0.5, 0.75, 0.875$ )

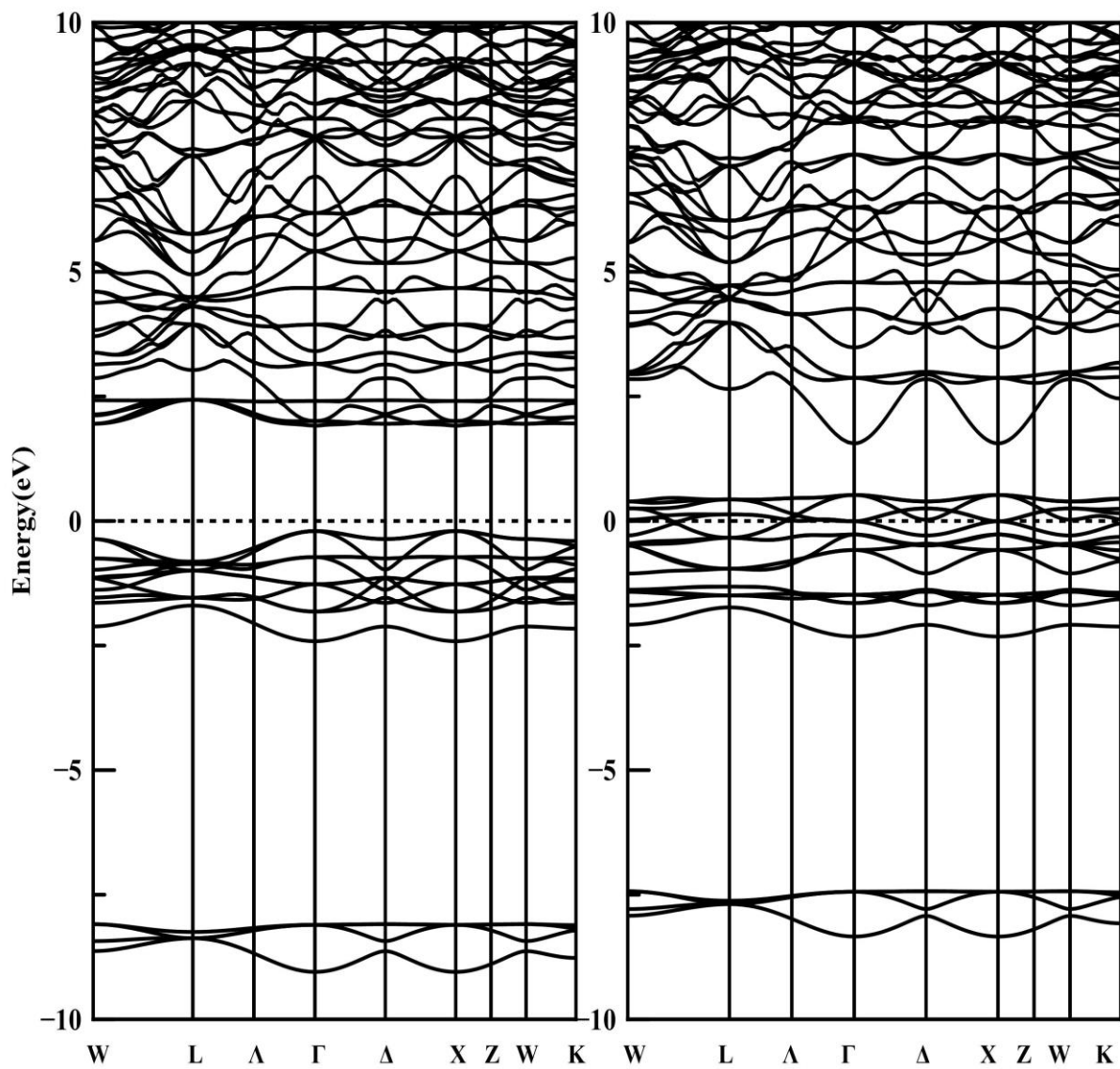


Figure 4.19 – La structure de bandes du Ba<sub>3</sub>CrP<sub>4</sub>, le niveau de Fermi est fixé à zéro

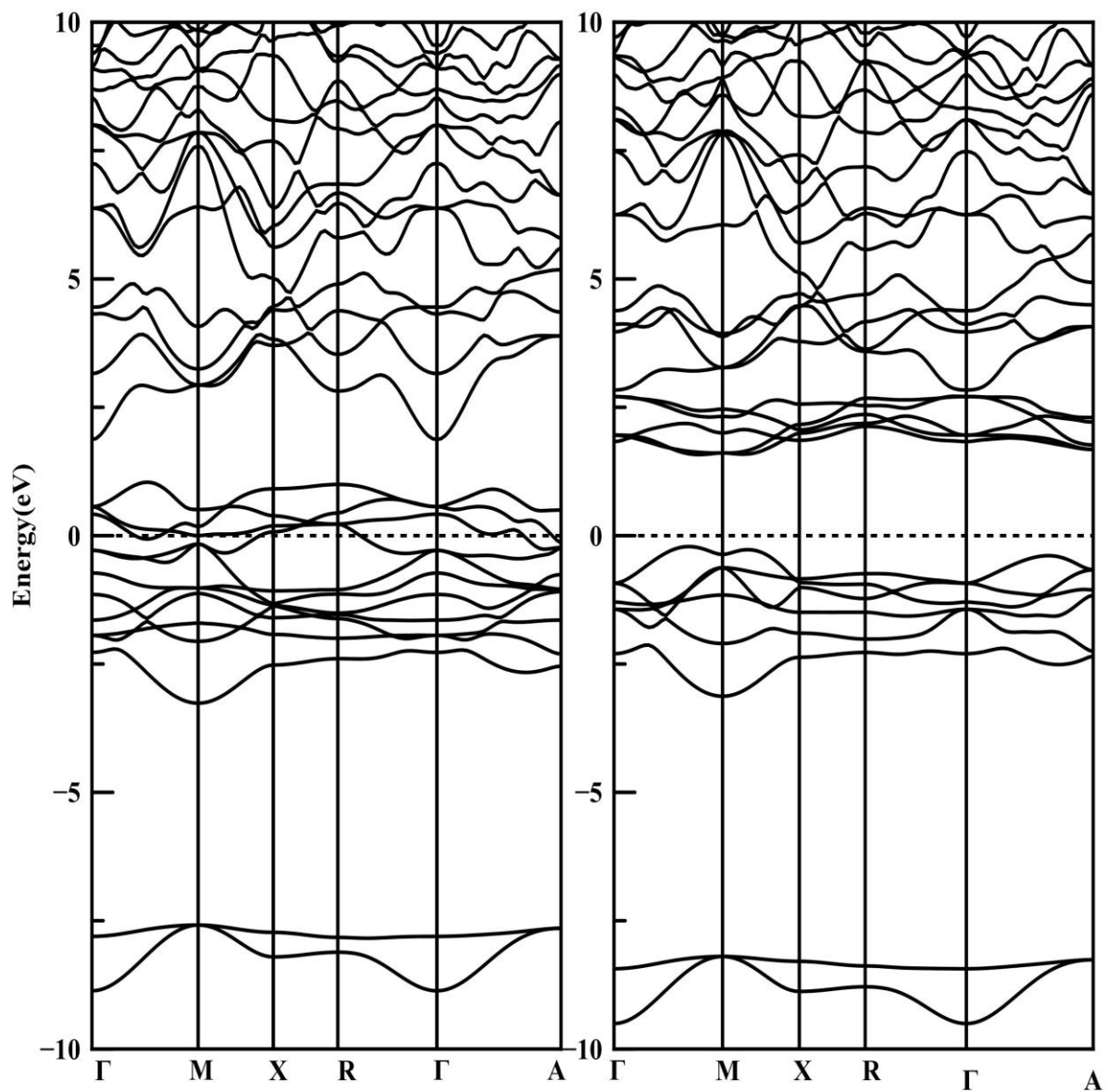


Figure 4.20 – La structure de bandes du BaCrP<sub>2</sub>, le niveau de Fermi est fixé à zéro

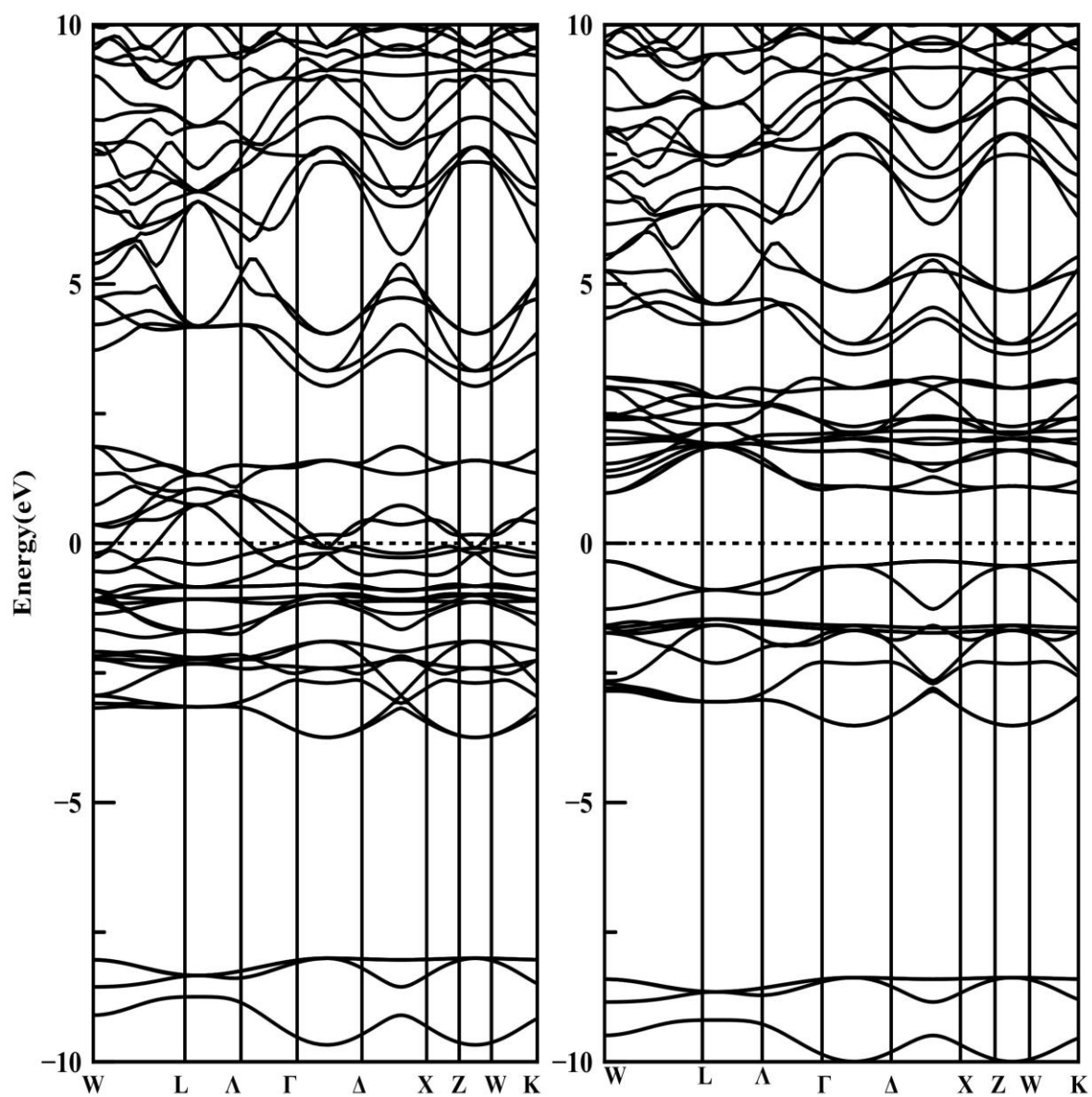


Figure 4.21 – La structure de bandes du BaCr<sub>3</sub>P<sub>4</sub>, le niveau de Fermi est fixé à zéro

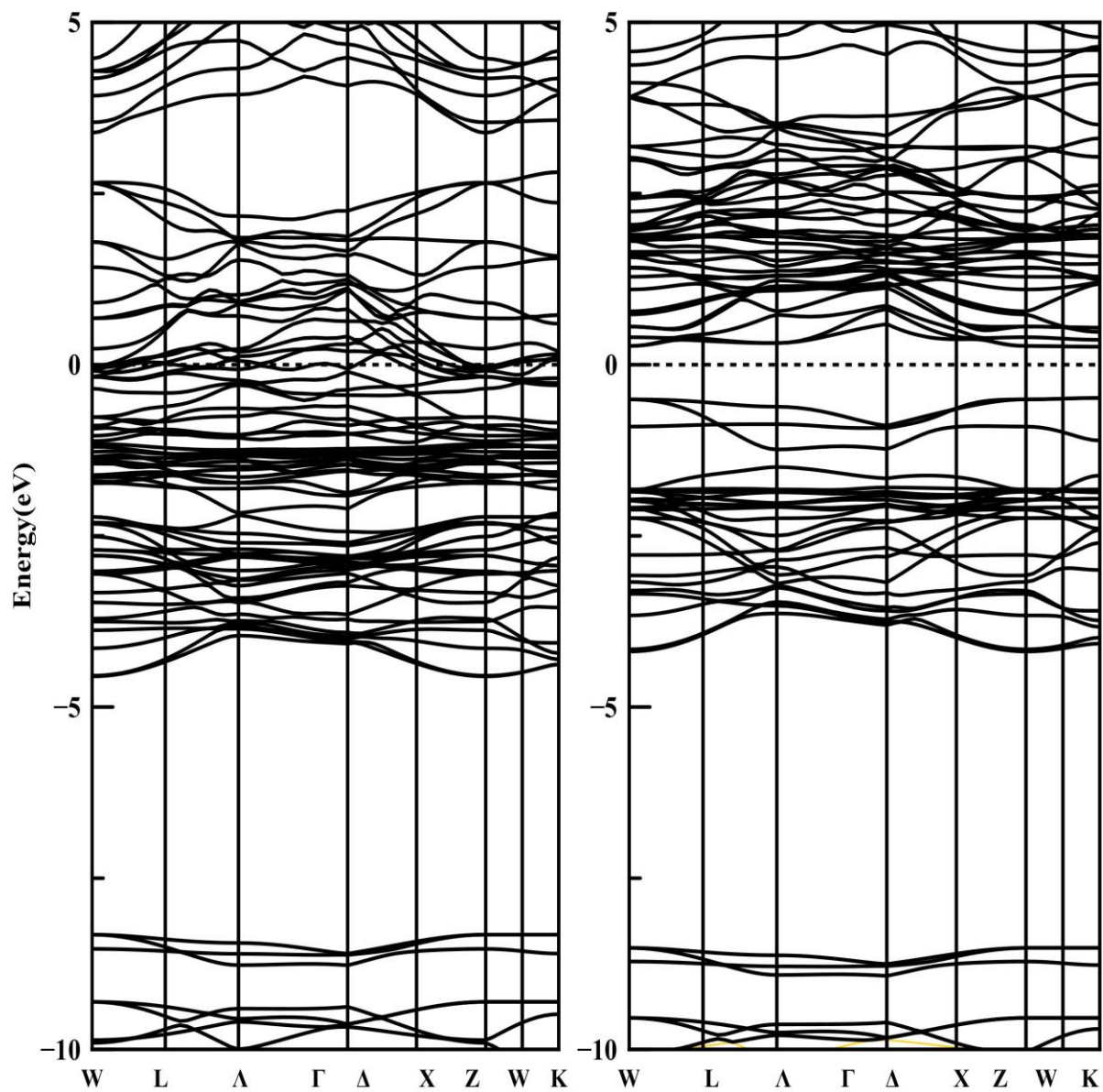


Figure 4.22 – La structure de bandes du BaCr7P8, le niveau de Fermi est fixé à zéro

### 4.7.2 Densité d'états

la Figure (4.23) représente respectivement les densités d'états totales (DOS) du  $\text{Cr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{P}$  avec ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 0.875, 1$ ).

Il est évident que, pour tous les cas, qu'il y a un grand partage d'échange entre le spin majoritaire (spin-up) et le spin minoritaire (spin-down) autour du niveau de Fermi. La structure électronique est métallique dans une seule direction de spin alors que dans l'autre il y a un intervalle d'énergie (gap) au niveau de Fermi.

Pour  $x = (0, 0.25)$ , les électrons avec des spins minoritaires montrent la métallicité. Cependant, pour  $x = (0.50, 0.75, 0.875, 1)$  ont la métallicité dans la direction des spins minoritaires des électrons.

Par conséquent,  $\text{Cr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{P}$  pour ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 0.875$  et  $1,0$ ) présentent tous un caractère demi-métallique. Notons que pour  $x = 1$ , qui est CrP, nous la considérons comme composé ZB à faible contrainte (faible pression)[14].

Le gap demi-métallique devient plus important avec l'augmentation de la concentration du Cr alors qu'il est l'opposé pour les gaps d'énergie, qui diminue avec le dopage jusqu'à  $x = 1,0$ .

Notons que le gap demi-métallique est défini comme étant le minimum entre l'énergie de base des bandes de conduction de spin (majoritaire-minoritaire) par rapport au niveau de Fermi et les valeurs absolues de l'énergie supérieure des bandes de valence de spin majoritaires.

x	Composés	$M_{tot}$	$E_g$	$E_h$
0	BaP	1	2.39	0.18052
0.25	$\text{Ba}_3\text{CrP}_4$	0.00	2.11	0.2023
0.50	$\text{BaCrP}_2$	1.99	1.81	0.2157
0.75	$\text{BaCr}_3\text{P}_4$	8.00	1.31	0.34607
0.875	$\text{BaCr}_7\text{P}_8$	19.99	0.7479	0.48613
1	CrP	2.38	0.7102	0.49406

Table 4.5 – L'énergie du gap  $E_g$  en (eV), le gap demi métallique  $E_h$  en (eV) et le moment magnétique totale  $M_{tot}$  en ( $\mu_B$ ) du  $\text{Cr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{P}$  avec ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 0.875, 1$ )

Le moment magnétique total du magnéton de Bohr entier est un caractère typique des ferromagnétiques demi-métalliques, ce qui correspond au DOS total dépendant des spins. Nous avons déjà montré le moment magnétique atomique de  $\text{Cr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{P}$  dans le tableau(4.5).

Le moment magnétique total de  $\text{CrBa}_3\text{P}_4$  est nul et donc combinant la demi-métallicité et le moment magnétique nul nous concluons que le  $\text{CrBa}_3\text{P}_4$  est un anti-ferromagnétique demi-métallique autrement dit ferrimagnétique demi-métallique entièrement compensé.

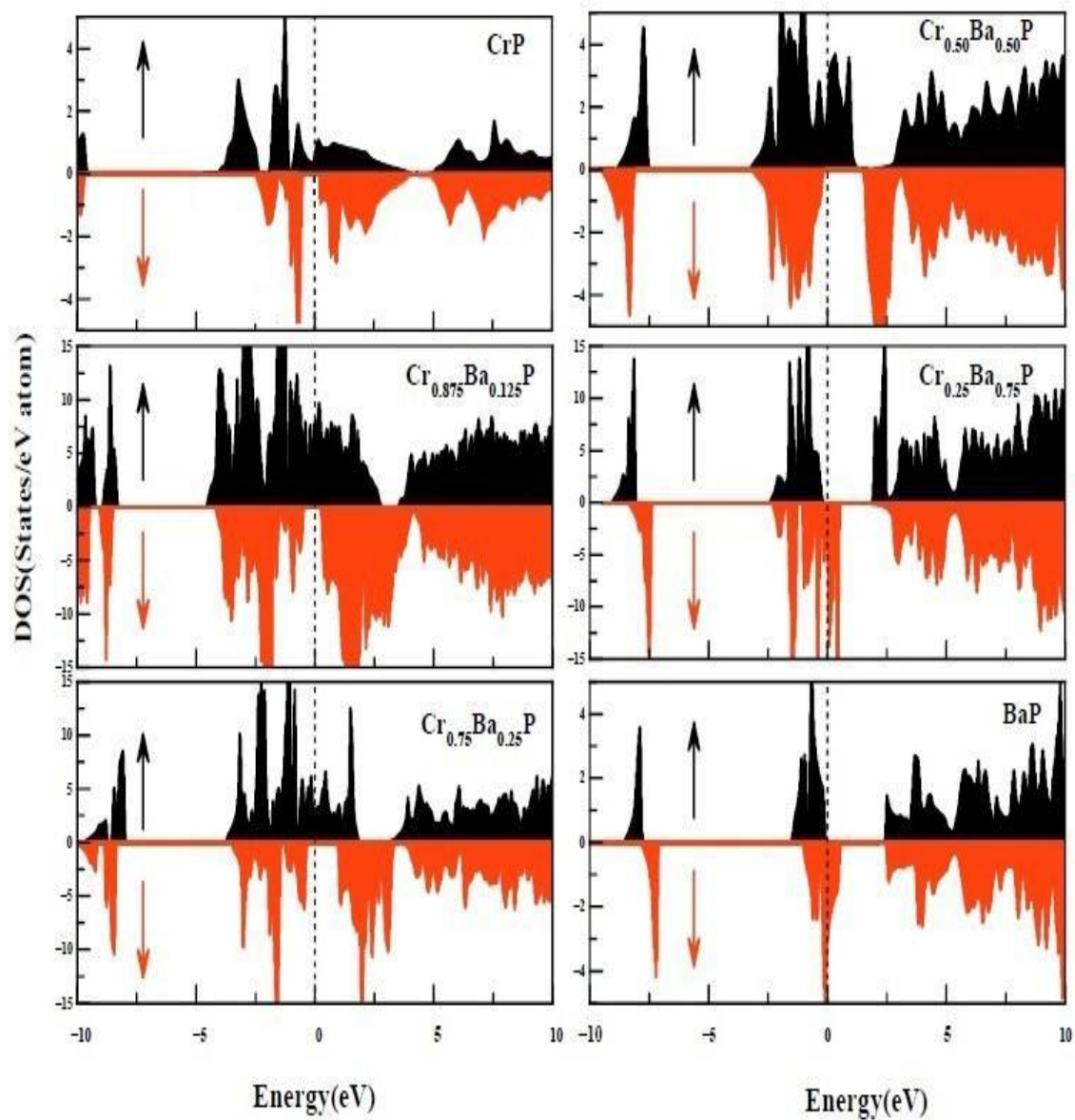


Figure 4.23 – La densité d'état totale du  $\text{Cr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{P}$  avec ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 0.875, 1$ )

On peut voir que les moments magnétiques totaux de  $\text{CrBa}_3\text{P}_4$  résultent de l'atome de Cr ( $-3,79 B$ ) et P ( $0,73 B$ ), et Ba ( $0,10 B$ ) qui a peu de contribution à lui, le moment de spin de Cr est antiparallèle à ceux de l'atome P et de l'atome Ba, il existe donc des couplages ferrimagnétiques entre Cr, Ba et P, le Cr et les quatre P avec trois Ba, apparaissent dans le ferrimagnétique demi-métallique entièrement compensé dans  $\text{CrBa}_3\text{P}_4$ .

À fin de plus loin examiner la structure électronique et le ferrimagnétisme du  $\text{CrBa}_3\text{P}_4$ , nous Calculons la DOS partielle principale du  $\text{CrBa}_3\text{P}_4$ , qui est représenté sur la Figure (4.24). Notons qu'on ne donne que la DOS partielle des états Cr(d), des états Ba (d) et P (p), car les valeurs des autres états sont très faibles autour du niveau de Fermi.

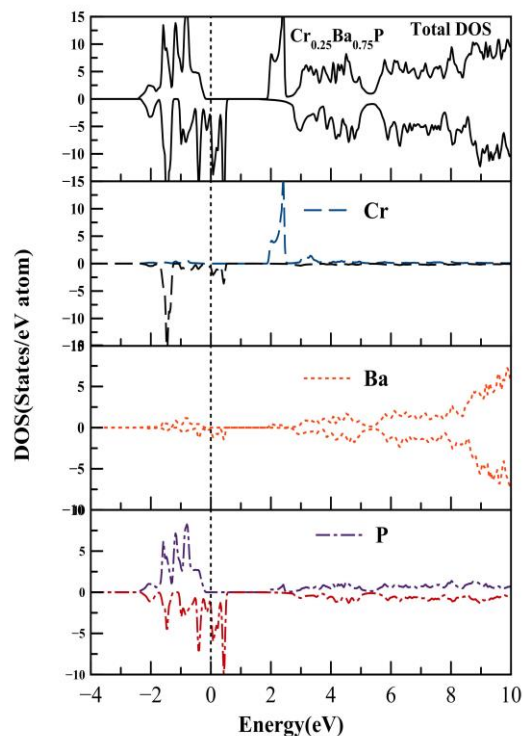


Figure 4.24 – La densité d'états totale et partielle de  $\text{CrBa}_3\text{P}_4$

De la figure nous savons que la séparation du spin se produit principalement des états Cr (d) et les états P (p), qui fournit le moment magnétique principale dans le  $\text{CrBa}_3\text{P}_4$ . L'hybridation entre les états P (p) et les états Ba (d) conduit au petit moment magnétique de Ba. Ceci est compatible avec nos moments magnétiques calculés par atomes mentionnés ci-dessus. En combinant la Figure (4.23) avec la Figure (4.24), on peut constater que la DOS total autour du niveau de Fermi de  $\text{CrBa}_3\text{P}_4$  provient principalement des états Cr (d) et P (p), alors que les états Ba (d) sont la contribution principale aux bandes de conduction autour de 4 (eV) pour les deux directions de spin.

## 4.8 La Robustness

En outre, nous étudions la robustesse et la dépendance de l'état du ferrimagnétique demi-métallique par rapport à la variation des constantes du réseau de  $\text{CrBa}_3\text{P}_4$ . Les calculs ont été effectués pour les paramètres du réseau entre 11,84 [a.u.] et 13,55 [a.u.], nous constatons clairement de la Figure (4.25) que  $\text{CrBa}_3\text{P}_4$  a une nature ferrimagnétique demi-métallique au-dessus des valeurs constantes du réseau de 12,08 [a.u.] jusqu'à 13,36 [a.u.]. En effet et en combinant avec la Figure (4.26) cela indique

que  $\text{CrBa}_3\text{P}_4$  conserve l'antiferromagnétisme demi-métallique lorsque la constante de réseau est comprimée et augmentée de 15% Au réseau d'équilibre. Par conséquent, la variation de la constante du réseau n'affecte pas le comportement Ferrimagnétique HM de l'alliage  $\text{CrBa}_3\text{P}_4$  et donc elle est robuste contre la compression et l'expansion du réseau, ce qui est bénéfique à l'application des HM-AFM dans les dispositifs spintroniques.

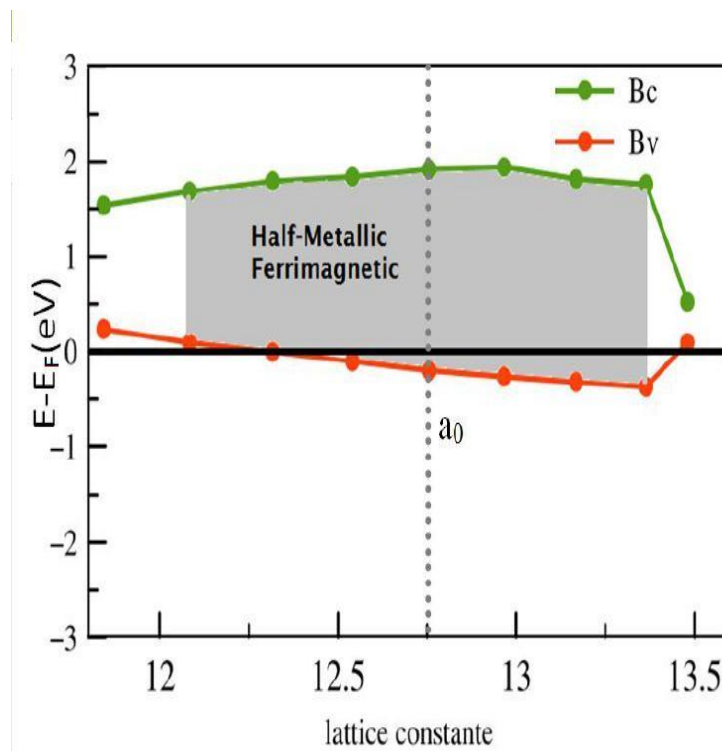


Figure 4.25 – La dépendance de l'état demi-métallique sur la constante de réseau

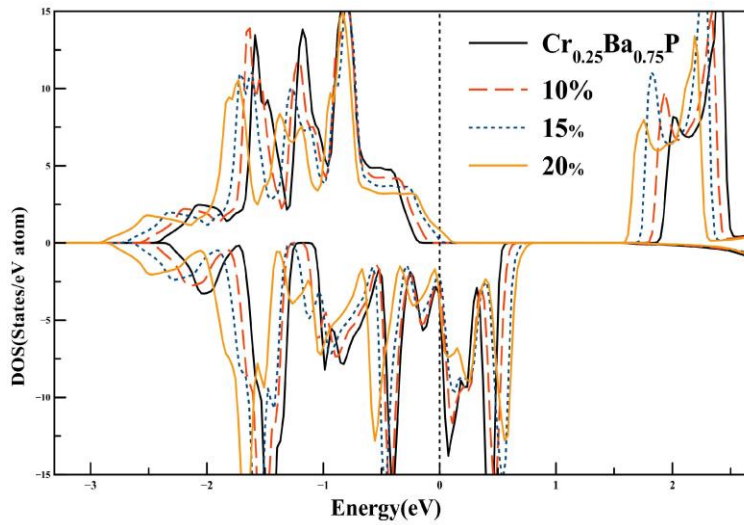


Figure 4.26 – La densité d'états totale du  $\text{CrBa}_3\text{P}_4$ . La compression de 10%, 15% et 20% par rapport à la constante d'équilibre du réseau

La Figure (4.27) présente le moment magnétique total calculé, les moments magnétiques des atomes Cr, Ba et P et la polarisation spin en fonction de la constante du réseau : Le moment magnétique total calculé est de  $0 B$  dans toute la gamme du paramètre de réseau. Les moments magnétiques calculés des atomes Cr et P augmentent en parallèle avec la constante du réseau, alors que le moment magnétique de l'atome Ba augmente inversement. Le ferrimagnétisme maintient une polarisation de 100% au-dessus des valeurs constantes du réseau de 12,08 [b, a.u.] et de moins de 13,36 [b, a.u.].

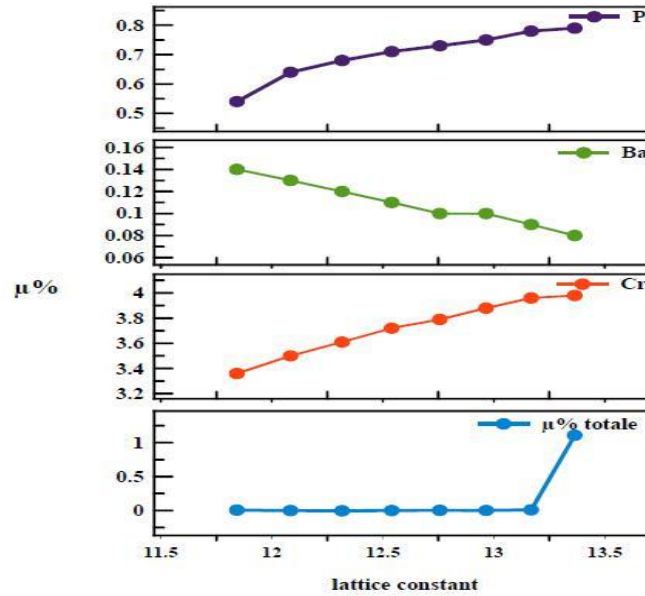


Figure 4.27 – Le moment magnétique total, les moments magnétiques des atomes de Cr, Ba et P et la polarisation de spin en fonction de la constante de réseau

#### 4.8.1 Energie de formation

Enfin, nous calculons l'énergie de formation du HM-AFM de  $\text{CrBa}_3\text{P}_4$  afin d'évaluer sa stabilité. L'énergie de formation peut être exprimée par  $E_{\text{for}} = E_{\text{CrBa}_3\text{P}_4} - (E_{\text{Cr}} + 3E_{\text{Ba}} + 4E_{\text{P}})$ . Ici,

$E_{\text{CrBa}_3\text{P}_4}$ ,  $E(\text{Cr})$ ,  $E(\text{Ba})$  et  $E(\text{P})$  sont les énergies totales de l'alliage ordonné  $\text{CrBa}_3\text{P}_4$  et Cr, Ba et P, respectivement. L'énergie de formation calculée est d'environ : -12.32 eV et cette valeur indique que ce nouveau HMFCF est stable en fonction de sa faible énergie de formation, ouvrant éventuellement un chemin de synthèse, d'ailleurs il nous amène à prédire que nos résultats calculés puissent déclencher le  $\text{CrBaP}$  s'appliquant au future champ spintronique.



# Bibliographie

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Technische Universitat Wien, Austria, (2001)
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864 ;
- [3] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [4] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, A.J. Freeman, Phys. Rev. B 24 (1981) 864.
- [5] John P. Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Gabor I. Csonka, Oleg A. Vydrov, Gustavo E. Scuseria, Lucian A. Constantin, Xiaolan Zhou, Kieron Burke, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 136406
- [6] Y. Saeed, A. Shaukat, S. Nazir, N. Ikram, Ali Hussain Reshak. Journal of Solid State Chemistry 183 (2010) 242
- [7] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390 (1944).
- [8] M. Sieberer, j.redinger, s.khmelevskiy and p.mohn, phys rev B 73 (2006) 024404
- [9] G. rahman phys, rev. B 81 (2010) 134410
- [10] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. v. Engen, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett 50, 2024(1983)
  
- [11] Emmanuel Favre-Nicolin, Thèse de doctorat, Université Grenoble I - Joseph Fourier (2003)
- [12] Ogura, M. Takahashi, C. Akai, H. (2007). J. Phys. Condens. Matter 19, 365226.
- [13] Akai, H. Ogura, M. (2006). Phys. Lett. 97, 026401.
- [14] J.E. Pask, L.H. Yang, C.Y. Fong, W.E. Pickett, S. Dag Phys, Rev. B 67 (2003) 224
- [15] Zhang, Cohen, (1987)



# Conclusion

Au cours de l'établissement de cette thèse, nous avons cherché à comprendre les propriétés structurales et électroniques des binaires Phosphore du Chrome CrP et le Phosphore du Baryum BaP et leurs alliages  $\text{Cr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{P}$  avec  $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 0.875$  Et  $1,0$ ; étudiés à l'aide de l'une des méthodes quantique ab-initio, dite méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui permet d'obtenir les propriétés physiques de différents matériaux, par simulations informatiques, avec une grande facilité et un temps de calculs très court par rapport à d'autres méthodes.

Nous avons tout d'abord commencé par le test de convergence pour trouver la structure la plus stable ainsi que la configuration. On a pu ainsi déterminer les paramètres du réseau, l'énergie minimale et le module de compressibilité  $B$  en utilisant l'approximation GGA.

Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux déterminés par autres méthodes théoriques ce qui concerne les binaires, tandis que pour  $\text{Ba}_{x-1}\text{Cr}_x\text{P}$  avec  $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 0.875$  Et  $1,0$  y a aucun travail déjà fait, ces matériaux sont des matériaux hypothétiques.

L'étude et l'analyse des structures de bandes électroniques les densités d'états totales et partielles, nous a permis de faire les conclusions suivantes :

Les  $\text{Ba}_{x-1}\text{Cr}_x\text{P}$  avec ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 0.875, 1$ ) dans leur structure Zinc Blende, sont des demi-métalliques ou ils se considèrent comme des semi-conducteurs dans une direction de spin alors que dans la deuxième sont des métaux.

Le mélange approprié du CrP et BaP avec des caractéristiques métalliques dans des chaînes de (spin) opposées nous a poussé à concevoir un nouveau HMFCF.

Le  $\text{Cr}_3\text{BaP}_4$  est un demi-métallique ferrimagnétique, ce dernier a été parfaitement vérifié par son moment magnétique qui est nul. autrement dit : ferrimagnétique complètement compensé, cet alliage devrait être d'un intérêt spécial pour des applications puisqu'il ne crée aucun champ externe faible et donc expose des pertes d'énergie minimales.

La variation de la constante du réseau n'affecte pas le comportement Ferrimagnétique demi-métallique de l'alliage  $\text{Cr}_3\text{BaP}_4$  et donc elle est robuste contre la compression et l'expansion du réseau, ce qui est bénéfique à l'application des HM-AFM dans les dispositifs spintroniques.

Le ferrimagnétisme maintient une polarisation de 100% au-dessus des valeurs constantes du réseau de 12,08 [a.u.] et de moins de 13,36 [a.u.].

De plus, nous avons constaté que ce nouveau HMFCF est stable en fonction de sa faible énergie de formation.

# Index

## Première zone de Brillouin

En mathématiques et en physique du solide, la première zone de Brillouin est définie de manière unique comme la maille primitive dans l'espace réciproque. Elle est définie par la même méthode que la maille de Wigner-Seitz dans le réseau de Bravais, et s'identifie à celle-ci dans l'espace réciproque. L'importance de cette première zone de Brillouin provient de la description en ondes de Bloch des ondes dans un milieu périodique, dans lequel il est démontré que les solutions peuvent être complètement caractérisées par leur comportement dans cette zone.

La première zone de Brillouin pour la structure zinc-blende à la forme d'un octaèdre tronqué (Figure a).

## Les points de haute symétrie

- $\Gamma$  : ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées  $k\Gamma(0, 0, 0)$ .
- $X$  : ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes.
- $K$  : Milieu d'une arête joignant deux faces hexagonales  $k_x$ ,  $k_y$  ou  $k_z$  avec l'une des faces carrées. Nous avons donc :
  1.  $k_x = 2\pi/a(1.0.0)$ .
  2.  $k_y = 2\pi/a(0.1.0)$
  3.  $k_z = 2\pi/a(0.0.1)$
- $L$  : ce point est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont les coordonnées sont :  $K_L = 2\pi/a(1, 1, 1)$ .
- $W$  : ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées. Les coordonnées sont :  $K_W = 2\pi/a(0, 1/2, 1)$ .
- $Z$  : ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées :  $K_Z = 2\pi/a(1, 1/2, 1)$ .

### Les lignes de haute symétrie

- $\Delta$  : cette ligne représente la direction  $\langle 100 \rangle$ . Elle relie le centre  $\Gamma$  au point X.
- $\Sigma$  : c'est un point appartenant au plan de symétrie  $k_x = k_y$  ou  $k_y = k_z$  ou  $k_x = k_z$ .
- $\Lambda$  : cette ligne est la direction  $\langle 100 \rangle$ . Elle relie le centre de la zone ( $\Gamma$ ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

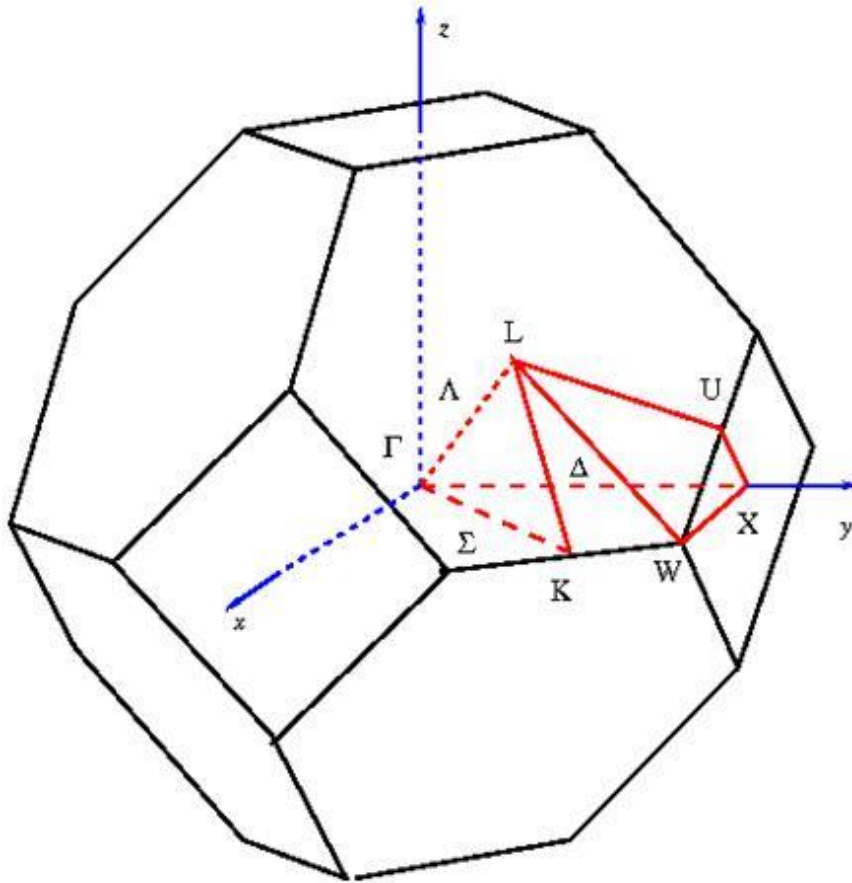


Figure a : Première zone de Brillouin de la structure zinc blende avec la représentation des points et lignes de hautes symétrie.

## Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent

Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

- NN : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.
- LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du coeur avec ou sans orbitales locales.
- SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.
- DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié.

Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

- LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.
- LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- LAPW2 : Calcul les densités de valence.
- LCORE : Calcul les états du coeur et les densités.
- MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie.