

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
SIDI BEL ABBES

# THESE DE DOCTORAT

Présentée par : **BENIDRIS Ahmed**

Spécialité : Physique

Option : Sciences des Matériaux

Intitulée

**Comprendre la dualité supraconductivité et magnétisme dans  
des stannures binaires à base des éléments terres rares**

Soutenue le .../.../2018

Devant le jury composé de :

**Président :**

Mme. KACIMI Salima

Prof. (Université de Sidi Bel Abbès)

**Examineurs :**

Mr. BOUKORTT Abdelkader

Prof. (Université de Mostaganem)

Mr. Baghdad Rachid

Prof. (Université de Tiaret)

Mr. MERABET Boualem

MCA. (Université de Mascara)

Mme. AIT ABDERRAHMANE Samia

MCA. (Université de Sidi Bel Abbès)

**Directeur de thèse :**

Mr. ZAOUI Ali

Prof. (Université de Sidi Bel Abbès)

# Dédicace

*Au nom d'Allah, le Tout Miséricordieux, le Très Miséricordieux.*

*Béni soit celui dans la main de qui est la royauté, et Il est  
Omnipotent.*

*Celui qui a créé la mort et la vie afin de vous éprouver (et de  
savoir) qui de vous est le meilleur en œuvre, et c'est Lui le  
Puissant, le Pardonneur.*

*Rien n'est aussi beau à offrir que le fruit d'un labeur qu'on dédie  
du fond du cœur à ceux que j'aime jusqu'à les frontières de  
l'imagination ;*

*A Ma chère mère, mon cher père,*

*Qu'ils m'ont orienté avec tous les moyens et au prix de toutes les  
sacrifices, qu'ils ont consentis à mon égard, pour le sens du  
devoir qu'ils m'ont enseigné depuis mon enfance.*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer la gratitude, l'amour, l'estime et  
la reconnaissance que j'ai toujours eu pour vous.*

*Je dédie ce travail à :*

*A ma grand mère maternelle lala Mlouk*

*Mes chers frères*

*Mes sœurs*

*Mes amis*

*Que toute personne m'ayant aidé de près ou de loin, trouve ici  
l'expression de ma reconnaissance.*

*A LA MEMOIRE DE MA GRANDE MERE*

*J'aurais tant aimé que vous soyez présents. Que Dieu ait vos âmes  
dans sa sainte miséricorde*

# *Remerciements*

Cette thèse de Doctorat à été effectuée au Laboratoire de Physique Computationnelle des Matériaux (LPCM) de l'université de Sidi-Bel-Abbes sous la direction du professeur Ali ZAOUI. Que par ces quelques lignes, je tien à remercier tous les membres du labo pour l'ambiance chaleureuse et amicale que j'y ai trouvée tous les jours.

J'aimerais en premier lieu remercier le dieu **Allah** qui ma donné la volonté et le courage pour la réalisation de cette thèse.

Mon premier remerciement revint au professeur A. ZAOUI mon directeur de thèse, qui a supervisé ce travail de recherche dont il est l'initiateur, ou il a proposé un sujet aussi passionnant et intéressant. Il a mis à mon service ses multiples compétences, son savoir et sa grande patience. En témoignage de mon profond sentiment de respect, d'estime et de reconnaissance. Je tiens à lui présenter mes remerciements les plus distinguées.

Mes plus sincères remerciements vont aussi au Professeur S. KACIMI qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail de recherche et de présider le jury.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à Mr. BOUKORTT Abdelkader Professeur à l'Université de Mostaganem, Mr Baghdad Rachid Professeur à l'Université de Tiaret, Mr. MERABET Boualem docteur à l'Université de Mascara et M<sup>me</sup>. AIT ABDERRAHMANE Samia docteur à l'Université de Sidi Bel Abbès d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie du jury.

Mes remerciement vont aussi à la personne qui à différents moments de cette thèse m'ont accordé un peu de leur temps.

Je pense tout particulièrement au M. Djermouni, à travers nos nombreuses discussions, me guider dans mes réflexions.

Enfin, J'aimerais remercier mon frère et cher ami DERICHE Redouane, qui a su m'écouter me comprendre, de plus je le remercier pour son soutien et son encouragement.

# Table de matière

<b>Introduction générale</b> .....	<b>01</b>
Bibliographie .....	05

## Chapitre I

### Méthodes de Calculs

<b>Méthode de calcul</b> .....	<b>06</b>
I.1. Formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	07
I. 1. 1. Introduction	07
I. 1. 2. Description des états électroniques	08
I. 1. 2. 1. Résolution de l'équation de Schrödinger et la fonction d'onde .....	08
I. 1. 2. 2. Construction de l'opérateur hamiltonien .....	08
I. 1. 3. Approximation de Born-Oppenheimer .....	09
I. 1. 3. 1. Le problème mono-électronique .....	11
I. 1. 4. Approximation de Hartree (électrons libres) .....	11
I. 1. 4. 1. Le principe d'exclusion de Pauli et l'échange .....	12
I. 1. 5. Approximation de Hartree-Fock .....	12
I. 1. 6. Les débuts de la DFT .....	13
I. 1. 6. 1. L'approche de Thomas-Fermi .....	13
I. 1. 6. 2. La méthode $X\alpha$ .....	14
I. 1. 7. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) .....	15
I. 1. 7. 1. La densité électronique $\rho$ .....	16
I. 1. 7. 2. Premier théorème de Hohenberg-Kohn .....	17
I. 1. 7. 3. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn .....	18
I. 1. 7. 4. Traitement de l'échange et de la corrélation .....	20
I. 1. 7. 5. Trous d'échange et de corrélation .....	20
I. 1. 7. 6. L'Approximation de la Densité Locale (LDA).....	21
I. 1. 7. 7. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	22
I. 1. 7. 8. Equations de Kohn-Sham pour une particule .....	23
I. 2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	27
I. 2. 1. Introduction .....	27

I. 2. 2. La méthode APW .....	27
I. 2. 3. La méthode LAPW .....	30
I. 2. 4. Principe de la méthode FP-LAPW .....	30
I. 2. 5. Les rôles des énergies de linéarisation (El) .....	32
I. 2. 6. Construction des fonctions radiales .....	32
I. 2. 6. 1. Les Fonctions radiales non relativistes .....	32
I. 2. 6. 2. Les fonctions radiales relativistes .....	34
I. 2. 6. 3. Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$ .....	39
I. 2. 7. Détermination des potentiels.....	40
I. 2. 7. 1. La résolution de l'équation de poisson .....	40
I. 2. 7. 2. Potentiel d'échange et de corrélation .....	42
I. 2. 7. 3. Les équations variationnelles .....	44
I. 2. 7. 3. Traitement des effets de spin-orbite .....	45
I. 3. Amélioration de la méthode FP-LAPW .....	45
I. 3. 1. Les Fenêtres d'Energie Multiple .....	46
I. 3. 2. Le développement en orbitales locales .....	47
I. 3. 3. Densité de charge de valence .....	47
I. 4. Le code Wien2k .....	49
I. 4. 1. L'initialisation.....	49
I. 4. 2. Calcul auto-cohérent (self-consistant) .....	49
I. 4. 3. Détermination des propriétés .....	50
Bibliographie .....	52

## **Chapitre II**

### **Résultats et Discussions**

II 1. Détail de calcul .....	53
II. 2. Stabilité structurale.....	53
II. 3. Les propriétés électroniques des composés RESn3.....	59
II. 3.1 Structures de bandes et Les surfaces de Fermi.....	59
II. 3.2 Densités d'états totales et partielles.....	64

II. 4. La structure électronique et les propriétés magnétiques des composés RESn <sub>3</sub> dans la phase cubique.....	65
II. 4.1 La stabilité magnétique.....	65
II. 4.2 L'effet du Couplage spin-orbite (SOC) sur les propriétés électroniques et magnétique.....	70
II. 4. 2.1 Les densités d'état totales et partielles.....	70
II. 4. 2.2 Les densités de charge et les propriétés magnétiques.....	74
II. 4. 2.3 Les Structure de bandes et surfaces de Fermi.....	75
Bibliographie .....	86
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>88</b>

# Liste des Tableaux

## Chapitre II

<b>Tableau1</b> : Les différents paramètres d'entrés utilisés dans nos calculs.....	53
<b>Tableau2</b> : englobe les positions cristallographiques des différentes structures des composés $RESn_3$ .....	55
<b>Tableau3</b> : Les paramètres de maille (Å), les paramètres internes et les modules de compressibilité (GPa) des composés lourds $RESn_3$ calculés par la GGA+U (U=4) dans la structure orth-Am2 et comparés avec d'autres résultats expérimentaux.....	56
<b>Tableau4</b> : Les paramètres de maille (Å), les paramètres internes et les modules de compressibilité (GPa) des composés lourds $RESn_3$ calculés par la GGA+U (U=4) dans la structure orth- Cmcm et comparés avec d'autres résultats expérimentaux .....	56
<b>Tableau5</b> : Les paramètres de maille (Å), les paramètres internes et les modules de compressibilité (GPa) des composés lourds $RESn_3$ calculés par la GGA+U (U=4) dans la structure cubique- Pm-3m et comparés avec d'autres résultats expérimentaux.....	56
<b>Tableau6</b> : Stabilité magnétique en fonction de l'interaction coulombienne effective des composés $RESn_3$ (RE= élément de terre rare) en utilisant l'approche GGA+U.....	67
<b>Tableau7</b> : Les paramètres de mail et les modules de compressibilité des composés $RESn_3$ calculés par la GGA et la GGA +U et comparés avec d'autres résultats expérimentaux.....	68
<b>Tableau8</b> : Les moments magnétiques par atome des éléments terres rares calculés par les deux approximations.....	75

# Table des Figure

## Chapitre I

<b>Figure 1:</b> Passage d'un problème à (N électrons + M noyaux) à N électrons .....	09
<b>Figure 2:</b> Définition de la densité électronique (représentation schématique).....	16
<b>Figure 3:</b> Première théorème de Hohenberg et Kohn .....	18
<b>Figure 4:</b> Second théorème de Hohenberg et Kohn .....	18
<b>Figure 5:</b> Représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT.	24
<b>Figure 6:</b> Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	25
<b>Figure 7:</b> Potentiel Muffin-Tin .....	27
<b>Figure 8:</b> Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.....	41
<b>Figure 9: Exemple</b> de fenêtres avec un état semi-cœur.....	44
<b>Figure 10:</b> L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K).....	49

## Chapitre II

<b>Figure 1 :</b> la variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu par l'utilisation de la GGA+ <i>U</i> pour les trois structures .....	57
<b>Figure 2 :</b> La variation de l'énergie d'équilibre en fonction de l'élément de terre rare lourd dans les composés <i>RESn<sub>3</sub></i> . La phase Cubique (Pm-3m) est prise comme référence.	58
<b>Figure 3 :</b> Structure de bandes et les surfaces de Fermi du composé LuSn <sub>3</sub> .....	60
<b>Figure 4 :</b> Structure de bandes et les surfaces de Fermi du composé YSn <sub>3</sub> .....	61
<b>Figure 5 :</b> structures de bandes avec caractères des composés LuSn <sub>3</sub> et YSn <sub>3</sub> dans les deux phases, cubique et orthorhombique .....	62
<b>Figure 6 :</b> Structure de bandes et les surfaces de Fermi du composé YbSn <sub>3</sub> dans les deux structures .....	63
<b>Figure 7:</b> Densités d'états totales et partielles du composé YbSn <sub>3</sub> dans (a) la structure orthorhombique et (b) dans la structure cubique.....	64
<b>Figure 8:</b> Les configurations magnétiques possibles dans les systèmes <i>RESn<sub>3</sub></i> .....	65

<b>Figure 9:</b> Stabilité magnétique en fonction de l'interaction coulombienne effective des composées $RESn_3$ ( $RE$ = élément de terre rare) en utilisant l'approche GGA+ $U$ . L'état ferromagnétique est pris comme référence.....	66
<b>Figure 10 :</b> Les paramètres de réseau en fonction de l'interaction colombienne effective...	69
<b>Figure 11:</b> Densités d'état totales et partielles des composés non magnétiques calculées avec la GGA .....	71
<b>Figure 12:</b> Densités d'état totales et partielles des composés antiferromagnétiques calculer par la GGA+ $U$ +SO.....	73
<b>Figure 13 :</b> Contour de la densité de charge de valence de : (a) NM-LaSn <sub>3</sub> , (b) AFM-A-PrSn <sub>3</sub> , (c) AFM-C- DySn <sub>3</sub> et (c) AFM-G- PmSn <sub>3</sub> dans le plan (110) suivant la direction de spin haut.....	74
<b>Figure 14 :</b> Structures de bandes des composés non magnétiques calculées par GGA+SO et GGA+ $U$ +SO .....	76
<b>Figure 15:</b> Structures de bandes avec caractères des composés LaSn <sub>3</sub> et LuSn <sub>3</sub> .....	77
<b>Figure 16:</b> Surfaces de Fermi des composés non magnétiques calculées avec GGA et GGA+ $U$ +SO .....	78
<b>Figure 17:</b> Structures de bandes et les surfaces de Fermi du composé YbSn <sub>3</sub> .....	79
<b>Figure 18:</b> Surfaces de Fermi du composé YbSn <sub>3</sub> calculées par Tatetsu et <i>al.</i> [30] .....	80
<b>Figure 19:</b> Structure de bandes des composés $RSn_3$ calculées dans la structure cubique en utilisant les deux approches GGA et GGA+ $U$ +SO pour $U= 4$ eV.....	81
<b>Figure 20:</b> La contribution des états $f$ -Eu et les états $p$ -Sn au niveau de Fermi du composé EuSn <sub>3</sub> pour $U = 0$ eV et $U = 4$ eV.....	82
<b>Figure 21:</b> Surfaces de Fermi des composés $RESn_3$ calculées avec la GGA.....	82
<b>Figure 22:</b> Surfaces de Fermi des composés SmSn <sub>3</sub> et TbSn <sub>3</sub> calculées avec la GGA et la GGA+ $U$ +SO pour $U = 4$ eV.....	83
<b>Figure 23:</b> Surfaces de Fermi du composé EuSn <sub>3</sub> calculée avec la GGA et la GGA+ $U$ +SO pour $U=4$ .....	84

# **Introduction Generale**

### Introduction générale

Une variété de matériaux est indispensable pour notre vie quotidienne dans la société moderne, où ces matériaux sont utilisés comme éléments de base dans différentes industries. Ces matériaux ont contribué de façon vitale à de nombreux progrès technologiques dans des domaines aussi variés que la médecine et la santé, la sécurité, l'informatique, l'aérospatiale, les télécommunications, les structures, les transports, l'agriculture et l'environnement.

La science des matériaux et l'ingénierie des matériaux sont étroitement liées comme suit: le premier traite des relations entre les différentes structures et propriétés des matériaux tandis que le second implique principalement des applications des corrélations structure-propriété dans la conception ou l'ingénierie du matériau avec des propriétés adaptées.

Le domaine de la science des matériaux et de l'ingénierie combine les connaissances de base et les différentes applications formant ainsi un pont entre les sciences fondamentales comme la physique, la chimie et les mathématiques et les diverses disciplines de l'ingénierie, à savoir l'ingénierie aérospatiale, informatique, électrique, électronique et télécommunication, et mécanique.

Du point de vue fonctionnel, le rôle du spécialiste des matériaux est de développer et synthétiser de nouveaux matériaux, tandis qu'un ingénieur des matériaux est principalement responsable de la création de nouveaux produits et systèmes utilisant des matériaux existants et / ou développant de nouveaux matériaux et techniques de traitement.

Les matériaux d'ingénierie continueront à jouer un rôle encore plus important dans les temps actuels et futurs. Les facteurs qui influenceront ce rôle sont l'économie et le coût, les exigences environnementales, les tendances de développement, l'épuisement des matériaux traditionnels et les progrès dans la recherche et le développement. L'importance et la pertinence des matériaux dans notre vie ne peuvent être soulignées. Il y a donc un bel avenir pour la disponibilité de matériaux encore plus sophistiqués, meilleurs et plus rentables.

Pendant longtemps, les physiciens ont cherché à découvrir et étudier des systèmes capables de produire de nouveaux phénomènes résultant d'interactions entre les électrons. L'élaboration et la caractérisation de nouveaux matériaux constituent une partie importante de la recherche en physique des solides. Parmi les différents domaines de recherche, l'étude des systèmes fortement corrélés, qui représente un défi majeur pour comprendre l'origine et les mécanismes de plusieurs propriétés telles que le magnétisme et la supraconductivité.

Donc, ces systèmes conduisent à des phénomènes importants résultant de leurs propriétés électroniques et magnétiques étonnantes. Les systèmes intermétalliques de type  $RESn_3$  (RE: terres rares) offrent une plate-forme prometteuse pour examiner ces propriétés afin d'expliquer et de clarifier certaines divergences qui sont encore mal comprises jusqu'à présent.

On note que très peu d'études sur ces composés ont été rapportées dans la littérature. Kawashima et *al* ont montré que le matériau  $YSn_3$  est un supraconducteur à une température critique  $T_c = 7$  K [1]. De même, Sakamoto et ses collaborateurs ont confirmé le comportement supraconducteur à  $T_c = 3,6$  K dans le composé  $YbSn_3$  [2]. Gambino et *al* ont prouvé aussi que  $LaSn_3$  est supraconducteur à une température  $T_c = 6,5$  K [3].

Du point de vue expérimental, certaines études ont été consacrées à diverses propriétés des systèmes  $RESn_3$  (RE est un élément de terre rare) telles que les propriétés magnétiques et structurales [4-6], la puissance thermoélectrique [7], le module d'Young et la dureté [8] et les propriétés thermodynamiques [9]. A notre connaissance, peu de calculs *ab-initio* ont été effectués sur cette série de composés jusqu'à présent. La structure électronique, la surface de Fermi et les propriétés élastiques des composés intermétalliques  $LaSn_3$  et  $YSn_3$  sous pression en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total ont été étudiées par S. Ram et *al* [10]. Les propriétés structurales et les gradients de champ électrique ont été étudiés par S. J. Asadabadi et *al* [11].

S. B. Dugdale a montré que la supraconductivité peut s'expliquer par un couplage électron-phonon de force intermédiaire [12]. La structure de la bande et la surface de Fermi de  $YbSn_3$  ont été calculées à l'aide de la méthode relativiste des ondes planes augmentées linéarisées [13]. L'étude de premier principes des propriétés structurales, électroniques, élastiques et

mécaniques des composés intermétalliques  $\text{GdSn}_3$  et  $\text{YbSn}_3$  a été réalisée par J.A. Abraham et *al* [14]. Certains matériaux  $\text{RX}_3$  tels que  $\text{PrSn}_3$  et  $\text{NdSn}_3$  sont trouvés antiferromagnétiques [4].

Des efforts intenses ont été consacrés à la compréhension de la structure de la bande et de la surface de Fermi des composés  $\text{LaSn}_3$  et  $\text{YSn}_3$  [2, 10, 12, 13, 15, 16].

Récemment, M. Shafiq et *al* [17] ont présenté des études théoriques sur les intermétalliques fortement corrélés  $\text{RIn}_3$  et  $\text{RSn}_3$  ( $R = \text{Sm}, \text{Eu}$  et  $\text{Gd}$ ), et les propriétés magnétiques et la surface de Fermi du semi-métal  $\text{EuSn}_3$  ont été également examinées par A. Mori et *al* [18].

La structure électronique fait toujours l'objet de spéculations. C'est pourquoi nous nous concentrons dans cette thèse de doctorat sur l'analyse des surfaces de Fermi de cette série, qui peut être associée au comportement de la température de Curie  $T_C$ . Nous présentons une étude comparative des résultats obtenus avec ceux des supraconducteurs de cette famille de matériaux comme les composés  $\text{LaSn}_3$ ,  $\text{YbSn}_3$  et  $\text{YSn}_3$ .

Dans le présent travail, nous avons montré l'importance de la topologie de la surface Fermi (FS) dans les composés de type  $\text{RESn}_3$  ( $RE$  : Élément terre rare) et son rôle déterminant sur les propriétés électroniques et supraconductrices de ces matériaux. Toutes les informations mentionnées ci-dessus, nous conduisent à étudier théoriquement la surface de Fermi des solides puisque l'interaction entre la supraconductivité et la surface de Fermi est un thème fréquent dans la physique de la matière condensée.

Maintenant, il est intéressant de comparer les propriétés des systèmes choisis dans cette étude pour explorer l'influence des configurations d'électrons de valence de  $Y$  et  $RE$  sur la structure électronique et la supraconductivité. Le second point important à étudier serait de prédire la tendance de  $T_C$  sous la pression chimique et d'essayer de la corrélérer avec le changement de topologie FS.

Pour pouvoir réaliser tous ces objectifs, nous utiliserons dans cette thèse de doctorat une méthode *ab-initio* qui est plus facile à mettre en œuvre car leur formalisme est particulièrement bien adapté aux méthodes numériques, c'est la méthode des ondes planes

augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW). Cette dernière constitue actuellement l'une des méthodes de premier principe les plus précises et les plus rapides pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

La thèse est divisé en quatre parties, la deuxième partie qui est notre chapitre 1 comprend les détails de la méthodologie utilisée pour étudier la classe des composés binaire de type  $RESn_3$  ( $RE$  : Élément terre rare), dans le chapitre 2, nous avons présenté les résultats et les discussions de nos calculs réalisés sur les composés étudiés et le dernier chapitre contient les conclusions et le plan de futur.

## Bibliographies

- [1]. Kawashima, K., Maruyama, M., Fukuma, M., Akimitsu, J.: Phys. Rev. B **82**, 094517 (2010)
- [2]. Sakamoto, I., Ohara, S., Oguro, I., Maruno, S.: J. Physica B: Condensed Matter **230–232**, 286 (1997)
- [3]. Gambino, R.J., Stemple, N.R., Toxen, A.M.: J. Phys. Chem. Solids **29**, 295 (1968)
- [4]. Shenoy, G.K., Dunlap, B.D., Kalvius, G.M., Toxen, A.M., Gambino, R.J.: J. Appl. Phys **41**, 1317 (1970)
- [5]. Tsuchida, T., Wallace, W.E.: J. Chem. Phys. **43**, 3811 (1965)
- [6]. Skolozdra, R.V., Gschneidner Jr., K.A., Eyring, L. (eds.): Handbook on the physics and chemistry of rare earths, Vol. 24, Stannides of rare-earth and transition metals. North-Holland, Amsterdam (1997)
- [7]. Kletowski, Z.: Solid. State. Commun. **137**, 634–636 (2006)
- [8]. Dudek, M.A., Chawla, N.: Intermetallics **18**, 1016–1020 (2010)
- [9]. Colinet, C.: J. Alloys. Compd. **225**, 409–422 (1995)
- [10]. Ram, S., Kanchana, V., Vaitheeswaran, G., Svane, A., Dugdale, S.B., Christensen, N.E.: Phys. Rev. B **85**, 174531 (2012)
- [11]. Asadabadi, S.J., Akbarzadeh, H.: Physica B **349**, 76–83 (2004)
- [12]. Dugdale, S.B.: Phys. Rev. B **83**, 012502 (2011)
- [13]. Tatetsu, Y., Maehira, T.: J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 034709 (2013)
- [14]. Abraham, J.A., Pagare, G., Chouhan, S.S., Sanyal, S.P.: Advances in Physics Theories and Applications **19**, 67 (2013)
- [15]. Hasegawa, A.: J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 3313 (1981)
- [16]. Boulet, R.M., Jan, J.P., Skriver, H.L.: J. Phys. F **12**, 293 (1982) 9. Hasegawa, A., Yamagami, H.: J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 1654 (1991)
- [17]. Shafiq, M., Ahmad, I., Jalali Asadabadi, S.: J. Appl. Phys. **116**, 103905 (2014)
- [18]. Mori, A., Miura, Y., Tsutsumi, H., Mitamura, K., Hagiwara, M., Sugiyama, K., Hirose, Y., Honda, F., Takeuchi, T., Nakamura, A., Hiranaka, Y., Hedo, M., Nakama, T., O<sup>-</sup>nuki, Y.: J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 024008 (2014)

# **Chapitre I**

## **Méthodes de calculs**

## I. 1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

### I. 1. 1. Introduction

La résolution des problèmes quantiques constitués par les systèmes physiques de différentes natures (atomes, molécules ou solides) et traités dans la branche de la matière condensée est réalisée sur la base d'une application des concepts de la mécanique quantique et d'un certain nombre d'approximations simplificatrices (mais rigoureuses) de manière à permettre une description microscopique des propriétés et des phénomènes de l'état fondamental des systèmes en question, à travers leurs mouvements électroniques. En fait, le traitement exact des systèmes quantiques réels est le plus souvent confronté au problème du nombre important de variables (électroniques et nucléaires) les caractérisant et rendant leur résolution exacte une tâche quasiment impossible à réaliser.

L'une des techniques adoptées pour surmonter ce type de problèmes cruciaux est le recours à des approximations des systèmes réels complexes par des systèmes voisins de moindre complexité, des corrections sont par la suite apportées aux solutions approximatives résultantes de manière à mieux les concorder avec les données expérimentales. La seule difficulté susceptible d'être soulevée est celle liée au choix approprié des approximations à mettre en œuvre ainsi qu'à celui de la base des fonctions d'essai à appliquer, des choix entièrement dépendant de la nature des problèmes à résoudre.

Au cours de ce chapitre, nous allons discuter des différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de *Schrödinger* pour un système complexe. Ces approximations communes aux deux méthodes HF et DFT sont les suivantes: L'approximation adiabatique (*Born-Oppenheimer*) consiste à la séparation des mouvements nucléaires et électroniques. L'équivalence entre un système de particules en interaction et un système de particules indépendantes amène à faire l'approximation "orbitaire", qui en *Hartree-Fock* se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin orbitales mono-électronique, alors qu'en DFT c'est la densité électronique du système qui est exprimée comme une somme des densités associées à chaque particule.

## I. 1. 2. Description des états électroniques

### I. 1. 2. 1. Résolution de L'équation de Schrödinger et la fonction d'onde

Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation des particules (les électrons ; les noyaux..) à l'origine de leurs propriétés. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires.

Les propriétés d'un système en mécanique quantique peuvent se déduire des fonctions d'onde  $\Omega$  de l'équation de Schrödinger dépendant des positions électroniques  $r = \{r_1, \dots, r_n\}$  et nucléaires  $R = \{R_1, \dots, R_m\}$ . Ces fonctions d'onde sont des vecteurs normalisables d'un espace de Hilbert.

L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit :

$$\hat{H}|\Omega(r, R)\rangle = \varepsilon|\Omega(r, R)\rangle \quad \text{I. 1}$$

### I. 1. 2. 2. Construction de l'opérateur hamiltonien

La résolution d'une équation de Schrödinger écrite avec un Hamiltonien qui contient à la fois les degrés de libertés "ioniques" et "électronique":

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{noy}} + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-\text{noy}} + \hat{V}_{\text{noy}-\text{noy}} \quad \text{I. 2}$$

Où  $\hat{T}_{\text{noy}}$  et  $\hat{T}_e$  sont les opérateurs d'énergie cinétique associés aux noyaux et aux électrons qui s'expriment tout deux sous la forme de sommes de contributions individuelles :

$$\hat{T}_{\text{noy}} = - \sum_A^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_{\vec{R}_A}^2 \quad \text{I. 3}$$

$$\hat{T}_e = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 \quad \text{I. 4}$$

Les opérateurs des énergies potentielles électron-noyau, noyau-noyau et électron-électron sont les sommes des interactions coulombiennes entre particules chargées :

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|r_j - r_i|} \quad \text{I. 5}$$

$$\hat{V}_{e\text{-noy}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A Z_B e^2}{|r_i - R_A|} \quad \text{I. 6}$$

$$\hat{V}_{\text{noy-noy}} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A Z_B e^2}{|R_B - R_A|} \quad \text{I. 7}$$

Les indices  $\mathbf{i} = (1\dots N)$  et  $A = (1\dots M)$  sont adoptées de manière à distinguer les grandeurs électroniques et les grandeurs nucléaires. Vu le nombre élevé de degrés de liberté  $(3N+3M)$  et d'interactions mises en jeu dans ce type de problèmes, leur traitement exact s'est révélé une tâche impossible à réaliser [1]. L'une des solutions préconisée est le recours à des approximations appropriées et simplificatrices. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [2].

### I. 1. 3. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ( $T_{\text{noy}} = 0$ ) et l'énergie coulombienne ( $V_{\text{noy-noy}}$ ) due à la répulsion entre noyaux devient une constante (**Figure I. 1**).

A ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à  $N$  électrons +  $M$  noyaux, à la résolution de l'équation pour un système à  $N$  électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur  $V_{\text{ext}} \propto V_{\text{noy-noy}}$ ).

L'Hamiltonien ne contient alors que des contributions de type mono-électronique ( $T_e$  et  $V_{e-e}$ ) et biélectronique ( $V_{e-e}$ ) :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e\text{-noy}} \quad \text{I. 8}$$

Soit :

$$\hat{H} = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A Z_B e^2}{|r_i - R_A|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|r_j - r_i|} \quad \text{I. 9}$$

Il est à noter que les deux représentations  $N$  électrons en interaction +  $M$  noyaux et  $N$  électrons en interaction dans le potentiel extérieur (dû aux noyaux) sont équivalentes d'un point de vue formel.

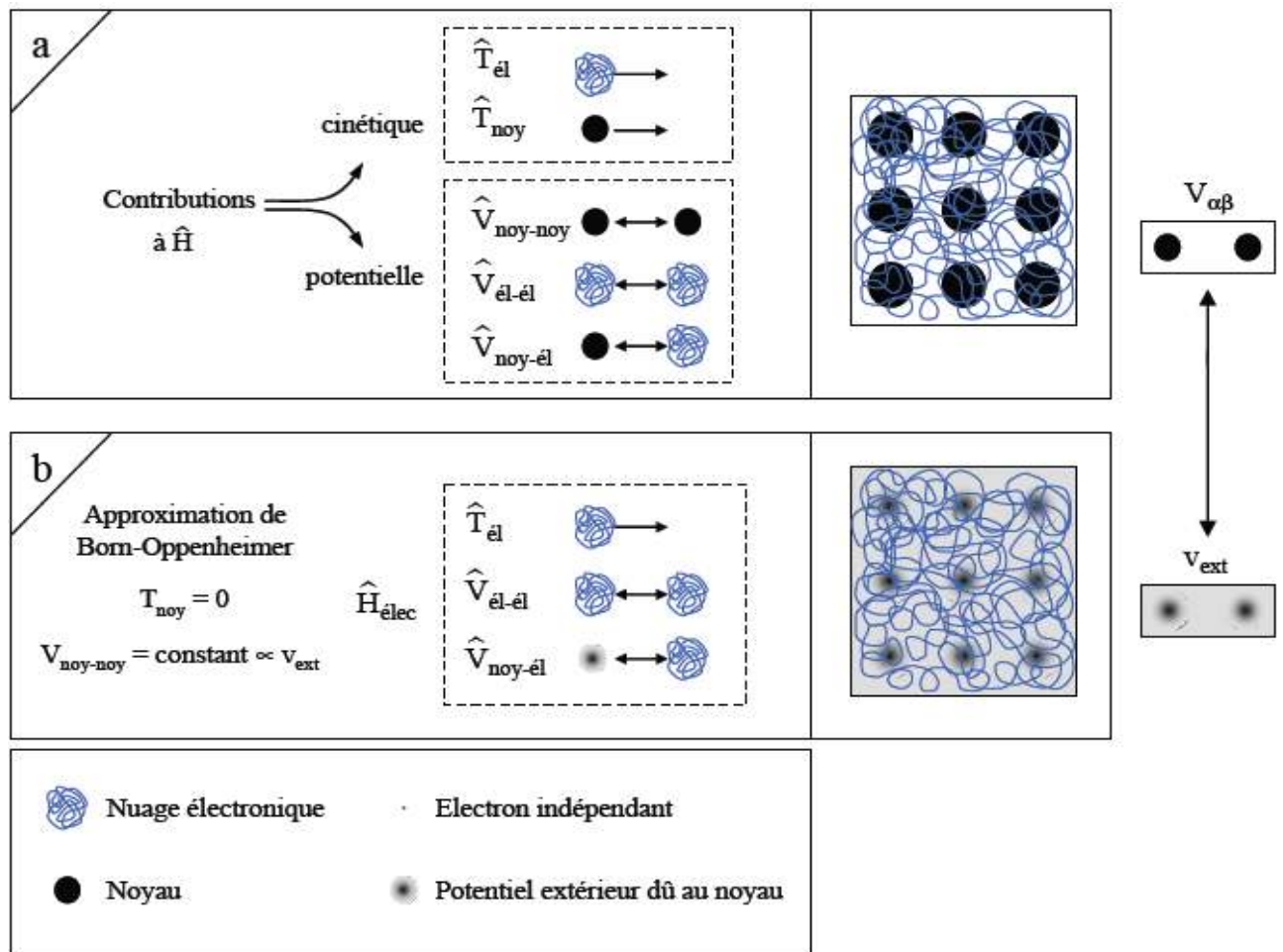


Figure I. 1: Passage d'un problème à (N électrons + M noyaux) à N électrons.

### I. 1. 3. 1. Le problème mono-électronique

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer séparant le mouvement des noyaux de celui des électrons, une description complète d'un système quantique à N électrons requiert le calcul de la fonction d'onde correspondant :  $\Psi(r_1, r_1, \dots, r_N)$  (le spin est omis ici pour raison de simplicité). En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps  $H\Psi = E\Psi$ , mais en pratique le potentiel subi par chaque électron est imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'un système d'équations de Schrödinger comprenant un nombre d'équations différentielles simultanées de l'ordre de  $10^{23}$  (les calculs pouvant s'effectuer sur une mole de matière, le nombre d'Avogadro N étant  $6.02 \cdot 10^{23}$ ).

À ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (I.8) dont les premières sont celles de Hartree [3] et Hartree-Fock [4] basées sur l'hypothèse des électrons libres.

### I. 1. 4. Approximation de Hartree (électrons libres)

L'approximation de Hartree [3] consiste à chercher les fonctions propres de  $H$  sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2) \dots \dots \Psi_N(r_N) \quad \text{I. 10}$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres, où les particules sont considérées comme indépendantes ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin donc, la répulsion inter-électronique de l'Hamiltonien est omise. La fonction d'onde décrite de cette manière ne représente pas une asymétrie sous une permutation de deux électrons, donc les électrons sont considérés comme des fermions et donc, elle ne satisfait pas au principe de Pauli qui exige le changement de signe de  $\Psi$  quand il y a une permutation de deux électrons, et la fonction totale doit être asymétrique, et représenté sous la forme suivante :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = -\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad \text{I. 11}$$

Il est donc impossible de transformer l'équation du problème à N corps en un ensemble d'équations indépendantes en utilisant cette approximation.



L'énergie électronique moyenne  $E_e$  est obtenue par une minimisation de l'Hamiltonien électronique en appliquant le principe vibrationnel :

$$E(\Psi) = \frac{\int \Psi^* \cdot H \cdot \Psi}{\int \Psi^* \cdot \Psi} dt \quad \text{I. 13}$$

La procédure de minimisation de l'énergie est une procédure auto-cohérente avec des contraintes d'orthonormalité pour les orbitales, et la meilleure fonction d'onde est recherchée en basant sur cette procédure. Avec cette idée, Hartree et Fock ont développé de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant bien connue comme les équations de Hartree-Fock, qu'ils peuvent être vue comme les équations de Schrödinger pour un électron qui se déplace dans un potentiel créé par les noyaux et les autres électrons. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).

### I. 1. 6. Les débuts de la DFT

Le concept fondamental de la DFT 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 [5] et Fermi [6]. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé en *leitmotiv* depuis les premières approches de la structure électronique de la matière (*cf.* précédemment) mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham [7]. On notera qu'il est intéressant d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des trois coordonnées spatiales ou, à la limite, de six coordonnées si l'on considère deux populations de spin ( $\uparrow$  et  $\downarrow$ ) pour permettre la description des systèmes magnétiques. En revanche si l'on s'en tient à la description d'un système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons, pour N électrons celle-ci dépendrait de 3N variables pour un système sans spin, et de 6N variables pour un système magnétique, tâche impraticable.

#### I. 1. 6. 1. L'approche de Thomas-Fermi

La théorie de Thomas et Fermi est une véritable théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) en ce sens que toutes les contributions à l'énergie électronique totale (cinétique aussi bien qu'électrostatique) sont exprimées en termes de la densité électronique.

Elle consiste à subdiviser le système inhomogène en volumes élémentaires  $d^3\mathbf{r}$  (soit implicitement  $dv$ ), dans lesquelles les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de

densité constante. Afin de rester dans cette limite, le potentiel effectif  $v_{\text{eff}}$  doit être une fonction de  $\mathbf{r}$  variant lentement à l'échelle de la longueur d'onde de Fermi  $\frac{1}{k_F}$ , c'est-à-dire devant resté dans le domaine des vecteurs d'onde inférieurs à la norme  $k_F$ .

Le potentiel est défini par l'action des noyaux :

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = -\frac{Z_{\text{nuc}}}{|\mathbf{r}|} \quad \text{I.14}$$

Ainsi que par l'action électrostatique des électrons en  $\mathbf{r}_2$  sur ceux en  $\mathbf{r}_1$ . S'agissant ici de deux électrons 1 et 2 :

$$v_{\text{eff}} = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{ee}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad \text{I.15}$$

La complexité de la solution de Thomas-Fermi provient du terme de répulsion inter-électronique, le terme d'énergie potentiel dû à  $v_{\text{ext}}$  étant quant à lui à un centre ou monoélectronique (il faut ici noter le parallèle avec la remarque formulée dans l'approche de Hartree) :

$$E_v = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d^3r \quad \text{I.16}$$

En effet,  $v_{\text{ee}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  donne un terme bi-électronique, difficile à calculer :

$$v_{\text{ee}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3r_2 \quad \text{I.17}$$

Pour ce faire, le remplacement de ce terme par une intégrale de Coulomb traduisant l'interaction de deux densités électroniques a été tentée par Thomas et Fermi. Cette intégrale s'écrit :

$$J_{12}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_2) d^3r_1 d^3r_2 \quad \text{I.18}$$

C'est un pas de plus par rapport au terme direct de *Hartree* (I.17) mais ce ne fut pas une issue satisfaisante pour la solution du problème car  $J_{12}[\rho]$  ignore l'influence réciproque de la position instantanée des électrons et donc les effets d'échange-corrélation.

### I. 1. 6. 2. La méthode $X_\alpha$

Le précédant aux approches modernes basées sur la DFT est sans aucun doute la méthode  $X_\alpha$  de Slater formulée en 1951 [8]. Elle est développée comme une solution approchée aux équations de HF. Dans cette méthode l'énergie d'échange dans l'approche Hartree-Fock est donnée par :

$$E_{x\alpha}[\rho] = -\frac{9}{4} \alpha \left( \frac{3}{4\pi} \right) \int \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d^3r \quad \text{I.19}$$

L'énergie d'échange  $E_{x\alpha}[\rho]$  est donnée ici comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho$  et contient un paramètre ajustable. Ce paramètre  $\alpha$  a été optimisé empiriquement pour chaque atome [9, 10] et sa valeur se situe entre 0.7 et 0.8 pour la plupart des atomes. Pour le gaz d'électrons homogène, sa valeur est exactement  $\frac{2}{3}$  [11].

Avec la méthode  $X_{\alpha}$ , Slater [8] a permis d'exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction proportionnelle à la puissance  $\frac{1}{3}$  de la densité électronique  $\rho(r)$ . Le potentiel (dit de Kohn-Sham-Gaspàr [12]), est donné par :

$$V_x(r) = -\frac{2}{3}6\alpha \left[ \frac{3}{4\pi} \rho(r) \right]^{\frac{1}{3}} \quad \text{I. 20}$$

Deux points essentiels sont soulevés par cette expression. Premièrement la simplicité de ce potentiel par rapport à la méthode de Hartree-Fock, simplicité due au fait qu'il est local. Deuxièmement, il a été démontré [13] qu'il contient une partie de la corrélation, d'où sa supériorité par rapport à la méthode HF. Considérant cette méthode comme une véritable pré-DFT, elle a eu le mérite de donner la possibilité de conduire des calculs sur des systèmes physiques réels (dont des métaux et alliages magnétiques) avec des temps de calculs raisonnables dans le contexte des ordinateurs des années 60 et 70. Les deux méthodes type DFT décrites ci-dessous se basent sur l'hypothèse que l'énergie peut s'exprimer en termes de la densité électronique du système. La preuve de cette assertion ne vient qu'en 1964 avec la première formulation de la DFT avec Hohenberg et Kohn [14].

### I. 1. 7. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

Alors que les méthodes Hartree-Fock conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde ( $\Psi$ ), pour les méthodes DFT l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système ( $\rho$ ). Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable  $\rho$  définie dans l'espace physique  $R^3$ , au lieu de le faire dans l'espace de configuration à  $3N$  variables, dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock). Toutefois cette possibilité de se soustraire au problème à  $N$  corps par l'usage de la densité électronique s'effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité. Avant d'aborder les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il nous paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie, la densité électronique ( $\rho$ ).

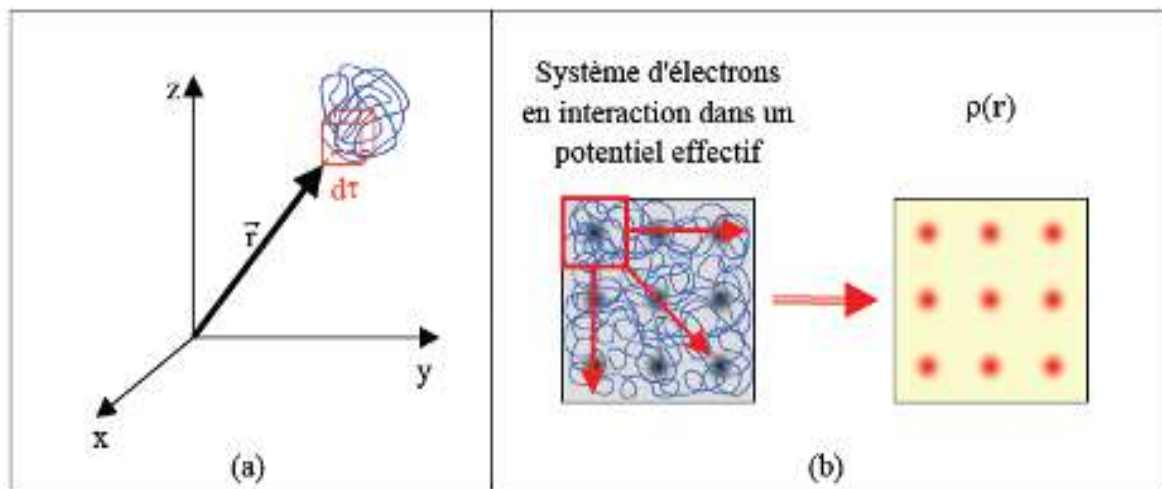
### I. 1. 7. 1. La densité électronique $\rho$

Au cours de l'identification des différentes contributions à l'Hamiltonien, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique ( $\rho$ ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. Dans l'exemple du réseau carré, nous pouvons voir sur (**Figure I. 2**) que l'image de la structure atomique est reproduite au niveau de la densité électronique. En effet, les électrons sont essentiellement localisés au voisinage des noyaux. La densité électronique  $\rho(r)$  est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées ( $x, y, z$ ) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut  $N$  lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(r) \cdot dr = N \end{array} \right. \quad \text{I. 21}$$

En résumé, nous pouvons dire que la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable. De plus, comme nous venons de l'indiquer,  $\rho(r)$  est définie dans l'espace physique à trois dimensions alors que  $\Psi$  est définie dans l'espace de configuration à  $3N$  dimensions.

Finalement, il peut être remarqué que  $\rho(r)$  semble contenir assez d'information pour décrire le système (**Figure I. 2b**), tandis que  $\Psi$  dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires dans la description de la liaison chimique [15]. L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées (Thomas-Fermi,  $X_\alpha$ ). Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous forme de deux théorèmes.



**Figure 1.2:** Définition de la densité électronique (représentation schématique)

### I. 1. 7. 2. Premier théorème de Hohenberg-Kohn

Le premier théorème de Hohenberg et Khon [14] a démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  au lieu de sa fonction d'onde. Elle s'écrit sous la forme :

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{I.22}$$

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'hamiltonien  $\mathbf{H}$  (équation I.8), l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle  $E[\Psi]$ . Pour un système à  $N$  électrons, le potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  fixe complètement l'hamiltonien  $\mathbf{H}$ . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons  $N$  du système ainsi que le potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , alors nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental.

Alors, ce théorème consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  est en effet déterminé, à une constante près, par la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ . Puisque  $\rho$  fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système. L'équation (I.22)



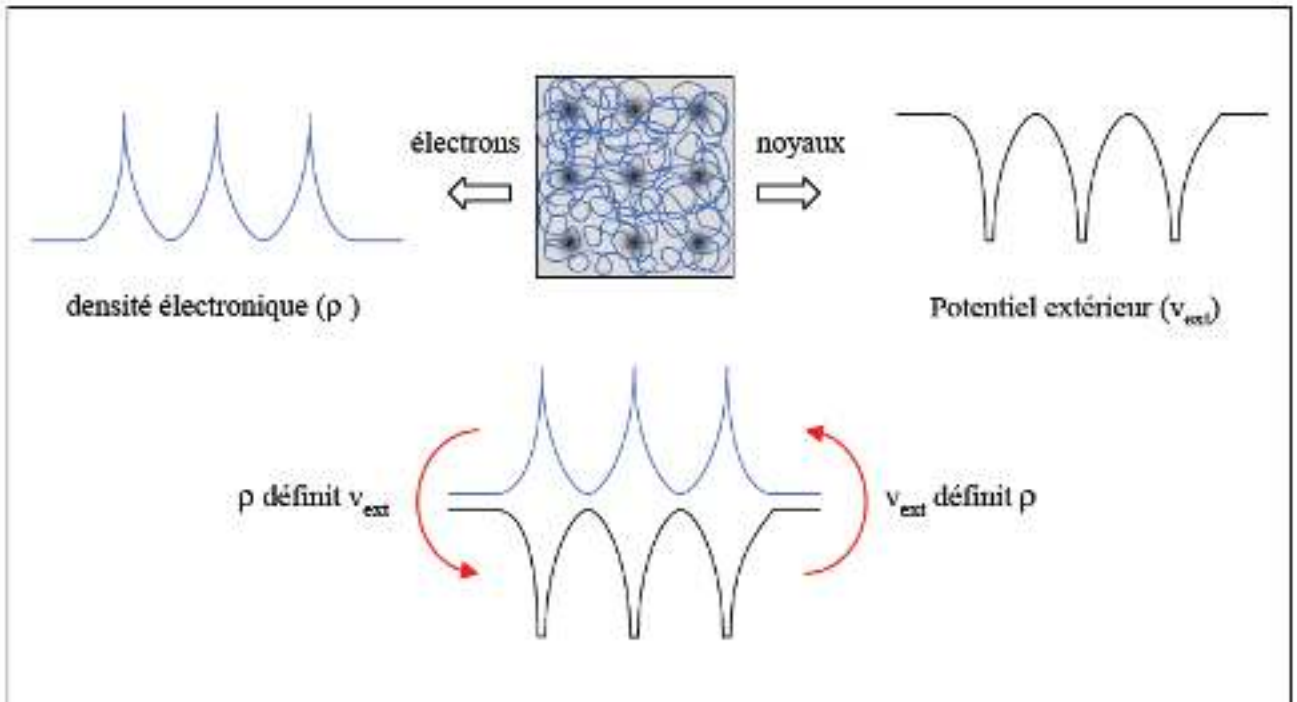


Figure I. 3: Premier théorème de Hohenberg et Kohn.

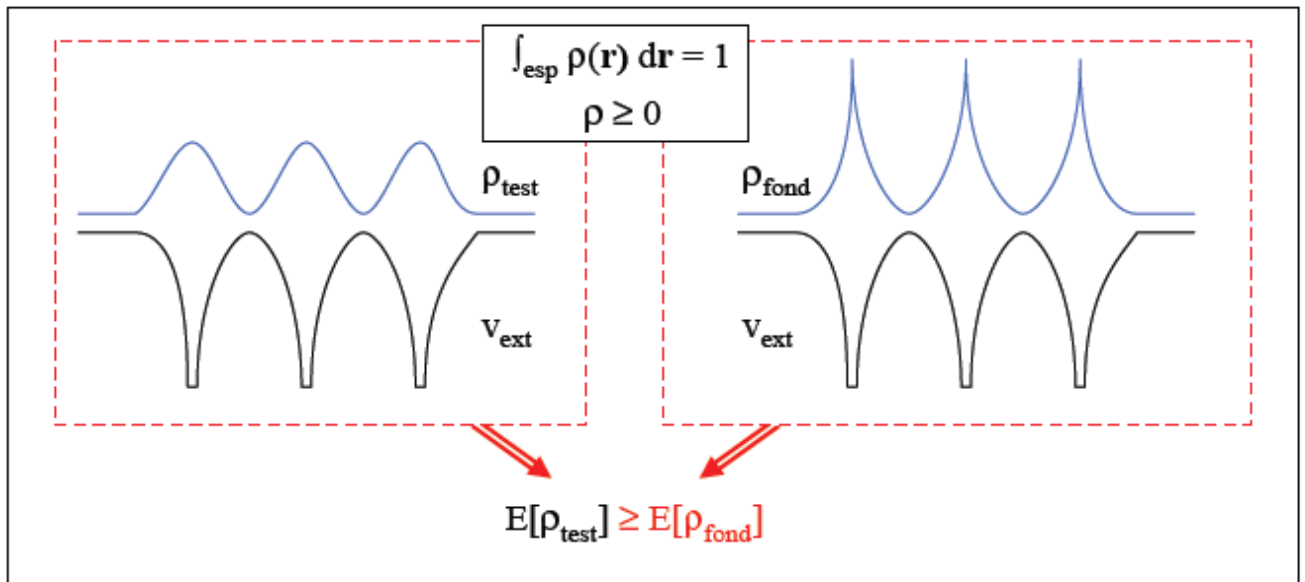


Figure I. 4: Second théorème de Hohenberg et Kohn.

#### I. 1. 7. 4. Traitement de l'échange et de la corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement la partie inconnue dans la fonctionnelle  $E[\rho]$  a été réduite à une fonctionnelle universelle  $F_{HK}[\rho]$  et finalement à une énergie d'échange et corrélation  $E_{XC}[\rho]$ . A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

L'énergie d'échange et corrélation regroupe donc les termes cinétiques électrostatiques non-classiques  $T_e^{dep}$  et  $V_{e-e}^{ncla}$ . Par non-classique, il faut entendre la considération des corrélations entre les mouvements des électrons du fait de leur nature quantique. En effet, les électrons en tant que fermions (spin demi-entier) ont un comportement collectif régi par deux grands principes. D'une part, deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace : principe d'exclusion de Pauli (les électrons de même spin se repoussent). D'autre part, deux électrons de moment de spin opposés peuvent s'apparier et donc occuper la même région de l'espace. Ces interactions inter-électroniques d'ordre purement quantiques, car gouvernées par le spin, doivent être prises en compte dans  $E_{XC}$ . La partie échange rend compte du gain en énergie coulombienne dû au respect du principe de Pauli (exclusion entre deux électrons de même spin), tandis que la corrélation correspond au juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux électrons d'état de spin différents sont séparés [16].

#### I. 1. 7. 5. Trous d'échange et de corrélation

Une manière d'illustrer notre propos est de considérer qu'un électron en interaction avec le reste du système peut être représenté comme accompagné d'un trou d'échange et de corrélation. Ce trou, de par sa forme, a pour particularité d'exclure la présence d'électrons de même spin dans la région définie par l'électron et également de définir la position la plus probable d'un électron de spin différent au voisinage de l'électron [17]. Le trou d'échange et corrélation peut être subdivisé en trou de Fermi, pour l'échange et trou de Coulomb, pour la corrélation. Dans le cas d'une approche locale, la forme du trou sera sphérique dans notre vue de l'esprit.

### I. 1. 7. 6. L'Approximation de la Densité Locale (LDA)

Dans l'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation* LDA), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- Les effets d'échange corrélation sont dominés par la densité située au point  $\vec{r}$ .
- La densité  $\rho(\mathbf{r})$  est une fonction variant lentement vis-à-vis de  $\vec{r}$ .

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] d^3r \quad \text{I.28}$$

Où :

$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$  : représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ , le potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r})$  peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta(\rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})])}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad \text{I.29}$$

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et l'approximation de la densité locale doit être alors étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : *Local Spin Density Approximation*), où l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] d^3r \quad \text{I.30}$$

L'approximation de la densité locale suppose que la fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$  est purement local. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{I.31}$$

Où :

$\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})]$  : est l'énergie d'échange.

$\varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})]$  : est l'énergie de corrélation.

L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en  $\rho^{1/3}$  par la formule de Dirac-Fermi et définie, en unités atomiques comme suit :

$$\varepsilon_x^{\text{LDA}}[\rho(r)] = -0.4581/r_s \quad \text{I. 32}$$

$$\rho = \left(\frac{4\pi r_s^3}{3}\right)^{-1}$$

Le terme de corrélation a été estimé en premier par Wigner par :

$$\varepsilon_x^{\text{LDA}}[\rho(r)] = \frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad \text{I. 3}$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par Ceperly et Alder [18], et a été donnée par Perdew et Zunger [19] par :

$$\begin{cases} \varepsilon_c^{\text{LDA}}[\rho(r)] = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} & r_s > 1 \\ \varepsilon_c^{\text{LDA}}[\rho(r)] = -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.002r_s \ln r_s & r_s < 1 \end{cases} \quad \text{I. 34}$$

Il existe d'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de Kohn et Sham [20], Hedin et Lundqvist [21] et Perdew et Wang [22].

#### I. 1. 7. 7. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

C'est une amélioration de l'approximation de la densité locale dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient  $|\nabla\rho(r)|$ . Ainsi la fonctionnelle  $E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(r)]$  rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de  $E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(r)]$  à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad \text{I. 36}$$

Où :  $\varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA [23, 24] permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de Perdew et al (1991) [25] et Perdew et al (1996) [26] et les versions les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [27] et Perdew [28].

### I. 1. 7. 8. Equations de Kohn-Sham pour une particule

En fonction des représentations qui sont utilisées pour décrire la densité, le potentiel et les orbitales Kohn-Sham, on peut créer une classification des méthodes de description de la structure électronique basée sur la DFT. Ainsi, on effectue de nombreux choix dans le but de minimiser le coût en temps machine et humain, tout en maintenant un niveau de précision élevé sur les résultats obtenus.

On peut ainsi présenter le schéma (**figure I. 5**) comme un arbre des possibilités de traitement DFT, tous issus de la même base. Dans cette mémoire, les calculs ont été principalement effectués selon la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW), il existe d'autres méthodes comme l'onde sphérique augmentée (ASW) ou la méthode d'orbital Muffin Tin linéaire (LMTO), qui ont été également employées pour l'étude de matériaux durs basés sur le carbone. Cependant, ces approches calculatoires sont habituellement fiables quand elles sont appliquées à des matériaux cristallins à haute symétrie et forte compacité. L'utilisation explicite d'une base peut être évitée en construisant les orbitales Kohn-Sham en effectuant une résolution numérique sur des grilles des équations différentielle. Cependant, il est important de noter que presque toutes les approches qui ont été proposées pour les solides (y compris les méthodes pseudo-potentiels et LAPW) se basent sur une méthode d'expansion d'une base d'orbitales Kohn-Sham de la forme :

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{ij} \Phi_j(\mathbf{r}) \quad \text{I. 37}$$

Où :

$\Phi_j(\mathbf{r})$  : sont les fonctions de base.

$C_{ij}$  : sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la (**Figure I. 6**). On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad \text{I. 38}$$

Où :

H: représente la matrice Hamiltonienne.

S: La matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{\text{out}}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités  $\rho_{\text{in}}$  et  $\rho_{\text{out}}$  de la manière suivante :

$$\rho_{\text{in}}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{\text{in}}^i + \alpha\rho_{\text{out}}^i \quad \text{I. 39}$$

Où :  $i$  représente la  $i^{\text{ème}}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

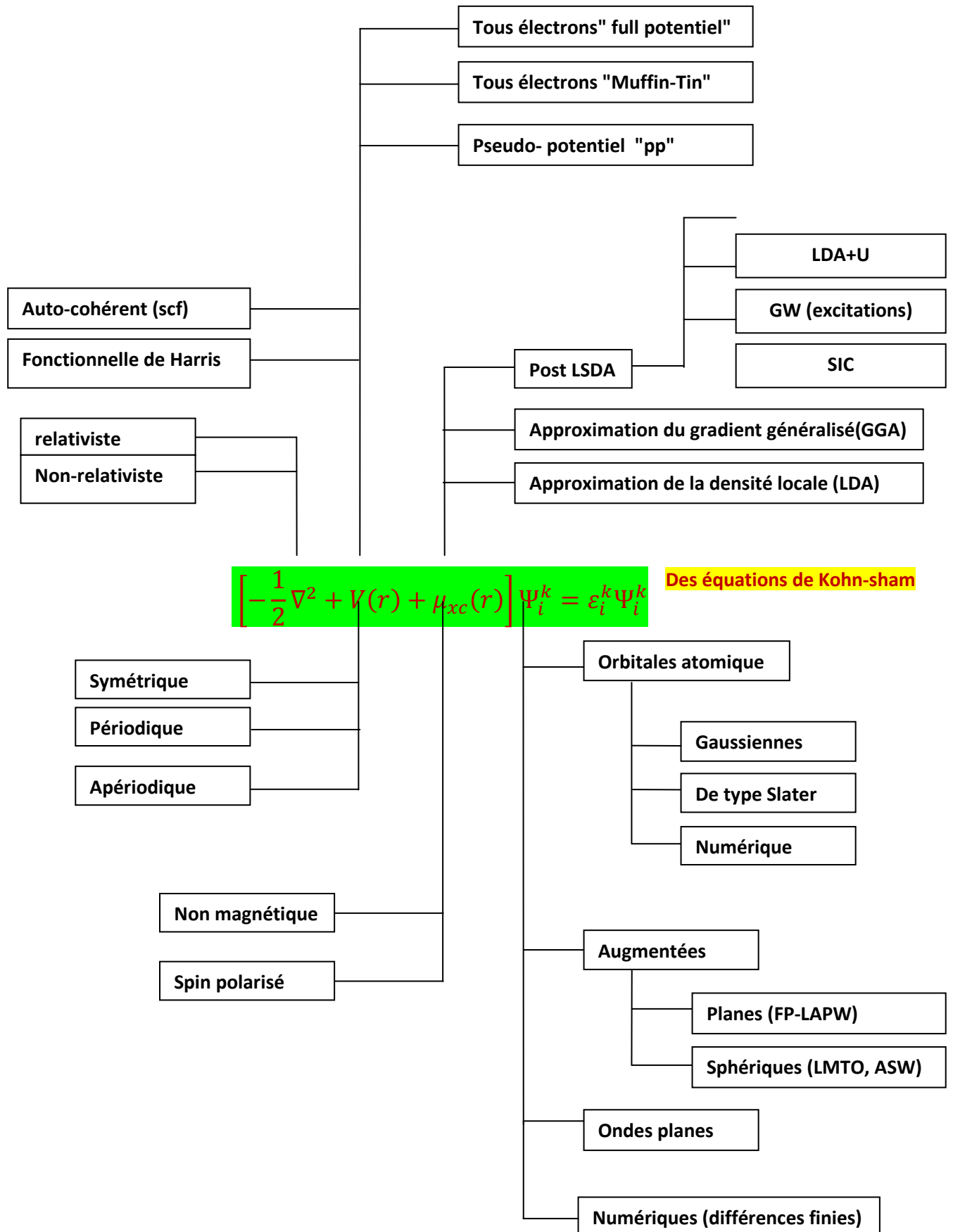
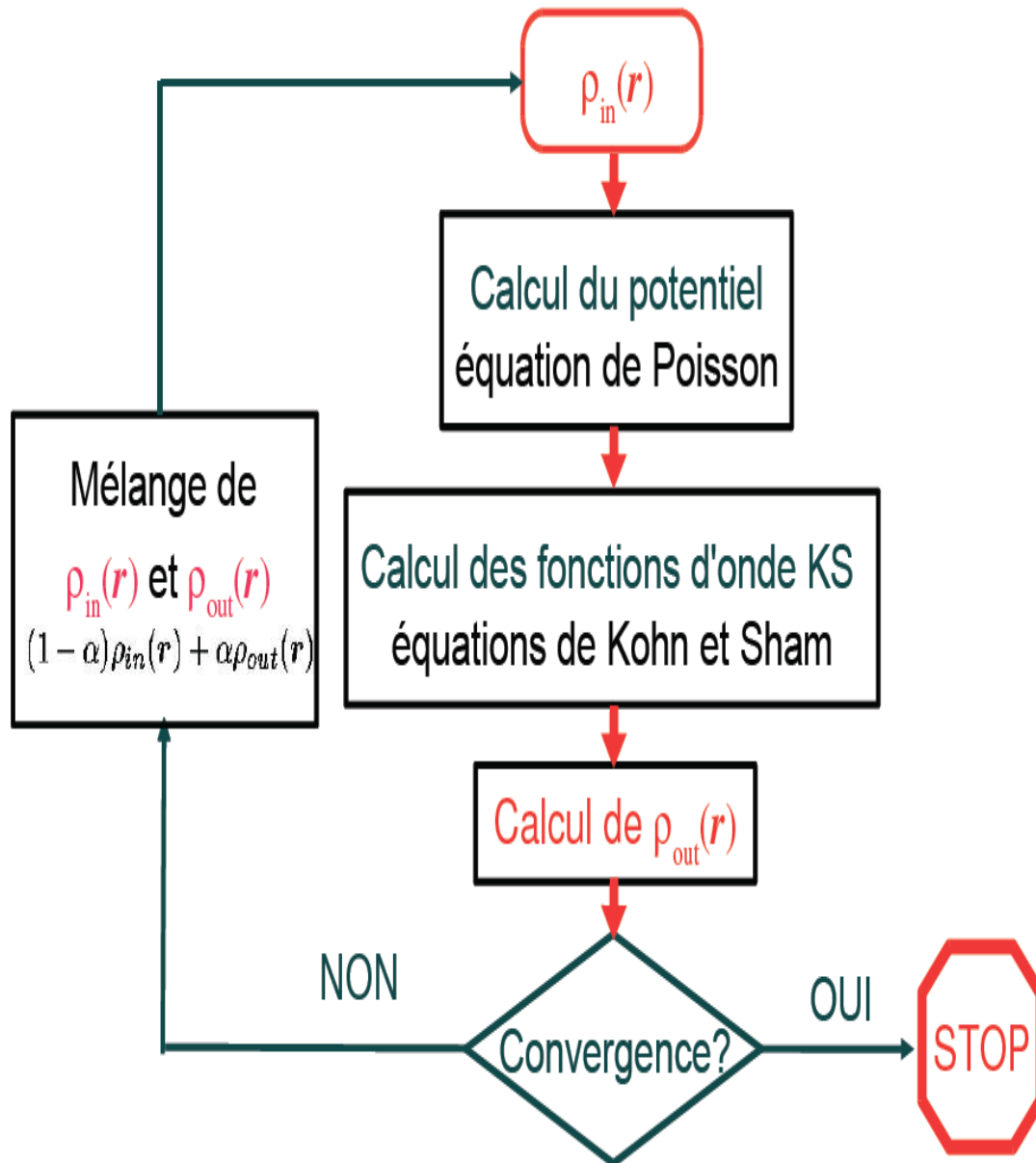


Figure I. 5: Représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT.



**Figure I. 6:** Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

## I. 2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

### I. 2. 1. Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

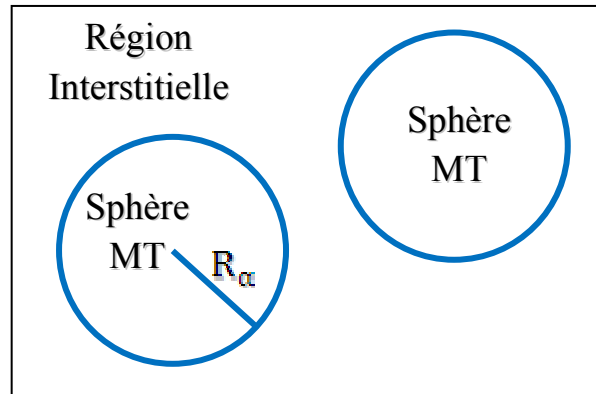
Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [29, 30], utilisables, par exemple, pour les bandes  $d$  des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [30, 31] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère  $s$ - $p$  des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [32] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [33, 34] applicables à une plus grande variété de matériaux.
- Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [35]: Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales Muffin-Tin linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

### I. 2. 2. La méthode APW

Slater expose la méthode des ondes planes augmentées (APW : augmented plane wave) dans son article [32]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme Muffin-Tin (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère muffin-tin de rayon  $R_\alpha$ . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de

l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère muffin-tin et ondes planes dans la région interstitielle (**Figure I. 7**).



**Figure I. 7:** Potentiel Muffin-Tin

Alors la fonction d'onde  $R(r)$  est de la forme :

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{I. 40}$$

Où :

$R_\alpha$  : représente le rayon de la sphère muffin-tin.

$\Omega$  : est le volume de la cellule.

$C_G$  et  $A_{lm}$  : sont les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ .

La fonction  $U_l(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad \text{I. 41}$$

Où :

$V(r)$  : représente le potentiel muffin-tin.

$E_l$  : représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (I.41) sont orthogonales à tout état de cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [35] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad \text{I. 42}$$

Où :

$U_1$  et  $U_2$  : sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ .

Le recouvrement construit en utilisant l'équation (I.42) et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_1$  est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\Psi(r)$  à la surface de la sphère muffin-tin, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_1(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad \text{I.43}$$

L'origine est pris au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_1$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW).

Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_1$ . En conséquence, l'énergie  $E_1$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_1(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (I.43). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_1$ , la valeur de  $U_\alpha(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère muffin-tin, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [36] et par Andersen [35]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\Psi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire

des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### I. 2. 3. La méthode LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linearised Augmented Plane Wave), développée par Andersen [35], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [32-37] (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [38]).

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [39] à été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin-tin (MT), développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r)Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieure de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{i.k.r} & \text{à l'extérieure la sphère} \end{cases} \quad \text{I. 44}$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW (Full-Potential LAPW).

### I. 2. 4. Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW (I.42) et la fonction  $\dot{U}(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad \text{I. 45}$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  assurent, à la surface de la sphère muffin-tin, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K).r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{I. 46}$$

Sachant que les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. À l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O[(E - E_l)^2] \quad \text{I. 47}$$

Où :

$O[(E - E_l)^2]$  : représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère muffin-tin. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère muffin-tin ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW.

Takeda et Kubler [40] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N - 1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour  $N = 2$  et  $E_{l_1}$  proche de  $E_{l_2}$ , tandis que pour  $N \gg 2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [41] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

### I. 2. 5. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_1$ )

Les fonctions  $U_1$  et  $\dot{U}_1$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère muffin-tin. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$ , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_1$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_1$ .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_1$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_1$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a la même  $l$ .

### I. 2. 6. Construction des fonctions radiales

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères muffin-tin à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère muffin-tin. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales  $U_1(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_1(r)$ .
- Les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cut-off du moment angulaire  $l_{\max}$  et pour la représentation du cut-off  $G_{\max}$  des ondes planes dans la sphère de muffin-tin pour un rayon  $R_\alpha$ . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cut-off, tels que  $R_\alpha \times G_{\max} = l_{\max}$ , ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour  $R_\alpha \times G_{\max}$  compris entre 7 et 9.

#### I. 2. 6. 1. Les Fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales  $U_1(r)$  sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation  $E_1$ .

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right] rU_1(r) = 0 \quad \text{I. 48}$$

Où :

$V(r)$  : est la composante sphérique du potentiel dans la sphère muffin-tin pour  $l = 0$ . La condition aux limites  $rU_1(0) = 0$  ayant été appliquée.

La dérivée par rapport à l'énergie  $E_1$  est :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right] r\dot{U}_1(r) = rU_1(r) \quad \mathbf{I.49}$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère muffin-tin:

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_1^2(r) dr = 1 \quad \mathbf{I.50}$$

$U_1$  est une solution homogène de l'équation inhomogène (I.46) de la forme :

$$h_1 \dot{U}_1 - E \dot{U}_1 = U_1 \quad \mathbf{I.51}$$

En utilisant la condition de normalisation (I.47), il apparaît immédiatement que la fonction  $U_1$  et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_1(r) \dot{U}_1(r) dr = 0 \quad \mathbf{I.52}$$

La fonction  $\dot{U}_1$  est normalisée :

$$N_1 = \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_1(r) dr \quad \mathbf{I.53}$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_\alpha^2 [U_1'(R_\alpha) \dot{U}_1(R_\alpha) - U_1(R_\alpha) \dot{U}_1'(R_\alpha)] = 1 \quad \mathbf{I.54}$$

$$\text{Avec : } \begin{cases} U_1'(E, r) = \frac{\partial U_1(E, r)}{\partial r} \\ \dot{U}_1(E, r) = \frac{\partial U_1(E, r)}{\partial E} \end{cases}$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions  $U_1(r)$  et  $\dot{U}_1(r)$ . Avec cette normalisation on peut développer  $U_1$  sous la forme :

$$U_1(E + \delta) = U_1(E) + \delta \dot{U}_1(E) + \dots \quad \mathbf{I.55}$$

Avec ce choix, la norme de  $\dot{U}_1(r)$ , soit  $\|\dot{U}_1\|$ , indique l'ordre de grandeur de l'énergie  $E_1$ . En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson [35] quand :

$$\|\dot{U}_1\| |E_1 - E| \leq 1 \quad \text{I.56}$$

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie  $E_1$  appartenant à chaque état.
- Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique).
- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme du dérivé de  $U_1(r)$ .

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées dans la suite. La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, à notre connaissance, que par Goedecker [42].

### I. 2. 6. 2. Les fonctions radiales relativistes

Les corrections relatives sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FP-LAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère muffin-tin et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cut-off dans l'espace des  $k$  points [43].

La modification relativiste consiste à remplacer (I.49) et (I.50) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koellin et Harmon [43] (voir aussi Rosicky [44], Wood et Boring [45], Takeda [46], Macdonald [47]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

L'hamiltonien de Dirac est donné par :

$$H_D = C\alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad \text{I.57}$$

Avec les deux matrices  $\alpha$  et  $\beta$  :

$$\begin{cases} \alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix} \\ \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \end{cases} \quad \text{I.58}$$

Si  $\Psi$  sont les vecteurs propres de  $\mathbf{HD}$ , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions  $\Phi$  et  $\chi$  :

$$\Psi = \begin{bmatrix} \Phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad \text{I.59}$$

Où :

$\Phi$ : est appelé la grande composante de la fonction d'onde.

$\chi$ : est appelé la petite composante de la fonction d'onde.

L'équation de Schrödinger conduit à :

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V) \quad \text{I.60}$$

$$c(\sigma p)\Phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad \text{I.61}$$

À partir de ces deux équations, il vient

$$\frac{1}{2m}(\sigma p) \left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} (\sigma p)\Phi + V\Phi = \varepsilon\Phi \quad \text{I.62}$$

En utilisant l'approximation :

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad \text{I.63}$$

$$\text{Avec : } \begin{cases} pV = Vp - i\hbar\nabla V \\ (\sigma\nabla V)(\sigma p) = (\sigma\nabla p) + i\sigma[\nabla, p] \end{cases}$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par  $\Phi$ :

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)\frac{p^2}{2m} - V\right]\Phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla\nabla\nabla\Phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\sigma[\nabla V, p]\Phi) = \varepsilon\Phi \quad \text{I.64}$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation (I.24) devient :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\vec{L}\cdot\vec{S})\right]\Phi = \varepsilon\Phi \quad \text{I.65}$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, le troisième et le quatrième proviennent respectivement de la correction de masse et de Darwin. Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. À cause de ce dernier terme,  $\Psi$  n'est plus une fonction propre du moment de spin.

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère MT devient :

$$\Psi_{k\mu} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{k\mu} \\ -if_k \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad \text{I.66}$$

Et on a les fonctions  $f_k$  et  $g_k$  vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left(\frac{k-1}{r}\right)f_k \quad \text{I.67}$$

$$\frac{dg_k}{dr} \equiv g'_k = -\left(\frac{k-1}{r}\right)g_k + 2Mc f_k \quad \text{I.68}$$

Avec :

$$M \equiv m + \frac{1}{2c^2}(E - V) \quad \text{I.69}$$

Où :

$k$  : est le numéro quantique relativiste donné par  $l$  et  $j$ ,

$\chi_{k\mu}$  : est l'opérateur de spin,

$M$  : est la masse.

$c$  : est la vitesse de la lumière.

Le traitement des deux équations couplées (I.67) et (I.68) donne :

$$\left(\frac{-1}{2M}\right) \left[ g''_k + \frac{2}{r} g'_k - \frac{l(l+1)}{r^2} g_k \right] - \frac{V g'_k}{4M^4 c^2} + V g_k - \frac{k+1}{4M^4 c^2} V g'_k = E g_k \quad \text{I.70}$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de  $k$  ( $k = l$  ou  $k = (l + 1)$ ) est négligeable dans un premier temps et sera pris en compte par la suite. Ainsi, Koelling et Harmon [43] (voir aussi Rosicky [44], Wood et Boring [45], Takeda [46], Macdonald [47]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations avec un potentiel sphérique et une nouvelle fonction :

$$\Phi_k \equiv \frac{1}{2Mc} g'_k \quad \text{I.71}$$

Cette équation qui donne, compte tenu de l'équation (I.68)

$$f_k = \Phi_k + \frac{1}{2Mc r} (k + 1) g_k \quad \text{I.72}$$

A partir de l'équation (I.70), en négligeant le dernier terme et en remplaçant  $g'_k$  par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\Phi'_1 = -\frac{2}{r} \Phi_1 + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mc r^2} + \frac{1}{c}(V - E) \right] g_1 \quad \text{I.73}$$

Dans laquelle on a remplacé l'indice k par l. Les équations (I.71) et (I.72) forment un système d'équations couplées. On peut le résoudre de la même façon l'équation radiale standard de Dirac.

L'équation (I.66) devient :

$$\Psi_{k\mu} \cong \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l \chi_{k\mu} \\ -i \left( -\Phi_1 + \frac{(k+1)}{2Mcr} g_l \right) \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad \text{I.74}$$

D'où l'équation (I.74), écrite avec les nombres quantiques  $lm$  devient:

$$\Psi_{lms} \cong \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left( -g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma.L \right) Y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad \text{I.75}$$

Où :

$\sigma_r$  : est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (I.72) et (I.73) Louks [48] définit les fonctions suivantes :

$$\begin{cases} P_1 = rg_l \\ Q_1 = rc\Phi_1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} P'_1 = 2MQ_1 + \frac{1}{r} P_1 \\ Q'_1 = -\frac{1}{r} Q_1 + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] P_1 \end{cases} \quad \text{I.76}$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que pour l'équation de Schrödinger non relativiste à l'aide de la condition aux limites suivante :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[l(l+1)+1-(\frac{Zc}{c})^2]^{1/2} - 1}{\frac{2Z}{c}} \quad \text{I.77}$$

Le terme de spin-orbite  $\left( \frac{V'}{4M^2c^2} \right) (k+1)p$  est alors ajouté à l'équation (I.76). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit :

$$\begin{cases} \dot{P}'_1 = 2(\dot{M}Q_1 + M\dot{Q}_1) + \frac{1}{r} \dot{P}_1 \\ \dot{Q}'_1 = -\frac{1}{r} \dot{Q}_1 + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_1) \right] \dot{P}_1 - \left[ \frac{l(l+1)M}{2M^2r^2} + 1 \right] P_1 \end{cases} \quad \text{I.78}$$

On détermine les composantes  $g_l$  et  $f_l$  à partir des solutions de  $P_1$  et  $Q_1$ . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et de l'élément de

matrice. Ainsi, la quantité  $U^2$  est remplacée dans première équation (I.76) par  $g_l^2 + f_l^2$ . Cependant, à la surface de la sphère, la composante  $f_l$  disparaît et il ne reste plus que la composante  $g_l$  et sa dérivée.

Dans le cas où les effets de spin-orbite sont pris en compte, l'équation séculaire de l'hamiltonien s'écrit à l'aide des fonctions de base initiales sous la forme :

$$\langle lms|H|l'm's'\rangle = \varepsilon_{lms}\langle lms|l'm's'\rangle + \delta_{l'l'} \int d^3r \frac{g_l^2}{(2Mc)^2} \left(\frac{1}{r} V'\right) (\chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma.L Y_{l'm'} \chi_{s'}) \quad \text{I.79}$$

Où, la matrice de recouvrement est :

$$\langle lms|l'm's'\rangle = \delta_{l'l'} (4\pi\delta_{mm'}\delta_{ss'}N_l - S_l \int d^2r \chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma.L Y_{l'm'} \chi_{s'}) \quad \text{I.80}$$

$$\text{Avec : } \begin{cases} N_l = \int dr r^2 \left\{ g_l^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[ g_l'^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} g_l^2 \right] \right\} \\ S_l \equiv \int dr r^2 \left( \frac{1}{2Mc} \right)^2 \left( 2g_l g_l' + \frac{1}{r^2} g_l^2 \right) \end{cases} \quad \text{I.81}$$

$$\text{I.82}$$

En résumé, le deuxième terme dans les équations (I.79) et (I.81) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à symétrie sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait dû utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin-haut et spin-bas).

### I. 2. 6. 3. Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$

Les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de muffin-tin.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle :

$$\Phi(k_n) = \Omega^{-1/2} \exp ik_n.r \quad \text{I.83}$$

$$\text{Avec : } \mathbf{k}_n \equiv \mathbf{k} + \mathbf{k}_n$$

Cette équation peut être écrite sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères muffin-tin.

$$\Phi(k_n) = \sum [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad \text{I.84}$$

Où :

$\Omega$  : est le volume de la cellule.

$k$  : est le vecteur d'onde.

$k_n$  : est un vecteur du réseau réciproque.

À l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie  $E_l$  est constante, la méthode FP-LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre  $E_l$  suivant la valeur du moment angulaire.

La condition aux limites à la surface de la sphère de muffin-tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\Phi(k_n, R_\alpha) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum_{lm} i^l j_l(k_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(k_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad \text{I.85}$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_{lm}(k_n) \\ a_1(k_n) = \frac{\dot{U}_1 \left(\frac{d}{dr}\right) j_1(k_n R_\alpha) - \left(\frac{d\dot{U}_1}{dr}\right) j_1(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[ \left(\frac{dU_1}{dr}\right) \dot{U}_1 - U_1 \left(\frac{d\dot{U}_1}{dr}\right) \right]} \\ B_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_{lm}(k_n) \\ b_1(k_n) = \frac{(dU_1/dr) j_1(k_n R_\alpha) - U_1 (d/dr) j_1(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[ \left(\frac{dU_1}{dr}\right) \dot{U}_1 - U_1 \left(\frac{d\dot{U}_1}{dr}\right) \right]} \end{array} \right. \quad \text{I.86}$$

Si en tien compte tenu de l'équation (I.54), notre équation (I.86) devient :

$$\left\{ \begin{array}{l} A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_1(k_n) \\ a_1(k_n) = [\dot{U}_1 j_1'(n) - U_1' j_1(n)] \\ B_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_1(k_n) \\ b_1(k_n) = [U_1' j_1(n) - \dot{U}_1 j_1'(n)] \end{array} \right. \quad \text{I.87}$$

Où :  $j_1(k_n R_\alpha)$  est remplacé par  $j_1(n)$ .

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW.

## I. 2. 7. Détermination des potentiels

### I. 2. 7. 1. La résolution de l'équation de poisson

Le potentiel utilisé dans les équations de KS comprend le terme d'échange et de corrélation, et le terme coulombien  $V_C(r)$ . Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree  $V_H(r)$  et du potentiel nucléaire.

$V_C(r)$  est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire) :

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi\rho(r) \quad \text{I. 88}$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque. La méthode de résolution dite de la « pseudo-charge » due à Hamann [49] et Weinert [50] est basée sur deux observations :

- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.
- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi-pôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

Dans la région interstitielle, la densité de charge est développée en série de Fourier :

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad \text{I. 89}$$

Et les ondes planes  $e^{iG \cdot r}$  sont calculées à partir de la fonction de Bessel  $j_1$  :

$$\int_0^R r^{1+2} j_1(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{1+3} j_1(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{1,0} & G = 0 \end{cases} \quad \text{I. 90}$$

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_{lm} i^l (|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad \text{I. 91}$$

Où :

$r$ : est la coordonnée radiale.

$r_\alpha$ : la position de la sphère  $\alpha$

$R_\alpha$ : le rayon.

$$V_C(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad \text{I. 92}$$

Le potentiel interstitiel VPW a été trouvé directement par intégration de (I.91)

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r) \quad \text{I. 93}$$

Soit :

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad \text{I. 94}$$

Donc :

$$V_v^{PW}(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{PW}(r) \quad \text{I. 95}$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green :

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[ \frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left[ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right] \quad \text{I. 96}$$

Où, les  $\rho_v(r)$  sont les parties radiales de la densité de charge.

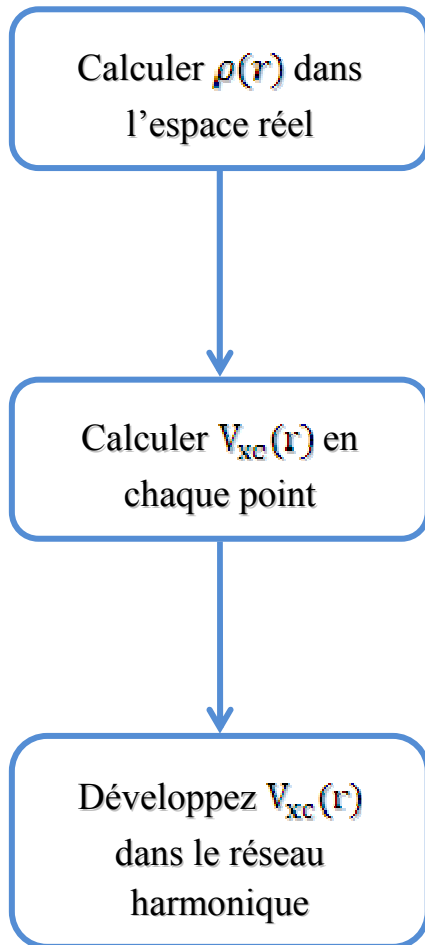
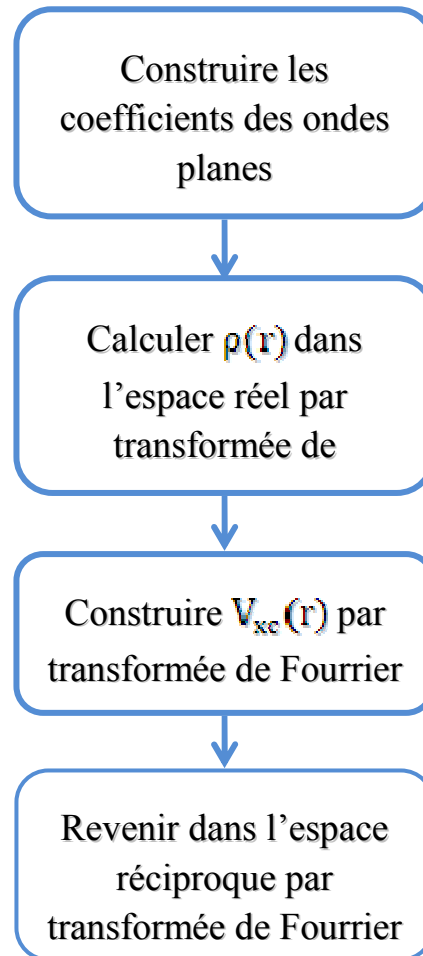
### I. 2. 7. 2. Potentiel d'échange et de corrélation

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la (**Figure I. 8**). La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [51, 52].

Mattheiss [53] a utilisé la formule de Wigner [54] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[ 0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})^2} \right] \quad \text{I. 97}$$

A l'intérieur des sphères, la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de  $\rho$  et un potentiel à symétrie sphérique.

*A l'intérieure des sphères**Dans les régions interstitielles*

**Figure I. 8:** Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

### I. 2. 7. 3. Les équations variationnelles

La méthode variationnelle [55] utilise la solution la plus générale des orbitales de KS :

$$\Psi = \sum_G C_G \Phi_G(k_G) \quad \text{I. 98}$$

Ces fonctions de base satisfont à la fois les conditions aux limites des cellules et les conditions de liaison à la surface des sphères de muffin-tin.

$$H_{GG'} = ES_{GG'} \quad \text{I. 99}$$

L'équation (I.106) revient à résoudre un simple déterminant séculaire dont les éléments de matrice  $S_{GG'}$  et  $H_{GG'}$  (recouvrement et hamiltonien) sont :

$$\begin{cases} S_{GG'} = \langle \Phi_G | \Phi_{G'} \rangle \\ H_{GG'} = \langle \Phi_G | H | \Phi_{G'} \rangle \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G)\cdot r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') & \text{I. 100} \\ H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G+k)\cdot r} [T + V_{PW}] e^{i(G'+k)\cdot r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] & \text{I. 101} \end{cases}$$

Dans l'expression de  $S_{GG'}$  les régions interstitielles sont prises en compte par le premier terme et la région à l'intérieur des sphères par le second de symétrie sphérique.

Dans l'expression de  $H_{GG'}$ , le premier terme représente les régions interstitielles où  $T$  est l'opérateur énergie cinétique et  $\Theta(r)$  une fonction échelon dont la transformée de Fourier est égale à zéro à l'intérieur des sphères et à un dans les zones interstitielles. Le second est la somme de l'hamiltonien  $H$  et d'un potentiel non sphérique  $VNS$ .

Les fonctions de base dans la méthode FP-LAPW se transforment comme des ondes planes. Il est donc facile d'exploiter la symétrie d'inversion en choisissant l'origine de la maille primitive confondue avec le centre d'inversion. Avec ce choix,  $H$  et  $S$  deviennent des matrices symétriques réelles.

### I. 2. 7. 4. Traitement des effets de spin-orbite

Le terme de spin-orbite (négligé dans l'approximation relativiste) est important pour le calcul de la structure de bande et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou les substances magnétiques.

Les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère peuvent être calculés, à priori, comme suit :

$$\begin{aligned} \langle \Phi_G^\sigma | H^{so} | \varphi_{G'}^{\sigma'} \rangle = \\ \sum_{lm'l'm'} \left[ A_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G) \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle B_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \right. \\ \left. + A_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle B_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{so} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \right] \end{aligned} \quad \text{I. 102}$$

Soit :

$$\langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi\delta_{ll'}(\chi_\sigma^+ Y_{lm}^* \sigma.L Y_{l'm'} \chi_{\alpha'}) \int dr P_l P_{l'} \left( \frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad \text{I. 103}$$

Où :

Pl: est la partie la plus importante de la fonction radiale  $U_l$

V : est la partie sphérique du potentiel.

### I. 3. Amélioration de la méthode FP-LAPW

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [35]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies  $E_l$  au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible, et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : Par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [56, 57] et les éléments des métaux de transition [38-58, 59]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

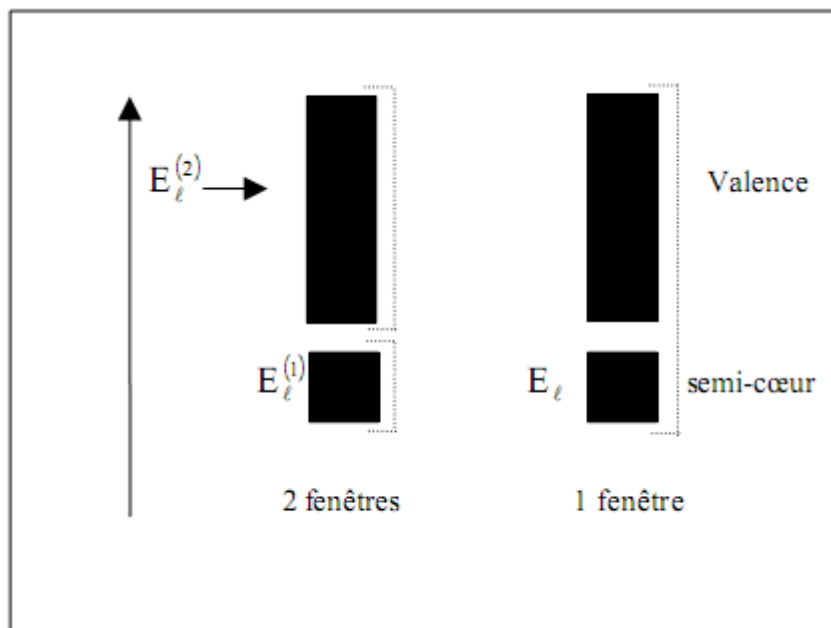
- L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales.

### I. 3. 1. Les Fenêtres d'énergie multiple

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie  $E_i$  [53-57]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la (Figure I. 9).

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de  $E_i$  est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions  $U_1$  et  $\dot{U}_1$  sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.



**Figure I. 9:** Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.

### I. 3. 2. Le développement en orbitales locales

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [40], Smrcka [60], Petru [61] et Schanghnessy [62]. Récemment Singh [63] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r,E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r,E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r,E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad \text{I. 104}$$

Où, les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  précédemment définis. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

### I. 3. 3. Densité de charge de valence

La fonction d'onde d'un électron de valence dans un cristal n'est pas une entité observable, mais elle permet d'obtenir la valeur de grandeurs physiques observables. La fonction d'onde obtenue à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger est utilisée pour calculer la densité de charge électronique d'un matériau. Le carré de son module représente la probabilité de trouver l'électron dans un volume donné.

$$\sum_{nk} |\Psi_{n,k}(r)|^2 d\Omega \quad \text{I. 105}$$

Ce concept de probabilité de présence de l'électron a été envisagé pour la première fois dans l'étude de la molécule d'hydrogène : On a constaté que la distribution de charge des électrons dépend en grande partie de l'état considéré. De ce fait, l'orbitale liante dans les molécules présente toujours une densité de charge électronique maximale au centre de la liaison entre les deux atomes. Par contre, l'orbitale anti-liante se caractérise par un maximum de la densité de charge entre les noyaux.

La densité de charge totale est obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées:

$$\rho(r) = 2e \sum_{n,k} |\Psi_{n,k}(r)|^2 \quad \text{I. 106}$$

Où:

$\Psi_{n,k}$ : est la fonction d'onde de l'électron de valence.

$n$  : est l'indice de la bande et  $k$  le vecteur d'onde.

La densité de charge est calculée dans des différentes directions et plans cristallographiques.

La densité de charge de valence calculée par la méthode LAPW présente deux composantes [63] :

1. La densité de charge interstitielle, développée en ondes planes, donnée par:

$$\rho(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{GG'} \Phi_{G',kj}^* \Phi_{G,k,j} e^{i(G-G') \cdot r} \quad \text{I. 107}$$

Où:

$r$ : est le vecteur limité aux régions interstitielles.

$\Phi_{G, k, j}$ : étant les coefficients du vecteur propre de la  $j^{\text{ème}}$  bande.

$W(k, j)$ : représentant le poids associé au point  $k$ .

2. Une densité de charge située dans la sphère, donnée par:

$$\begin{aligned} \rho(r) = \sum_v \rho_v(r) K_v(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{Glm} \sum_{G'l'm'} [ & b_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) U_{l'}(r) \\ & + a_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') U_l(r) \dot{U}_{l'}(r) \\ & + b_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) \dot{U}_{l'}(r) ] Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r) \end{aligned} \quad \text{I. 108}$$

$$\text{Avec : } \begin{cases} A_{lm} = \sum C_G a_{lm}(G) \\ B_{lm} = \sum C_G b_{lm}(G) \end{cases}$$

La sommation sur  $k$  doit être faite dans toute la zone de Brillouin.

La densité de charge dans les sphères est déterminée dans les mailles radiales à l'aide des coefficients harmoniques du réseau. Les densités de charge à l'intérieur des sphères sont construites à partir des vecteurs propres des bandes de la première zone de Brillouin.

## I. 4. Le code Wien2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [64]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [65], les minéraux [66], les surfaces des métaux de transition [67], les oxydes non ferromagnétiques [68], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [69].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [70], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [71]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la (Figure I. 10). Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes:

### I. 4. 1. L'initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

NN: Un sous-programme permettant de vérifier les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART: Permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY: il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEN: il génère le nombre de points  $k$  dans la zone de Brillouin.

DSART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

### I. 4. 2. Calcul auto-cohérent (self-consistent)

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous-programmes utilisés sont :

LAPW0: génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

LAPW1: Permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2: Calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE: Calcule les états et les densités de cœur.

MIXER: Effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

### **I. 4. 3. Détermination des propriétés**

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

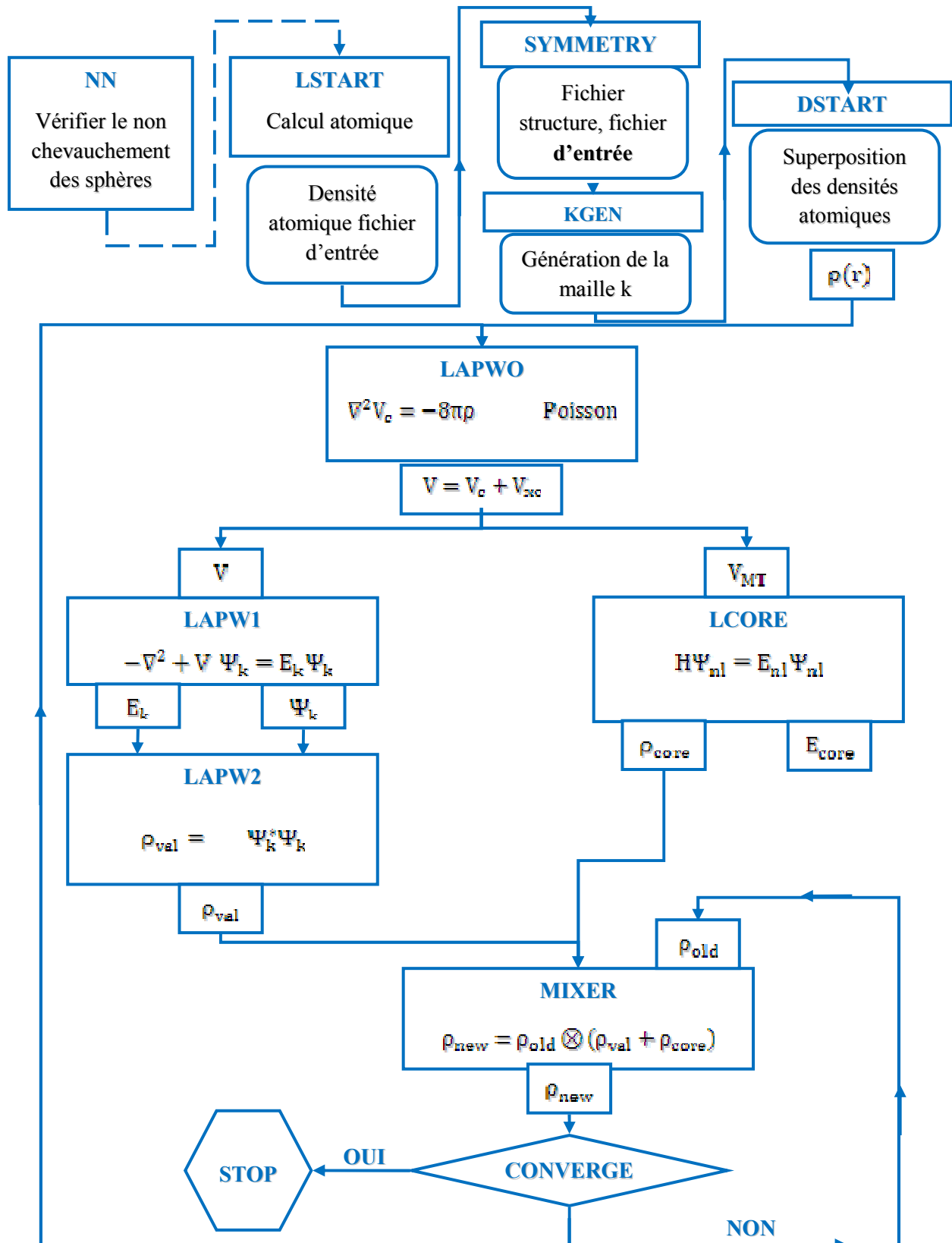


Figure I. 10: L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K).

## Bibliographie

- [1] X. Blase, DFT – Les fondements, Ecole SEMAT, (2000).
- [2] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **84**, 457 (1927).
- [3] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc*, **24**, 89 (1928).
- [4] V. Fock, *Z. Phys*, **61**, 126 (1930); 795. 62, (1930).
- [5] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc*, **23**, 542 (1927).
- [6] E. Fermi, *Z. Phys*, **48**, 73 (1928).
- [7] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev*, **140**, 1133 (1965).
- [8] J. C. Slater, *Phys. Rev*, **81**, 385 (1951).
- [9] K. Schwarz, *Phys. Rev. B*, **5**, 2466-2468 (1972).
- [10] J. M. Seminario and P. Politzer, *Theoretical and computational chemistry*, **2**, Université de la Nouvelle-Orléans (1995).
- [11] W. Kohn and P. Vashista, *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, eds. S. Lundqvist and N. H. March, (Plenum, **New York**, NY), 79-147 (1983).
- [12] R. Gaspár, *Acta. Phys. Hung*, **3**, 263-85 (1954).
- [13] V. A. Gubanov, A. I. Liechtenstein and A. V. Postnikov, *Magnetism and electronic structure of Crystals*, Springer-Verlag (1992).
- [14] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **136**, 864 (1964).
- [15] W. Koch, M. C. Holtzhausen, "A Chemist's Guide to Density Functional Theory», Wiley-VCH, Weinheim, (2000).
- [16] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys*, **64**, 4 (1992).
- [17] M-L. Doublet, *Les méthodes corrélées de la chimie quantique Hartree-Fock. DFT*, Galerne, (1999).
- [18] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett. B* **23**, 5048 (1980).
- [19] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [20] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev*, **140**, 1133 (1965).
- [21] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [22] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [23] K. Burke, J. P. Perdew and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys*, **109**, 3760 (1998).
- [24] J. P. Perdew, K. Burke and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **54**, 16533 (1996).
- [25] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **43**, 6671 (1992).

- [26] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [27] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [28] J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', *Academie Verlag, Berlin*, 11 (1991).
- [29] F. Bloch, *Z. Phys.* **52**, 555 (1928).
- [30] J. C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [31] C. Herring, *Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940).
- [32] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [33] J. Koringa, *Physica*, **13**, 392 (1947).
- [34] F. S. Ham and B. Segall, *Phys. Rev.* **124**, 1786 (1961).
- [35] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [36] D. D. Koelling and G. O. Arberman, *J. Phys. F* **5**, 2041 (1975).
- [37] J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry*, **1**, 35 (1964).
- [38] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **43**, 1441 (1991).
- [39] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **24**, 864 (1981).
- [40] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* **5**, 661 (1979).
- [41] D. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- [42] S. Goedecker, *Phys. Rev. B* **47**, 9881 (1993).
- [43] D. D. Koelling and B. N. Harmon, *J. Phys. C* **10**, 3107 (1977).
- [44] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, *J. Phys. B* **9**, 2971 (1976).
- [45] J. H. Wood and A. M. Boring, *Phys. Rev. B* **18**, 2701 (1978).
- [46] T. Takeda, *J. Phys. F* **9**, 815 (1979).
- [47] A. H. Macdonald, W. E. Pickett and D. D. Koelling, *J. Phys. C* **13**, 2675 (1980).
- [48] T. L. Louks « *The Augmented-Plane-Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [49] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 662 (1979).
- [50] M. Weinert, *J. Math. Phys.* **22**, 2433 (1981).
- [51] R. C. Singleton, *IEEE Trans. Audio Electroacoust.* **AU-17**, 93 (1969).
- [52] A. D. McLaren, *Math. Comp.* **17**, 361 (1963).
- [53] L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **33**, 823 (1986).
- [54] E. Wigner, *Phys. Rev.* **46**, 1002 (1934).
- [55] W. Kohn, *Phys. Rev.* **74**, 1763 (1948).
- [56] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **44**, 7451 (1991).
- [57] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* **42**, 8858 (1990).
- [58] P. Blaha, D. J. Singh, P. I. Sorantin and K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **46**, 1321 (1992).
- [59] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **46**, 5849 (1992).

- [60] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B **34**, 694 (1984).
- [61] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B **35**, 62 (1985).
- [62] D. J. Shaughnessy, G. R. Evans and M. I. Drby, J. Phys. F **14**, 1671 (1987).
- [63] D. J. Singh, «Planewaves, pseudopotentials and the LAPW methode », Kluwer Academic, Washington (1994).
- [64] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University, Vienna, (1993).
- [65] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, Phys. Rev. B **42**, 2051 (1990).
- [66] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist, **81**, 545 (1996).
- [67] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett, **74**, 1387 (1995).
- [68] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett, **81**, 1038 (1998).
- [69] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett, **75**, 3545 (1995).
- [70] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [71] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, K. Schwarz, Techn.University at Wien, Austria, ISBN 3 - 9501031-1-2 (2001).

# **Chapitre II**

## **Résultats & discussions**

## II. Résultats & discussions

### II. 1. Détail de calcul

Dans cette thèse de doctorat, nos calculs de l'énergie totale sont effectués en utilisant la méthode  $L/APW+lo$  implémentée dans le code de simulation *ab-initio* Wien2k [1]. Les effets d'échange et de corrélation sont décrits par la DFT avec l'approximation du gradient généralisé GGA [2]. La forte répulsion coulombienne entre les électrons localisée des éléments terres rares (*RE*)  $4f$  est décrite par le formalisme d'Hubbard via l'approximation  $GGA+U$  [3].

Dans cette méthode, les fonctions de base sont développées en des combinaisons de fonctions d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques (sphères muffin-tin) et en séries de Fourier dans la région interstitielle.

Nos calculs sont basées sur un choix judicieux des différents paramètres d'entrés tels que les rayons muffin-tin, les points spéciaux, l'énergie cutt-off.....), pour atteindre un certain degré de convergence. Ces paramètres sont illustrés dans le **Tableau 1**.

**Tableau 1.** Les différents paramètres d'entrés utilisés dans nos calculs.

		cubique $Pm\bar{3}m$	Orth- $Amm2$	Orth- $Cmcm$
RMT	<i>RE</i> : Gd,Tb,...,Lu	2.85	2.5	2.5
	Sn	2.96	2.5	2.5
$R_{mt} * K_{max}$	$RESn_3$	7	9	9
K-points	$RESn_3$	220=18*18*18	120=9*9*14	120=9*9*14
Configuration électronique	<i>RE</i> : cœur /valence	<i>RE</i> cœur /valence	[Kr] $4d^{10} / 5s^2 5p^6 6s^2 5d^1 4f^n$ $0 \leq n \leq 14$	
		Y cœur /valence	[Ar] $3d^{10} / 4s^2 4p^6 5s^2 4d^1$	
		Sc cœur /valence	[Ne] $/3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$	
	Sn: cœur /valence	Sn cœur /valence	[Kr] $/ 5s^2 5p^2 4d^{10}$	

Les structures choisies dans cette étude sont optimisées par le code Wien2k pour comparer leurs énergies et volumes d'équilibre et établir par la suite les tendances de stabilité.

### II. 2. Stabilité structurale

$RESn_3$  ( $RE=La \rightarrow Eu$ ) se cristallisent dans la structure  $AuCu_3$ , du groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  dans les conditions normal [4-9], tandis que la structure la plus stable des composés lourdes allant du gadolinium jusqu'au lithium, reste indéterminée et cause un débat scientifique entre la structure cubique ( $Pm\bar{3}m$ ) et celles de orthorhombique ( $Amm2$ ,  $Cmcm$ ) [10-13].

Skolozdra et *al.* [11] ont proposé une cellule unitaire orthorhombique pour le composé  $GdSn_{3-x}$  qui pourrait être considéré comme une structure candidate pour ces systèmes. Ensuite, Koretskaya et *al.* [12] ont confirmé cette phase orthorhombique défectueuse pour les composés  $RESn_3$  ( $RE=Tb, Dy$  et  $Ho$ ).

Les résultats de A. Palenzona et P. Manfrinetti [13] ont permis l'étude de plusieurs diagrammes de phases des composés  $RESn_3$  ( $RE = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Y$ ), dont la plupart n'étaient pas encore connus. Le principal problème rencontré était la difficulté d'atteindre l'équilibre, de sorte qu'après plusieurs expériences avec des conditions bien spécifiques, les phases ont été stabilisées puis identifiées. Toutes ces phases peuvent être décrites comme des membres de la famille  $RESn_3$ . Parmi ces structures, nous avons constaté, en plus de la phase cubique, la présence de la structure orthorhombique de type  $GdSn_3$  [11-13] avec un groupe d'espace  $Amm2$  ou bien  $Cmcm$  pour ces composés lourds qui peuvent se présenter comme des structures prometteuses pour d'éventuelles applications.

La détermination des propriétés structurales est le premier pas important précédant l'obtention par calcul des propriétés physiques d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique. Aujourd'hui, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façons assez précise à travers certaines approximations telle que l'approximation du gradient généralisé (GGA) [2].

Un calcul self-consistent de l'énergie totale est effectué pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau pris au voisinage de la valeur expérimentale et cela en utilisant le code Wien2k [1]. Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [14] donnée par :

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

Avec:

$E_0$  et  $V_0$  étant l'énergie et le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.

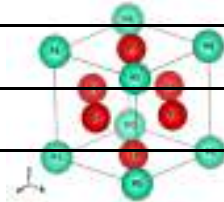
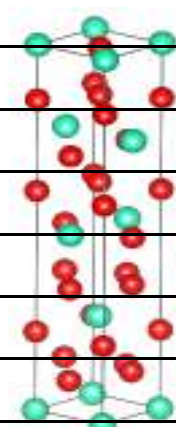
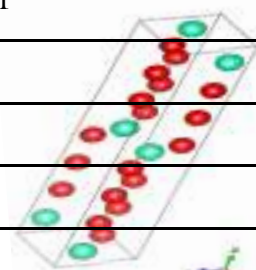
$B$  et  $B'$  sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression. La constante du réseau  $a$  correspondante à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe  $E_{\text{totale}}$ .

Le module de compressibilité  $B$  est déterminé par :

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

Tout au long de ce travail de doctorat, nous allons établir une comparaison détaillée entre la structure électronique de trois phases, une structure cubique (Pm-3m) et deux autres orthorhombiques (Amm2, Cmcm) afin de prédire de nouveaux composés supraconducteurs.

**Tableau 2** englobe les positions cristallographiques des différentes structures des composés  $RESn_3$ .

Structure Cubique Pm-3m							
Eléments	symbole de Wyckoff		Position(x, y, z)				
$RE$	1a		0	0	0		
Sn	2b		1/2	1/2	1/2		
Structure Orthorhombique : Amm2							
Eléments	symbole de Wyckoff		Position(x, y, z)				
$RE_1$	2b		1/2	0	z		
$RE_2$	2a		0	0	z		
Sn <sub>1</sub>	2b		1/2	1/2	z + 1/2		
Sn <sub>2</sub>	2b		1/2	1/2	z + 1/2		
Sn <sub>3</sub>	2b		1/2	1/2	z + 1/2		
Sn <sub>4</sub>	2a		0	0	z		
Sn <sub>5</sub>	2a		0	1/2	z + 1/2		
Sn <sub>6</sub>	2a		0	1/2	z + 1/2		
Structure Orthorhombique : Cmcm							
Eléments	symbole de Wyckoff		Position(x, y, z)				
$RE_1$	4c		0	y	1/4		
Sn <sub>1</sub>	4c		0	y	1/4		
Sn <sub>2</sub>	4c		0	y	1/4		
Sn <sub>3</sub>	4c		0	y	1/4		

Les paramètres structuraux des trois phases étudiées pour les composés  $RESn_3$  sont illustrés dans les **Tableaux 3-5**.

**Tableau 3:** Les paramètres de maille (Å), les paramètres internes et les modules de compressibilité (GPa) des composés lourds  $RESn_3$  calculés par la GGA+ $U$  ( $U=4$ ) dans la structure orth-Am $m2$  et comparés avec d'autres résultats expérimentaux.

$RESn_3$	Structure orthorhombique Am $m2$										Expérience [11-13]			
	Notre étude				$z_{RE1}$	$z_{RE2}$	$z_{Sn1}$	$z_{Sn2}$	$z_{Sn3}$	$z_{Sn5}$	$z_{Sn6}$	$a$	$b$	$c$
YSn $_3$	4.35	4.48	22.08	56.85	0.5079	0.2358	0.1241	0.7586	0.8933	0.3844	0.6241	4.345	4.391	21.937
GdSn $_3$	4.35	4.46	22.37	56.11	0.5065	0.2355	0.1229	0.7568	0.8911	0.3847	0.6231	4.359	4.406	22.058
TbSn $_3$	4.40	4.45	22.20	59.02	0.5069	0.2336	0.1217	0.7593	0.8943	0.3823	0.6239	4.350	4.390	21.913
DySn $_3$	4.41	4.44	22.05	58.94	0.5062	0.2338	0.1221	0.7575	0.8927	0.3818	0.6230	4.340	4.382	21.821
HoSn $_3$	4.41	4.45	22.14	51.50	0.5063	0.2349	0.1230	0.7565	0.8920	0.3832	0.6229	4.335	4.373	21.757
ErSn $_3$	4.45	4.48	22.27	54.98	0.4913	0.2391	0.1215	0.7444	0.8789	0.3845	0.6291	4.336	4.367	21.685
TmSn $_3$	4.51	4.55	22.56	44.03	0.5021	0.2361	0.1205	0.7480	0.8848	0.3842	0.6201	4.331	4.361	21.625
YbSn $_3$	4.56	4.59	22.74	45.22	0.5054	0.2409	0.1229	0.7448	0.8845	0.3877	0.6225	/	/	/
LuSn $_3$	4.38	4.41	21.80	59.02	0.5040	0.2327	0.1212	0.7546	0.8915	0.3803	0.6210	/	/	/

**Tableau 4:** Les paramètres de maille (Å), les paramètres internes et les modules de compressibilité (GPa) des composés lourds  $RESn_3$  calculés par la GGA+ $U$  ( $U=4$ ) dans la structure orth-Cm $m$  et comparés avec d'autres résultats expérimentaux.

$RESn_3$	Structure orthorhombique Cm $m$							Expérience [11-13]			
	$a$	$b$	$c$	$B$	$y_{RE1}$	$y_{Sn1}$	$y_{Sn2}$	$y_{Sn3}$	$a$	$b$	$C$
YSn $_3$	4.49	4.54	22.94	55.88	0.0710	0.2034	0.3298	0.4575	4.345	4.391	21.937
GdSn $_3$	4.50	4.55	22.53	52.17	0.0722	0.2048	0.3309	0.4582	4.359	4.406	22.058
TbSn $_3$	4.50	4.53	22.69	51.01	0.0714	0.2042	0.3311	0.4584	4.350	4.390	21.913
DySn $_3$	4.53	4.56	22.62	64.00	0.0700	0.2027	0.3295	0.4573	4.340	4.382	21.821
HoSn $_3$	4.50	4.53	22.58	52.78	0.0699	0.2024	0.3294	0.4572	4.335	4.373	21.757
ErSn $_3$	4.54	4.57	22.71	44.02	0.0689	0.2016	0.3288	0.4570	4.336	4.367	21.685
TmSn $_3$	4.55	4.59	22.76	42.16	0.0691	0.2025	0.3298	0.4575	4.331	4.361	21.625
YbSn $_3$	4.54	4.58	22.66	44.74	0.0679	0.2014	0.3296	0.4576	/	/	/
LuSn $_3$	4.49	4.53	22.37	52.71	0.0647	0.1972	0.3253	0.4546	/	/	/

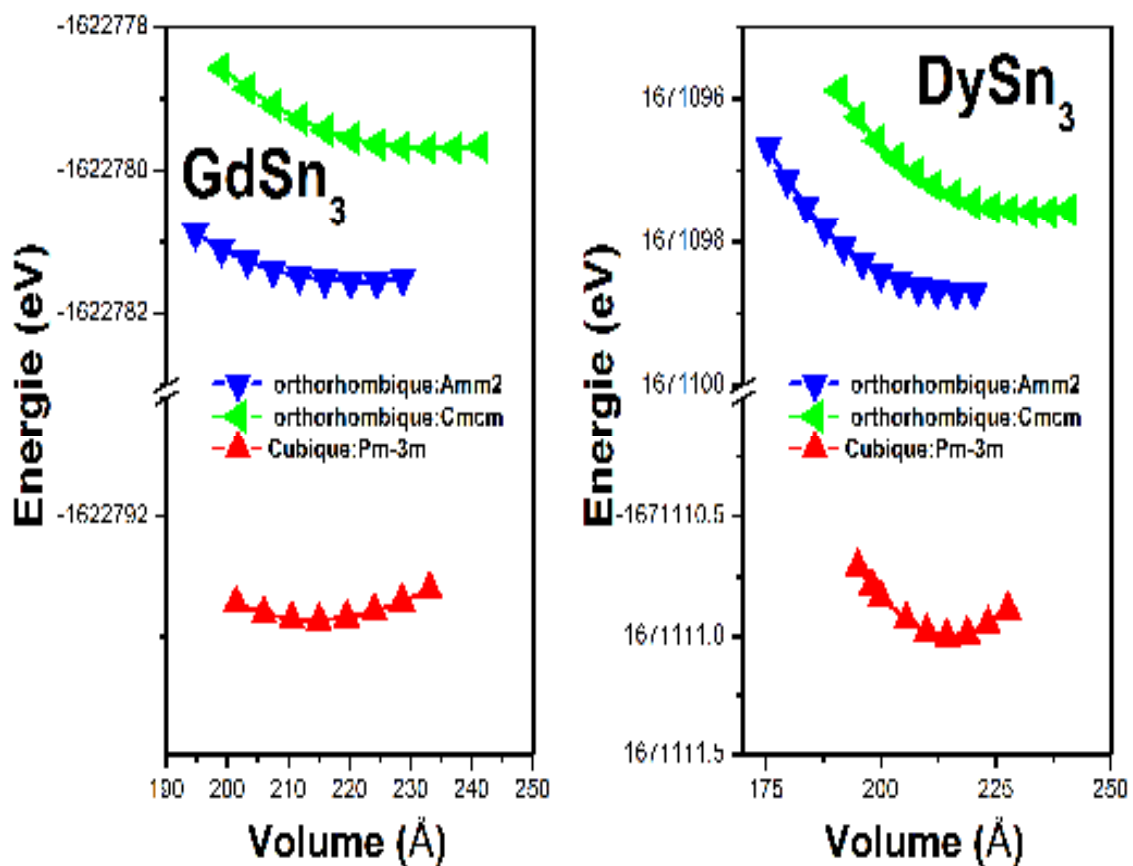
**Tableau 5:** Les paramètres de maille (Å), les paramètres internes et les modules de compressibilité (GPa) des composés lourds  $RESn_3$  calculés par la GGA+ $U$  ( $U=4$ ) dans la structure cubique- Pm-3 $m$  et comparés avec d'autres résultats expérimentaux.

$RESn_3$	Structure cubique Pm-3 $m$		Expérience [8,9]
	Notre étude	$B$	
$a$			$a$
YSn $_3$	4.73	58.04	4.66
GdSn $_3$	4.74	56.98	4.67
TbSn $_3$	4.72	56.49	4.66
DySn $_3$	4.75	51.59	4.65
HoSn $_3$	4.76	47.56	4.63
ErSn $_3$	4.75	48.64	4.64
TmSn $_3$	4.73	50.04	/
YbSn $_3$	4.75	46.45	4.68
LuSn $_3$	4.70	/	/

Des études expérimentales et théoriques ont été réalisées sur les matériaux  $RESn_3$  dans la phase cubique  $AuCu_3$ , alors que très peu d'expériences ont été effectuées dans la structure orthorhombique de type  $GdSn_3$  tels que les travaux de A. Palenzona et P. Manfrinetti [13], et ceux de R.V. Skolozra [11].

Nos résultats obtenus pour les deux structures  $GdSn_3$  et  $AuCu_3$  sont comparés aux valeurs expérimentales. Les calculs GGA+ $U$  montrent que le volume des phases étudiées est surestimé par rapport à celui de l'expérience [9- 13]. L'introduction du potentiel Hubbard effectif  $U_{eff}$  influe sur les paramètres structuraux des deux phases, et par conséquent corrige la déficience de la GGA ( $U_{eff} = 0$  eV) et reproduisant parfaitement les paramètres expérimentaux à la valeur de  $U_{eff} = 4$  eV.

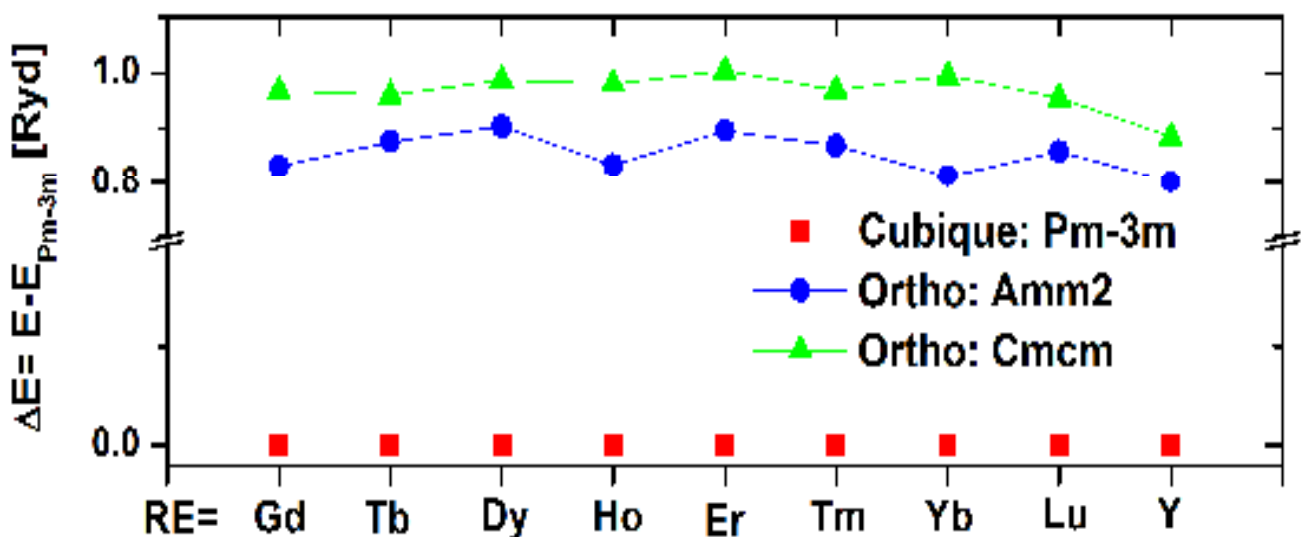
Le volume et l'énergie  $V_0, E_0$  sont donnés par le minimum de la courbe  $E_{tot}(V)$  et le module de compressibilité  $B$  est déterminé par la courbure à  $V_0$ . La **Figure 1** représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés  $GdSn_3, DySn_3$  dans les trois phases. La variation de l'énergie en fonction de volume permet de déterminer les propriétés à l'équilibre des structures considérées.



**Figure 1:** la variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu par l'utilisation de la GGA+ $U$  pour les trois structures.

Le tracé des courbes de l'énergie d'équilibre en fonction des éléments terres rares lourds pour les composés  $RESn_3$  dans les trois phases Pm-3m, Amm2 et Cmcmm, en utilisant le formalisme GGA+U, est illustré dans la **Figure 2**. Les calculs GGA+U montrent une stabilité énergétique favorable à la phase cubique (Pm-3m) pour tous les composés (voir **Figure 2**). Ces résultats sont en bon accord avec les travaux expérimentaux et théoriques de la plus part des composés étudiés. Nous signalons que la structure de l'état fondamental de certains composés à base des fermions lourds, est encore déterminée et reste toujours sous débat scientifique.

On remarque que les trois structures considérées ont presque les mêmes valeurs des modules de compressibilité. A partir de la petitesse de ces valeurs, nous pouvons déduire que ces composés sont loin d'être des matériaux durs.



**Figure 2:** La variation de l'énergie d'équilibre en fonction de l'élément de terre rare lourd dans les composés  $RESn_3$ . La phase Cubique (Pm-3m) est prise comme référence.

## II. 3. Les propriétés électroniques des composés $RESn_3$

### II. 3.1 Structures de bandes et Les surfaces de Fermi

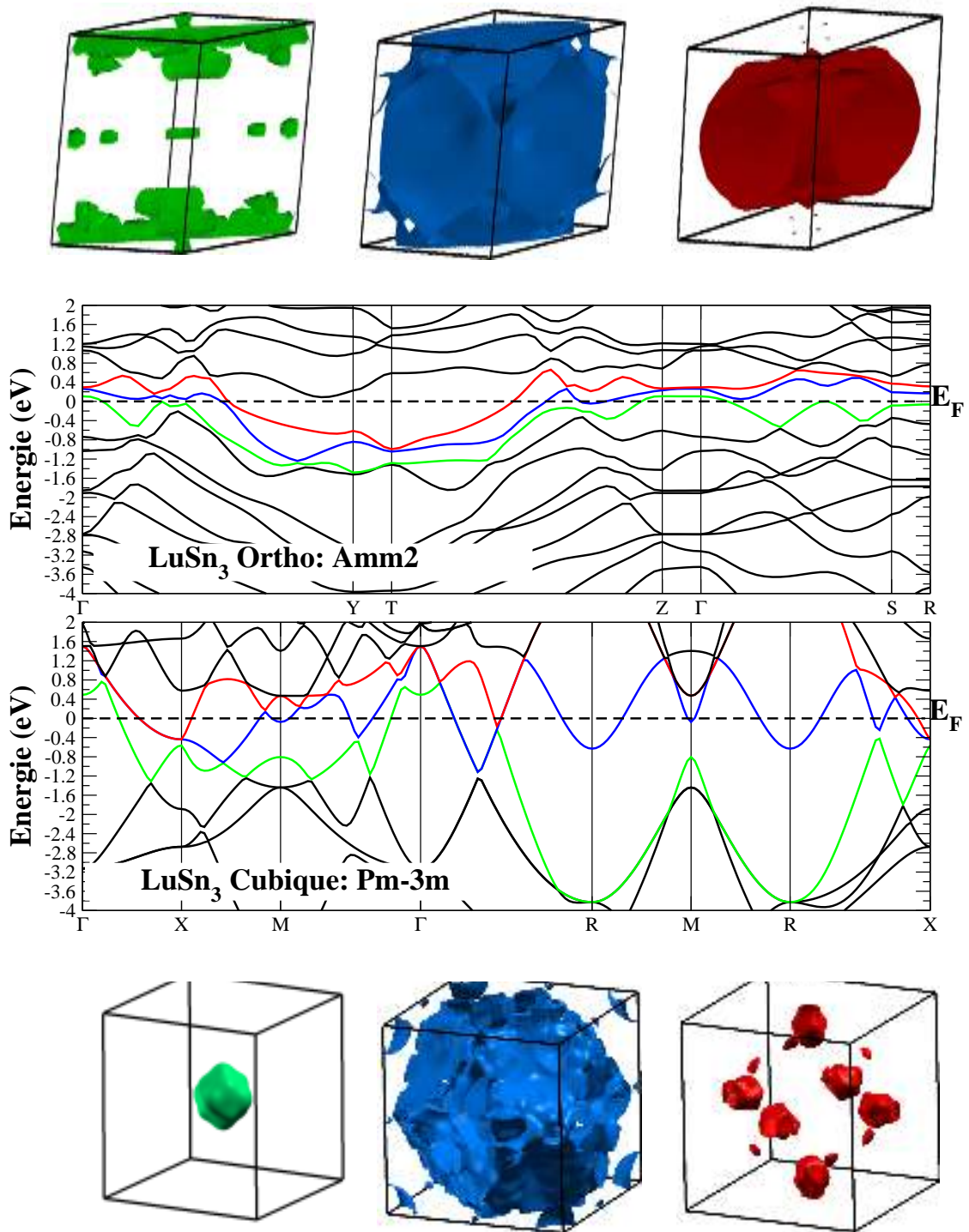
Nous avons effectué des calculs de la structure électronique en utilisant les constantes de réseaux optimisées. Nous avons étudié la structure de bandes et la surface de Fermi des composés  $YSn_3$ ,  $YbSn_3$ ,  $LuSn_3$  dans les deux phases cubique (Pm-3m) et orthorhombique (Amm2) par l'approche GGA+ $U$  avec  $U=4$ .

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Donc, la détermination de la structure électronique de ces matériaux apparaît d'une grande importance, et il peut également fournir des informations utiles conduisant à une meilleure compréhension de la nature de ces composés.

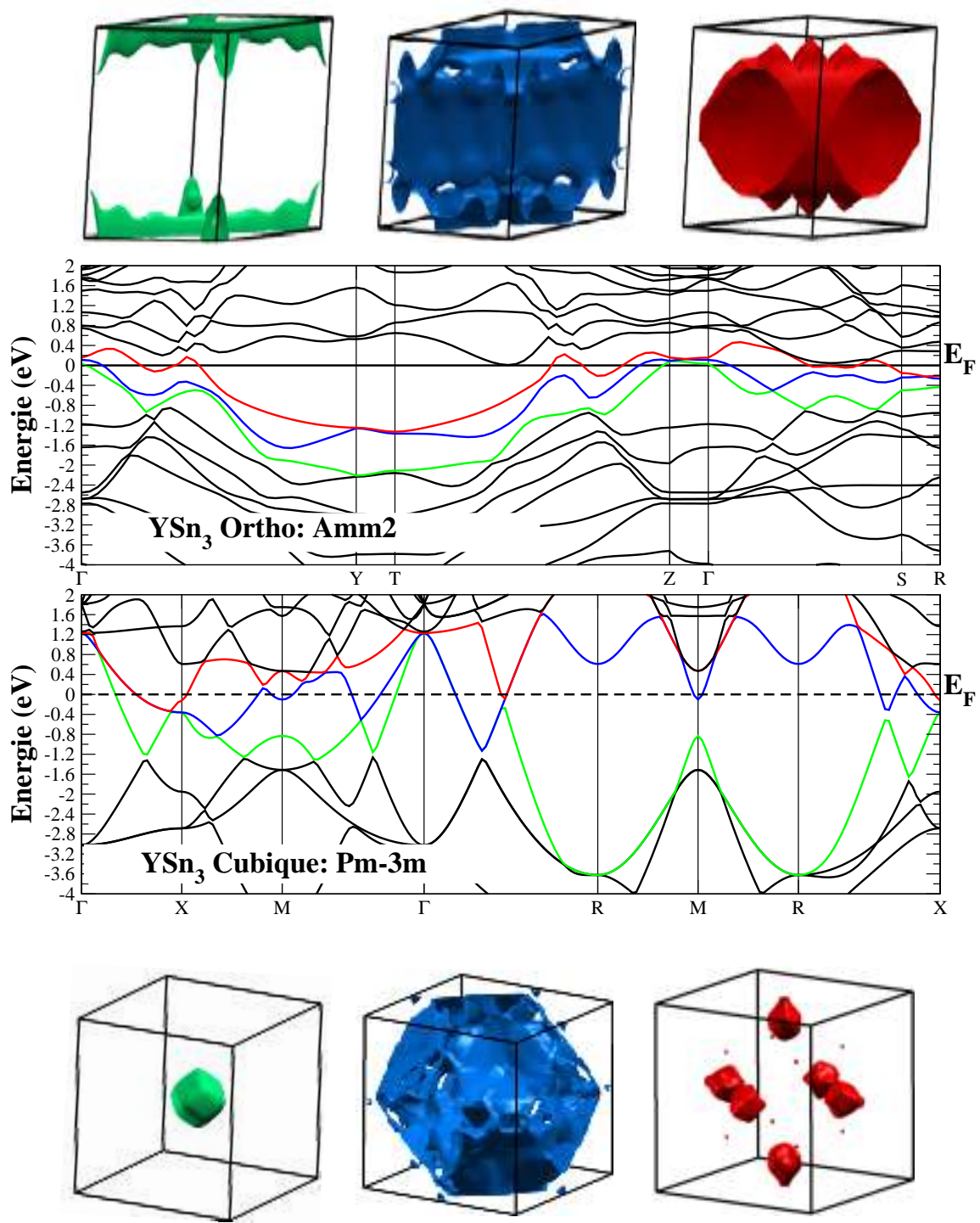
Dans cette partie, nous présentons une étude *ab-initio* détaillée des composés  $YSn_3$ ,  $YbSn_3$ ,  $LuSn_3$ . Nous focalisons notre attention sur leurs structure de bandes, et la topologie de la surface de Fermi dans les deux phases afin d'assurer une comparaison profonde entre elles.

Les structures de bandes présentées dans les **Figure 3-4** montrent que trois bandes traversent le niveau de Fermi pour les deux composés  $RESn_3$  ( $RE=Lu$  et  $Y$ ). Les structures de bandes avec caractère nous permettent d'identifier la contribution de chaque état dans la région du niveau de Fermi avec précision. Ces propriétés sont tracées dans la **Figure 5**. Donc les trois bandes qui traversent le niveau de Fermi dérivent principalement des électrons  $d$  de  $Lu$  et des états  $p$  d'étain dans les deux phases, orthorhombique et cubique. Ces matériaux présentent deux poches d'électrons centrés au point de haute symétrie  $X$  et une poche en forme de trou centré sur le point  $\Gamma$ .

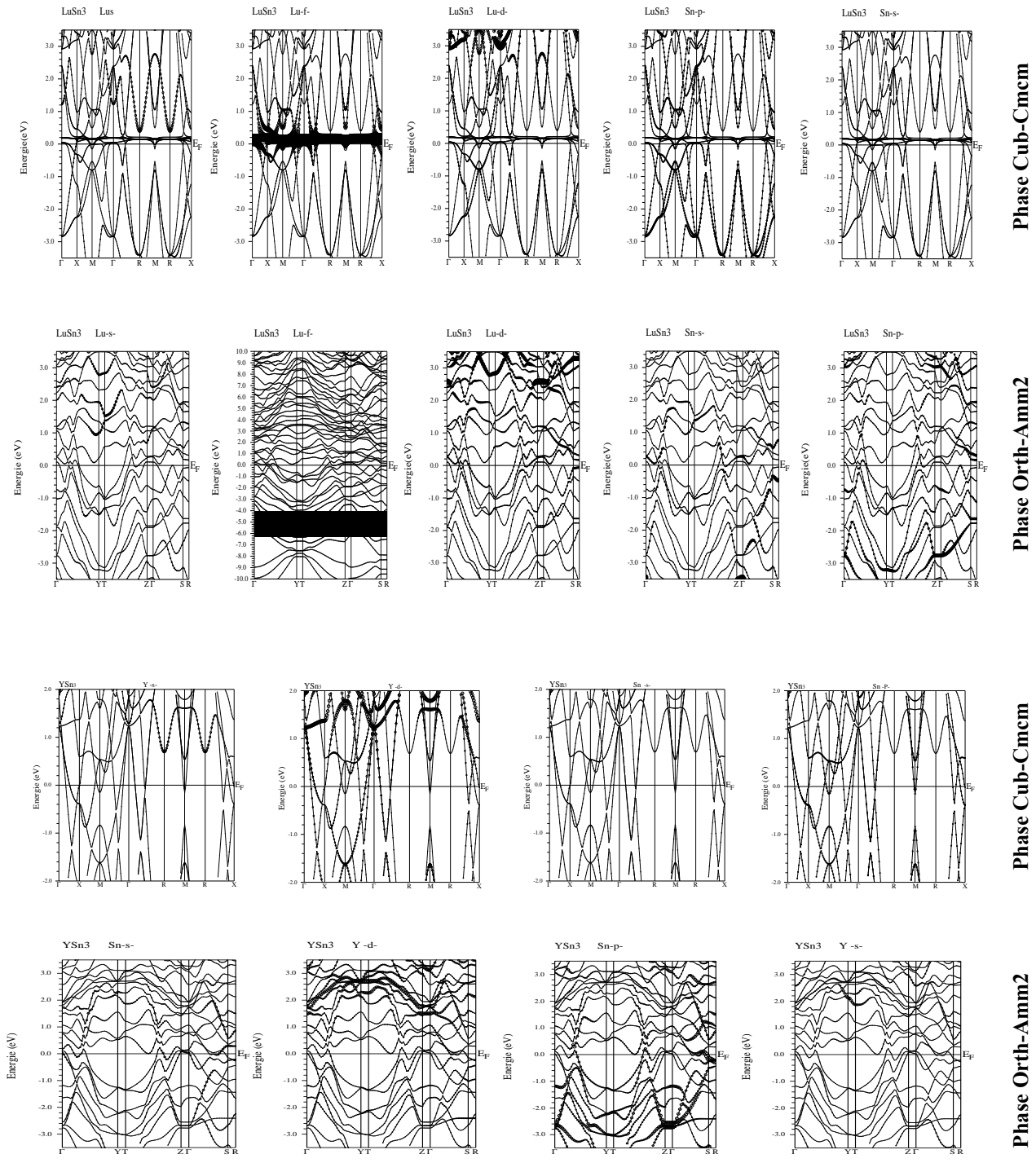
Cette comparaison entre ces propriétés, nous a permis de déduire quelques constatations théoriques qui peuvent nous indiquer sur la supraconductivité. On remarque que, la structure électronique des deux composés dans les deux phases est très différente, en particulier leurs structures de bandes et leurs surfaces de Fermi. Cela nous conduit à confirmer que l'environnement structural est très important pour décrire la supraconductivité dans ces systèmes. Pour les deux composés supraconducteurs  $LuSn_3$  et  $YSn_3$ , les feuilles d'électrons et de trous sont presque similaires dans la phase cubique, alors que ce n'est pas le cas dans la phase orthorhombique. Cela induit grandes tailles déformées dans la surface de Fermi les quelles résultent de la dispersion importante observée entre les point de haute symétrie.



**Figure 3:** Structure de bandes et les surfaces de Fermi du composé LuSn<sub>3</sub>

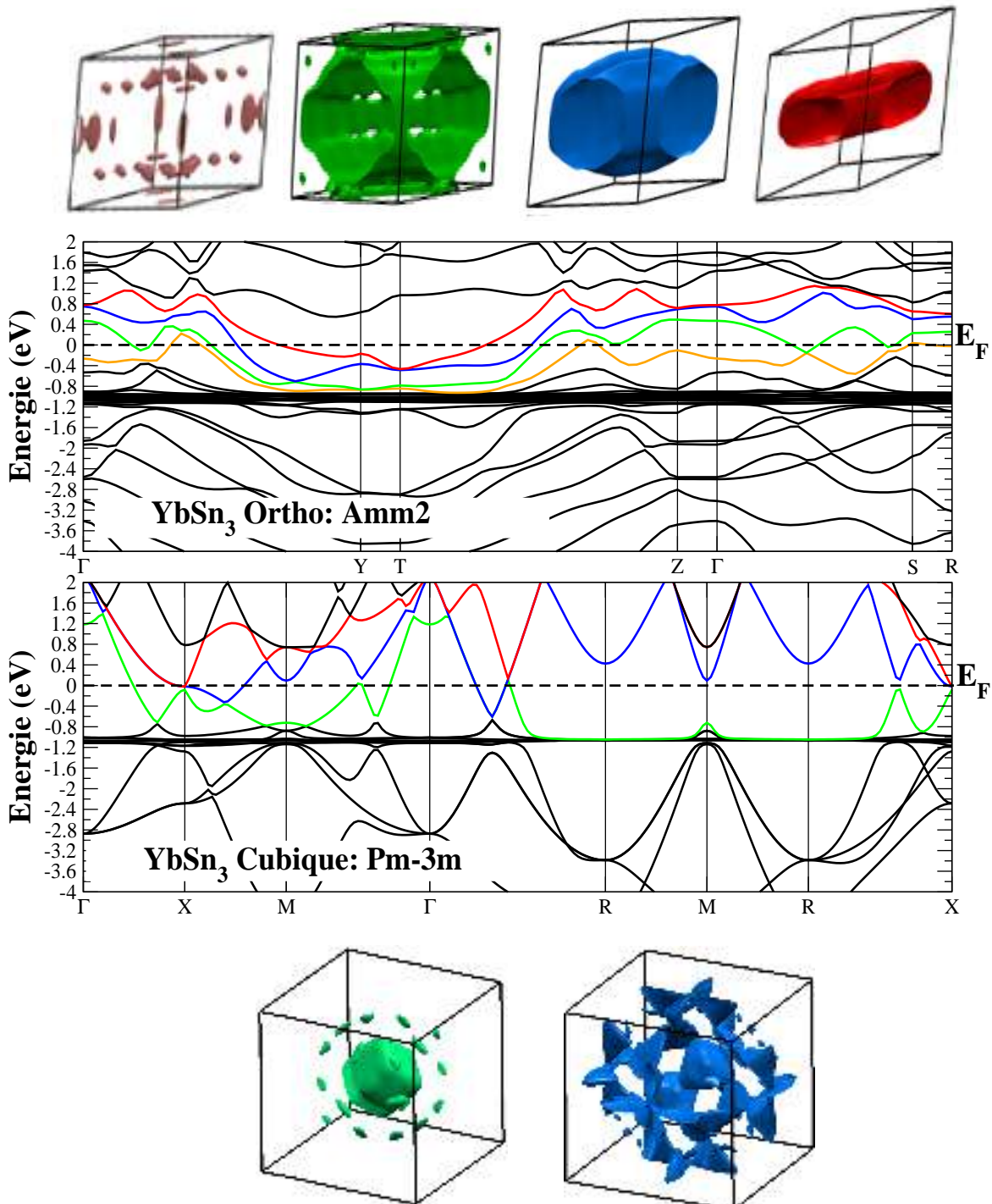


**Figure 4:** Structure de bandes et les surfaces de Fermi du composé  $YSn_3$



**Figure 5:** Structures de bandes avec caractères des composés  $\text{LuSn}_3$  et  $\text{YSn}_3$  dans les deux phases, cubique et orthorhombique.

Pour le composé supraconducteur cubique  $\text{YbSn}_3$ , le niveau de Fermi est traversé par deux bandes qui sont dérivées des états  $\text{Yb-}5d$  et  $\text{Sn-}5p$ . Ce matériau présente une poche d'électron sphérique centrés au point de haute symétrie  $\Gamma$  et une poche en forme de trou centré sur le point  $\Gamma$ . Dans le cas de la structure orthorhombique, quatre bandes traversent le niveau de Fermi donnant lieu à deux bandes de nature trous et deux bandes d'électrons.

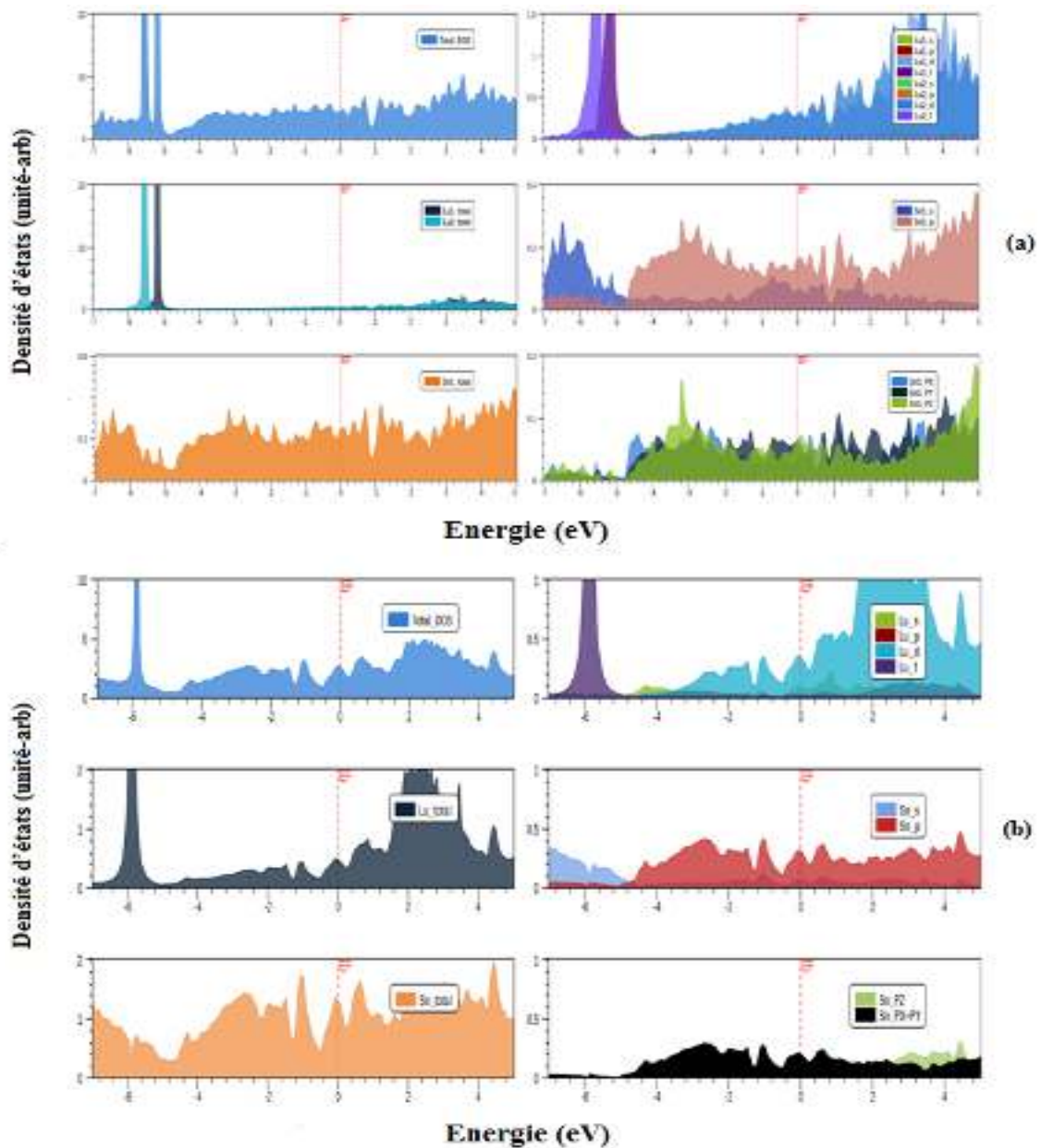


**Figure 6:** Structure de bandes et les surfaces de Fermi du composé  $\text{YbSn}_3$  dans les deux structures

### II. 3.2 Densités d'états totales et partielles

Les densités d'états de Pour cette raison,

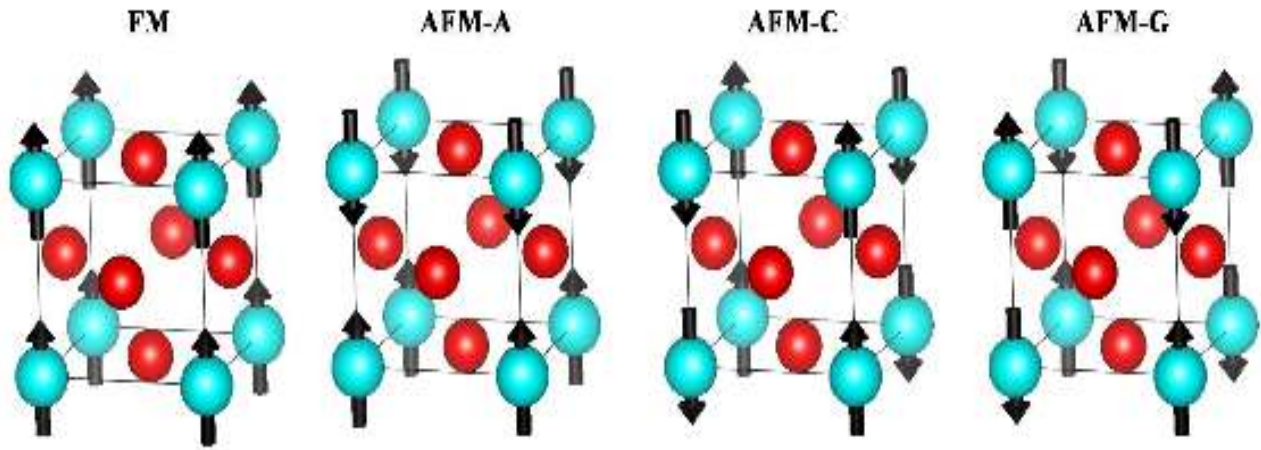
Nous avons tracé uniquement les densités d'états totales et partielles du composé  $\text{YbSn}_3$  sur la **Figure 7**, dans les deux structures, orthorhombique et cubique puisque ces composés présentent une ressemblance topologique avec quelques différences dans les détails. Ce composé sera considéré par la suite comme un matériau prototype pour cette gamme de composés. On peut confirmer facilement à travers ces tracés que la région de Fermi pour les deux phases dérive principalement des états  $\text{Lu-5d}$  et  $\text{Sn-5p}$ .



**Figure 7:** Densités d'états totales et partielles du composé  $\text{YbSn}_3$  dans (a) la structure orthorhombique et (b) dans la structure cubique.

## II. 4. La structure électronique et les propriétés magnétiques des composés $RESn_3$ dans la phase cubique :

### II. 4.1 La stabilité magnétique

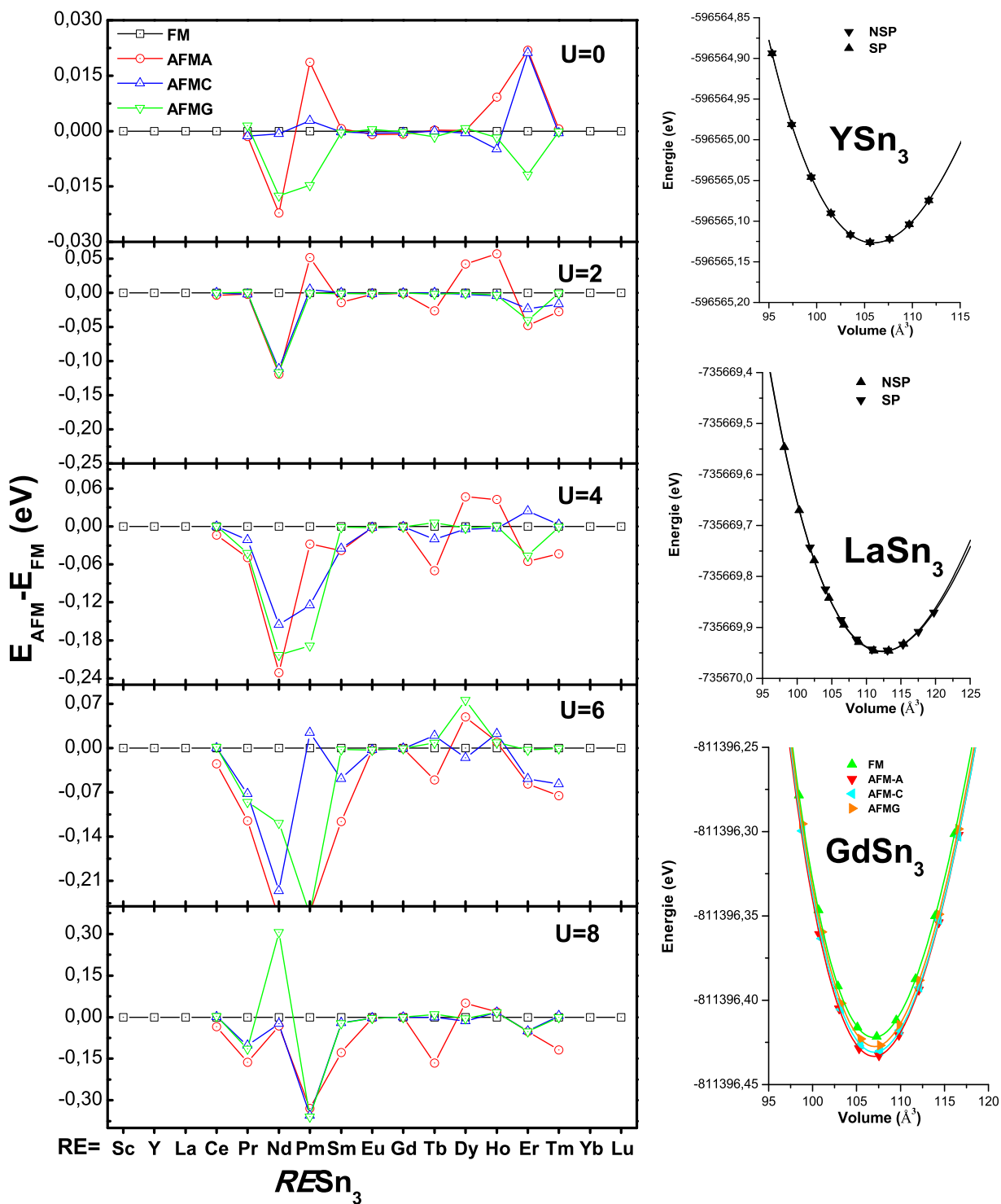


**Figure 8** : Les configurations magnétiques possibles dans les systèmes  $RESn_3$

Nos calculs sont exécutés dans la structure  $AuCu_3$  de symétrie  $Pm\bar{3}m$  afin de décrire la structure électronique des différentes configurations magnétiques des ions de terre rare. Nous pouvons construire les quatre configurations de spin possibles et indépendantes, montrées dans la **Figure 8**, incluant : L'état de FM, AFM-A, AFM-C et AFM-G.

Les deux calculs spin et non polarisés sont effectués dans cette étude. En comparant les phases FM et AFM, la phase non magnétique (NM) n'est pas énergétiquement favorable dans le formalisme  $GGA+U$ . Par conséquent, les résultats de la phase NM ne sont pas présentés dans ce qui suit. Les énergies totales en fonction de l'interaction coulombienne effective  $U_{\text{eff}}$  pour les deux phases FM et AFM dans le formalisme de la  $GGA+U$  est représenté dans la **Figure 9**.

Dans cette partie, nous allons décrire les résultats de nos calculs en montrant l'effet du potentiel coulombien sur la stabilité magnétique de cette série de matériaux. Notre étude a consisté à calculer les énergies totales d'équilibre de chaque configuration magnétique avec l'approximation  $GGA+U$  ( $U$  varie de 0 à 8 eV). L'ensemble des calculs de la stabilité magnétique des composés  $RESn_3$  ( $RE$ = Terres Rares) sont présentés la **Figure 9**.



**Figure 9** : Stabilité magnétique en fonction de l'interaction coulombienne effective des composées  $RESn_3$  ( $RE$ = élément de terre rare) en utilisant l'approche GGA+ $U$ . L'état ferromagnétique est pris comme référence.

A partir de la Figure 6, il est très difficile d'identifier la phase magnétique la plus stable de chaque composé appartenant à cette famille puisque les différences d'énergies magnétiques sont très petites de l'ordre de  $\sim 10^{-4}$ . Pour simplifier cette tâche, nous avons présenté nos résultats de la stabilité magnétique de tous les matériaux dans le **Tableau 6**.

**Tableau 6** : Stabilité magnétique en fonction de l'interaction coulombienne effective des composées  $RESn_3$  ( $RE$ = élément de terre rare) en utilisant l'approche GGA+ $U$ .

GGA+ $U$ =	0	2	4	6	8	Exp.
<b><math>RESn_3</math></b>						
<b>ScSn<sub>3</sub></b>	NM	----	----	----	----	----
<b>YSn<sub>3</sub></b>	NM	----	----	----	----	----
<b>LaSn<sub>3</sub></b>	NM	----	----	----	----	----
<b>CeSn<sub>3</sub></b>	NM	AFM-A	AFM-A	AFM-A	AFM-A	----
<b>PrSn<sub>3</sub></b>	AFM-A	AFM-A	AFM-A	AFM-A	AFM-A	AFM <sup>[15]</sup>
<b>NdSn<sub>3</sub></b>	AFM-A	AFM-A	AFM-A	AFM-A	AFM-A	AFM <sup>[15-16-17]</sup>
<b>PmSn<sub>3</sub></b>	AFM-G	AFM-G	AFM-G	AFM-G	AFM-G	----
<b>SmSn<sub>3</sub></b>	AFM-G	AFM-A	AFM-A	AFM-A	AFM-A	AFM <sup>[15]</sup>
<b>EuSn<sub>3</sub></b>	AFM-A	AFM-A	AFM-A	AFM-C	AFM-C	AFM <sup>[15]</sup>
<b>GdSn<sub>3</sub></b>	AFM-A	AFM-A	AFM-A	AFM-A	AFM-A	AFM <sup>[15]</sup>
<b>TbSn<sub>3</sub></b>	AFM-G	AFM-A	AFM-A	AFM-A	AFM-A	----
<b>DySn<sub>3</sub></b>	AFM-C	AFM-C	AFM-C	AFM-C	AFM-C	----
<b>HoSn<sub>3</sub></b>	AFM-C	AFM-C	AFM-C	FM	FM	----
<b>ErSn<sub>3</sub></b>	AFM-G	AFM-A	AFM-A	AFM-A	AFM-A	----
<b>TmSn<sub>3</sub></b>	AFM-C	AFM-A	AFM-A	AFM-A	AFM-A	----
<b>YbSn<sub>3</sub></b>	NM	NM	NM	NM	NM	NM <sup>[18]</sup>
<b>LuSn<sub>3</sub></b>	NM	----	----	----	----	----

Il résulte que l'état non magnétique (NM) des composés  $RESn_3$  ( $RE = Sc, Y, La, Yb, Lu$ ) est la plus stable puisque les énergies fondamentales des deux phases (avec et sans spin polarisé) sont très similaires lesquelles sont indiquées par la superposition des deux courbes (Voir **Figure 9**). Jusqu'ici la GGA a montré son efficacité dans ces systèmes en comparant avec l'expérience, mais il est bien connu que de tels calculs (avec la GGA) ne puissent pas décrire la forte corrélation entre les électrons  $4f$ , pour cette raison, nous avons ajouté l'interaction de coulomb effective  $U_{eff}=U-J$ .

A zéro-pression et pour  $U_{eff} = 4$  eV, nos calculs d'énergies totales montrent que les moments magnétiques des atomes Ce, Pr, Nd, Eu, Sm, Gd, Tb, Er et Tm favorisent le couplage AFM-A, et les composés  $RESn_3$  ( $RE= Dy$  et Ho) adoptent la phase AFM-C tandis que la dernière phase AFM-G est représentée par le système PmSn<sub>3</sub>. Ces résultats sont en excellent accord avec les constatations expérimentales.

Les propriétés de l'état fondamental obtenues pour la phase cubique, avec le groupe d'espace Fm-3m, des composés  $RESn_3$  sont illustrées dans le **Tableau 7**. Elles sont calculées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume à l'aide de l'équation d'état proposée par Murnaghan [14].

**Tableau 7:** Les paramètres de mail et les modules de compressibilité des composés  $RESn_3$  calculés par la GGA et la GGA + $U$  et comparés avec d'autres résultats expérimentaux.

$U_{\text{eff}}$	$a$ (Å)							$B$ (GPa)						
	GGA	2	4	6	8	Théo.	Exp.	GGA	2	4	6	8	Théo.	Exp.
<b>ScSn<sub>3</sub></b>	4.64	---	---	---	---	----	----	59.55	----	----	----	----	----	----
<b>YSn<sub>3</sub></b>	4.73	---	---	---	---	4.73 <sup>[19]</sup>	4.66 <sup>[9]</sup>	58.04	----	----	----	----	56.90 <sup>[19]</sup>	----
<b>LaSn<sub>3</sub></b>	4.82	---	---	---	---	4.81 <sup>[19]</sup>	4.76 <sup>[8]</sup>	57.42	----	----	----	----	55.50 <sup>[19]</sup>	51.50 <sup>[20]</sup>
<b>CeSn<sub>3</sub></b>	4.73	4.77	4.79	4.81	4.82	----	4.71 <sup>[8]</sup>	62.94	55.32	52.74	52.00	50.51	----	----
<b>PrSn<sub>3</sub></b>	4.76	4.79	4.79	4.80	4.81	----	4.71 <sup>[8]</sup>	54.12	51.44	55.70	56.12	55.26	----	----
<b>NdSn<sub>3</sub></b>	4.77	4.78	4.78	4.78	4.79	----	4.69 <sup>[8]</sup>	50.05	52.09	54.99	54.51	56.13	----	----
<b>PmSn<sub>3</sub></b>	4.76	4.77	4.77	4.77	4.78	----	----	50.80	51.97	53.40	55.25	56.38	----	----
<b>SmSn<sub>3</sub></b>	4.77	4.78	4.79	4.78	4.77	----	4.67 <sup>[8]</sup>	49.99	49.49	50.70	50.77	53.21	----	----
<b>EuSn<sub>3</sub></b>	4.78	4.81	4.82	4.83	4.84	----	4.73 <sup>[8]</sup>	47.13	45.27	43.62	42.92	42.44	----	----
<b>GdSn<sub>3</sub></b>	4.74	4.74	4.74	4.75	4.75	----	4.67 <sup>[13]</sup>	56.01	56.58	56.98	56.82	56.72	----	----
<b>TbSn<sub>3</sub></b>	4.73	4.73	4.72	4.73	4.73	----	4.66 <sup>[9]</sup>	53.21	55.44	56.49	54.43	56.81	----	----
<b>DySn<sub>3</sub></b>	4.73	4.75	4.75	4.72	4.75	----	4.65 <sup>[9]</sup>	51.37	50.90	51.59	56.99	51.72	----	----
<b>HoSn<sub>3</sub></b>	4.73	4.75	4.76	4.78	4.79	----	4.63 <sup>[9]</sup>	52.38	48.57	47.56	45.13	44.38	----	----
<b>ErSn<sub>3</sub></b>	4.71	4.74	4.75	4.77	4.78	----	4.64 <sup>[9]</sup>	50.83	51.31	48.64	45.25	44.41	----	----
<b>TmSn<sub>3</sub></b>	4.72	4.74	4.73	4.72	4.71	----	----	49.84	48.40	50.04	50.75	55.25	----	----
<b>YbSn<sub>3</sub></b>	4.73	4.75	4.75	4.76	4.77	----	4.68 <sup>[8]</sup>	49.15	47.76	46.45	45.11	45.08	----	----
<b>LuSn<sub>3</sub></b>	4.70	---	---	---	---	----	----	57.34	----	----	----	----	----	----

On remarque du tableau ci-dessus que les constantes de réseau augmentent avec l'augmentation du potentiel d'Hubbard en comparant avec les données expérimentales, ceci est due à la fois à l'utilisation de la GGA et à l'effet répulsif que joue le potentiel de Coulomb. Concernant les modules de compressibilités, nos résultats restent purement prédictifs puisqu'il n'y a aucune donnée expérimentale ou théorique pour la comparaison.

Pour mieux visualiser la tendance des paramètres de réseau avec l'interaction coulombienne effective  $U_{\text{eff}}$ , nous avons tracé ces résultats dans la **Figure 10**.

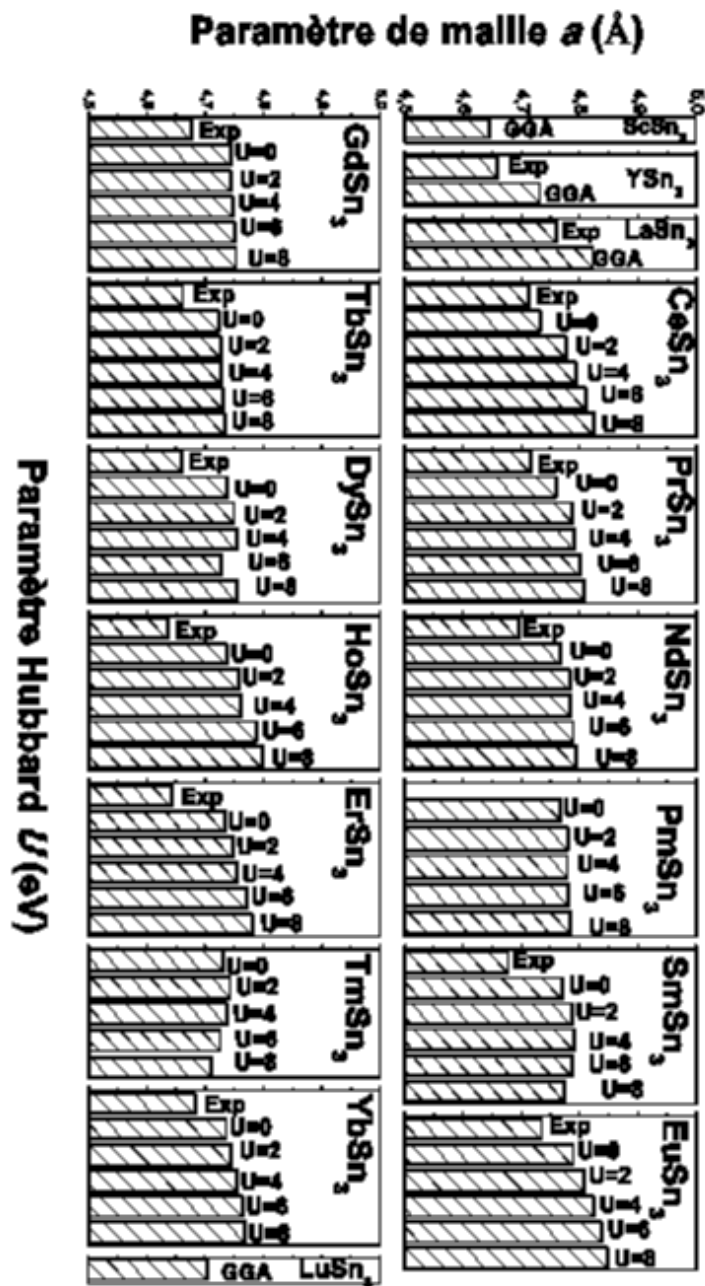


Figure 10: Les paramètres de réseau en fonction de l'interaction coulombienne effective

A partir de cette figure, il convient de noter que la prise en compte des corrélations entre les électrons  $4f$  dans la structure électronique de nos matériaux, par la méthode  $GGA+U$

montre une importance surestimation par rapport à l'approximation GGA et l'expérience. On remarque également que pour certains composés ( $\text{SmSn}_3$ ,  $\text{DySn}_3$ ,  $\text{TmSn}_3$ ) cette tendance n'est pas assurée et le volume diminue à partir de 4 eV. Ces premiers résultats s'ils ne permettent pas d'être catégorique sur le comportement des électrons  $4f$  de la série  $\text{RESn}_3$  indiquent qu'au moins une partie d'entre eux est localisée. Alors pour cette raison et d'autres, nous avons décidé de reproduire la structure électronique de ces composés en utilisant la GGA+ $U$  pour  $U = 4$  eV.

## II. 4.2 L'effet du Couplage spin-orbite (SOC) sur les propriétés électroniques et magnétiques

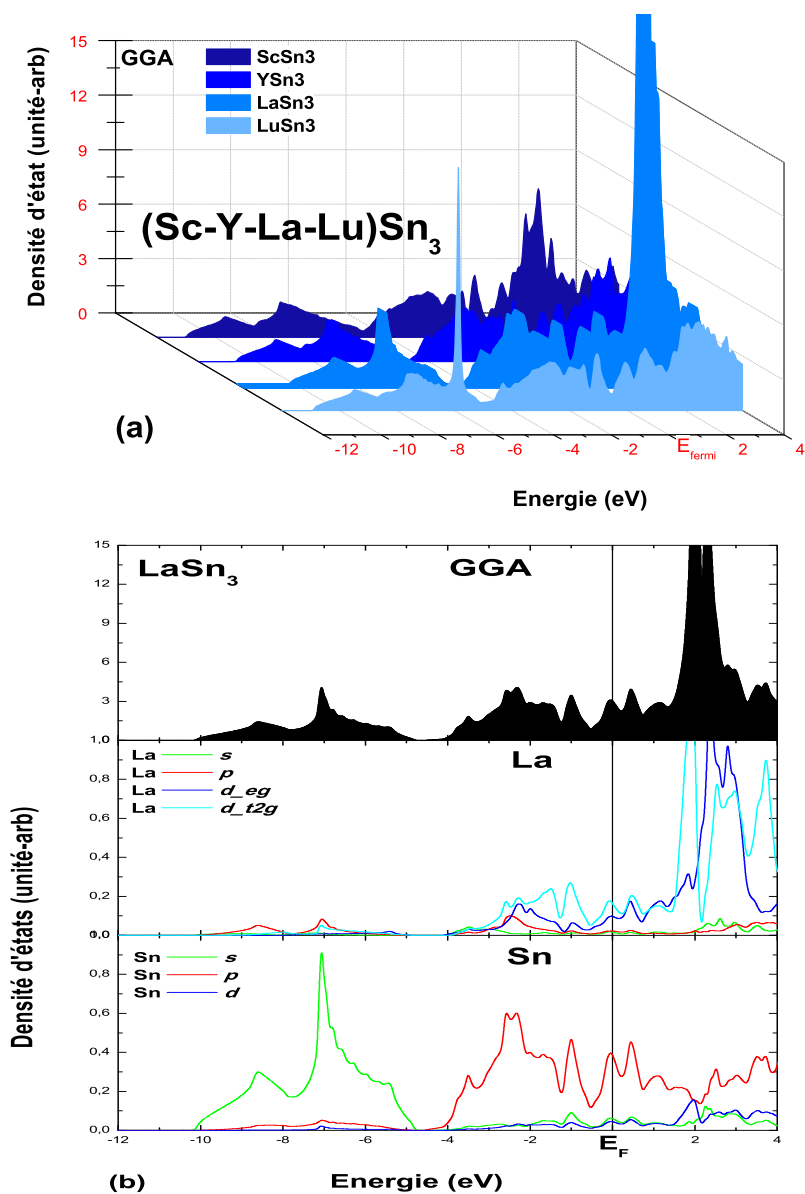
Dans cette section, les paramètres de réseau obtenus par optimisation géométrique (Tableau 4) sont utilisés dans les calculs tous-électrons. En plus, ces calculs utilisent la fonctionnelle GGA+ $U$  et GGA+ $U$ +SO ( $U = 4$  eV) pour traiter les effets d'échange-corrélation dans leurs phases magnétiques déterminées.

### II. 4. 2.1 Les densités d'état totales et partielles

Les **Figures 11-12** représentent les calculs des densités d'état totales (TDOS) et partielles (PDOS) de nos matériaux par la méthode du Tétraèdre, qui nécessite une grille contenant un grand nombre de points dans la zone de Brillouin. Cette méthode est modifiée et développée par *Blöch et ses collaborateurs* [21]. Dans toutes les figures, les énergies sont rapportées au niveau de Fermi  $E_F$ .

Ces résultats sont très similaires et les changements résident dans les positions des bandes causées par la variation de l'élément terre rare dans ces composés. Pour englober tous les cas possibles de magnétisation dans cette étude, nous avons présenté uniquement les densités d'états des composé non magnétiques à base de Sc, Y, La et Lu, et celles des composés  $\text{PrSn}_3$ ,  $\text{DySn}_3$  et  $\text{PmSn}_3$  représentant ainsi les configurations magnétiques AFM-A, AFM-C et AFM-G respectivement.

Les calculs de la densité d'états totale des composés non magnétiques tracée dans la **Figure 11a**, montre une grande ressemblance topologique de la distribution des électrons dans les deux régions, conduction et valence. Dans ce contexte, nous avons choisi le composé  $\text{LaSn}_3$  comme un matériau prototype pour décrire sa densité d'états partielle montrée dans la **Figure 11b**.



**Figure 11** : Densités d'état totales et partielles des composés non magnétiques calculées avec la GGA

Il est clair que le bas de la bande de valence comprend en grande partie les états  $s$  d'étain, tandis que le niveau de Fermi est principalement dominé par les caractères  $\text{Sn-}p$  avec un léger degré d'hybridation avec  $(\text{Sc/Y/La/Lu})-d$ .

Dans le cas des autres composés antiferromagnétiques, nous avons aussi représenté chaque phase par un seul composé :  $\text{PrSn}_3$  pour l'état AFM-A,  $\text{PmSn}_3$  pour l'état AFM-G et le composé  $\text{DySn}_3$  pour l'état AFM-C. La **Figure 12** montre les densités d'états des composés pour seulement les spins majoritaires puisqu'elles sont identiques à celles des spins minoritaires, en utilisant l'approximation  $\text{GGA}+U$ . La distribution des électrons reste la même comme dans le cas non magnétique le changement réside principalement au voisinage de  $E_F$  qui est largement dominé par les bandes  $4f$ -RE et l'apparition des pics intenses de caractère  $4f$  situés de part et d'autre de la région de Fermi sous l'effet potentiel d'Hubbard.

On note que dans cette étude nous n'avons pris en compte l'effet du couplage spin-orbite car S. B. Dugdale [22] a montré très récemment une légère différence entre le calcul de la structure de bande avec et sans spin orbite du composé  $\text{YSn}_3$ .

Donc, malgré la valeur élevée du potentiel d'Hubbard (jusqu'à 8 eV), les électrons  $4f$  des éléments terres rares montrent une résistance importante en occupant la région de Fermi et s'hybrident ainsi avec les états  $p$  de Sn.

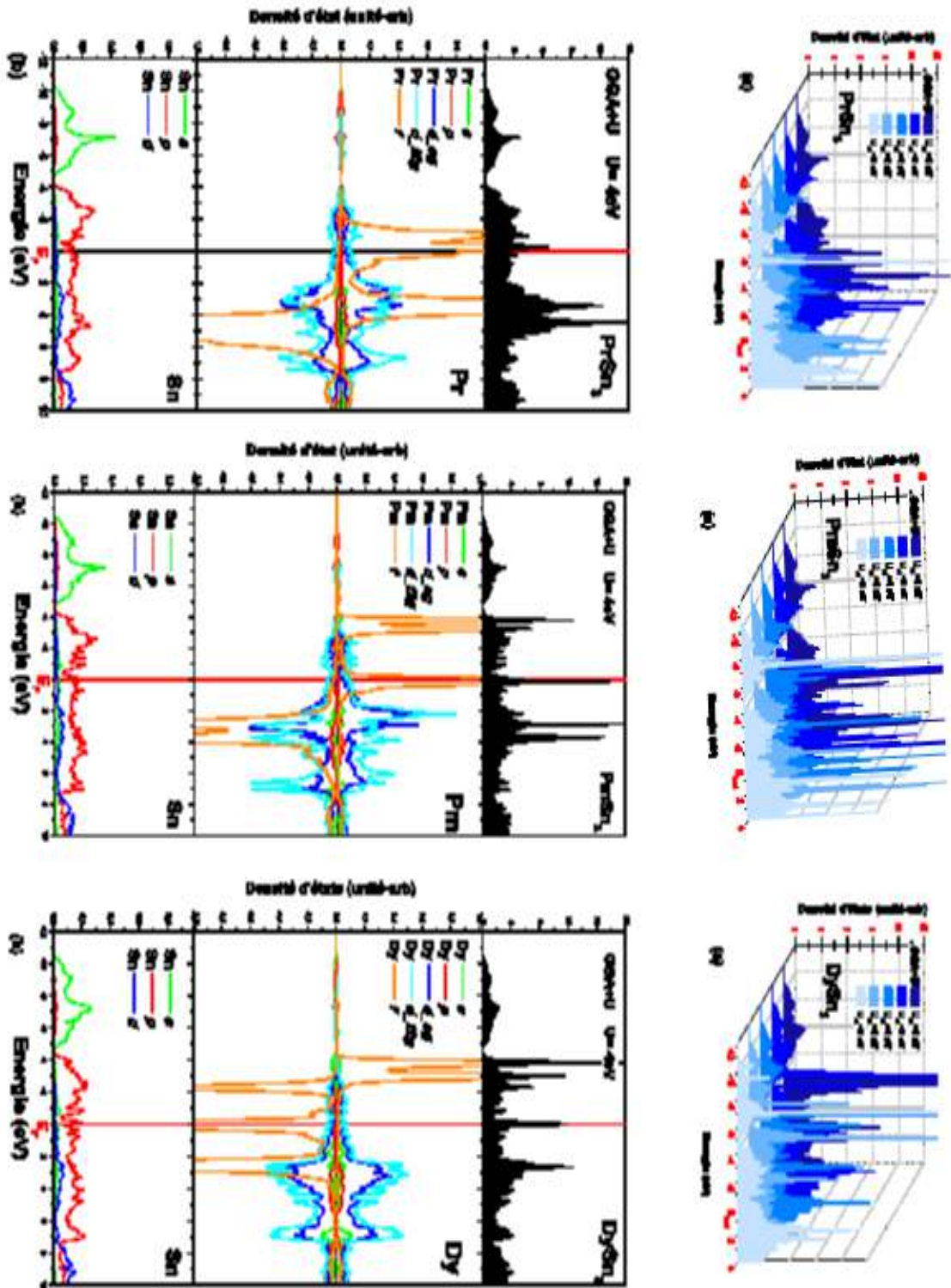
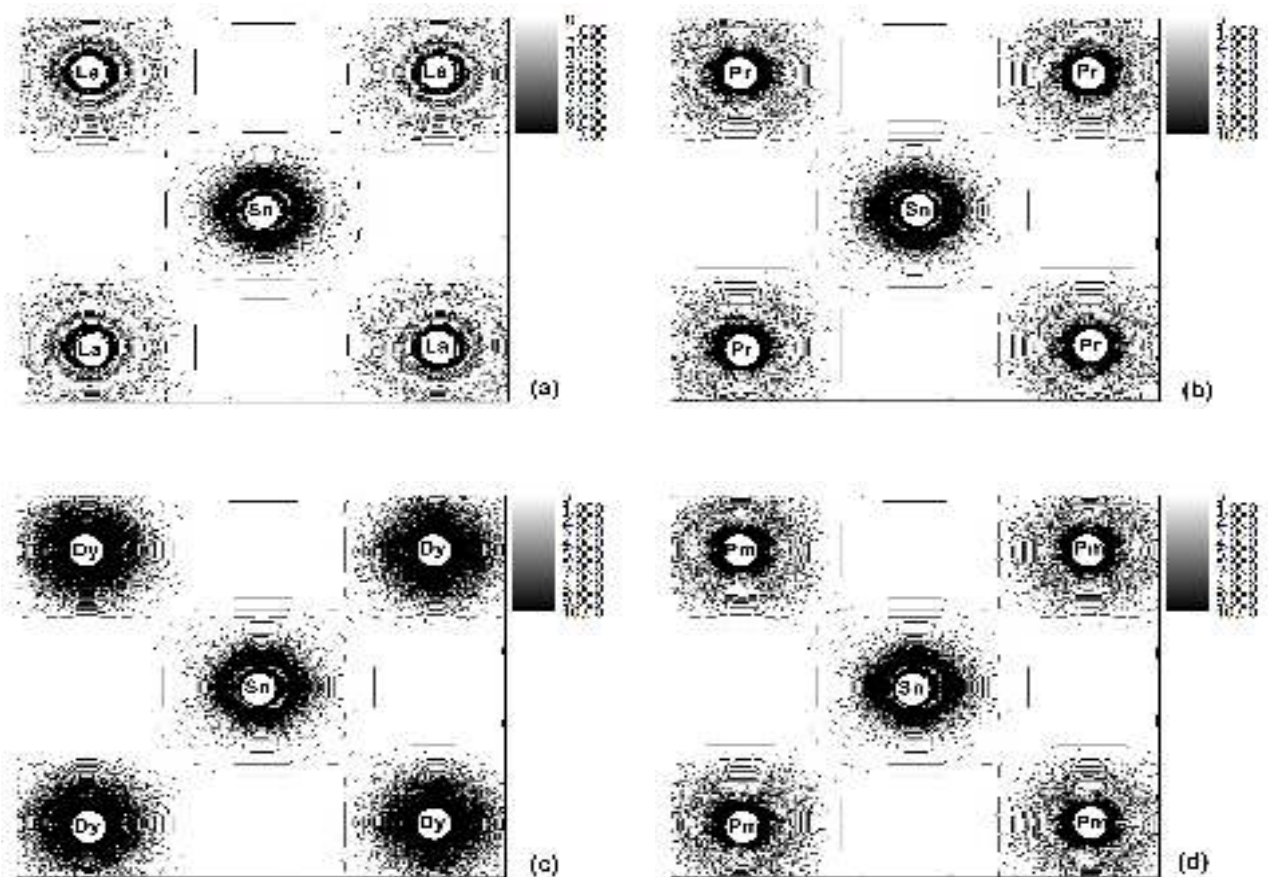


Figure 12: Densités d'état totales et partielles des composés antiferromagnétiques calculés par la GGA+U+SO

### II. 4. 2.2 Les densités de charge et les propriétés magnétiques

Le calcul de la densité de charge électronique qui est présenté dans un plan et selon une direction, nous informe sur le transfert de charge et par conséquent sur la liaison dans le matériau, à savoir le caractère ionique ou covalent de la liaison. Vu l'importance de la connaissance de la nature chimique de la liaison dans un matériau, et dans le but d'étudier son effet, nous avons calculé la distribution de la densité de charge de valence, dans le plan (100) en utilisant la GGA pour les composés non magnétiques et la GGA+ $U$  ( $U = 4$  eV) pour tous les composés antiferromagnétiques, représentée dans la **Figure 13**. La densité de charge dans cette figure indique le caractère covalent prédominant de la liaison chimique établie entre l'atome d'étain et les éléments terres rares accompagné par un transfert de charge de l'atome  $RE$  vers l'atome Sn ce qui implique un degré d'ionicité dans la liaison.



**Figure 13** : Contour de la densité de charge de valence de : (a) NM-LaSn<sub>3</sub>, (b) AFM-A- PrSn<sub>3</sub>, (c) AFM-C- DySn<sub>3</sub> et (c) AFM-G- PmSn<sub>3</sub> dans le plan (110) suivant la direction de spin haut.

Le moment magnétique par atome de nos matériaux est représenté ci-dessous dans le **Tableau 8**. Pour les deux approches utilisées la majeure partie de ces moments magnétiques est fortement localisée dans les sites des terres rares, avec des contributions négligeables de l'atome d'étain (Sn). Les valeurs calculées des moments magnétiques sont sous-estimés par rapport à celles déterminées expérimentalement en utilisant les deux approches GGA et GGA+*U*

**Tableau 8** : Les moments magnétiques par atome des éléments terres rares calculés par les deux approximations

	Moment magnétique ( $\mu_B$ )					Exp.
	GGA	2	4	6	8	
ScSn <sub>3</sub>	----	----	----	----	----	----
YSn <sub>3</sub>	----	----	----	----	----	----
LaSn <sub>3</sub>	----	----	----	----	----	----
CeSn <sub>3</sub>	0.610	0.998	1.120	0.919	1.283	----
PrSn <sub>3</sub>	2.225	2.27	2.474	2.062	2.064	3.42 <sup>[11]</sup>
NdSn <sub>3</sub>	3.390	3.473	3.173	3.196	3.095	3.6 <sup>[11]</sup> / 3.61 <sup>[12]</sup>
PmSn <sub>3</sub>	4.626	4.455	4.336	4.197	4.135	----
SmSn <sub>3</sub>	5.714	5.772	5.723	6.016	5.242	----
EuSn <sub>3</sub>	6.763	6.843	6.919	6.958	6.997	----
GdSn <sub>3</sub>	6.930	7.075	7.160	7.180	7.193	8 <sup>[11]</sup>
TbSn <sub>3</sub>	5.731	5.919	6,081	5.469	6.150	----
DySn <sub>3</sub>	4.575	4.755	4.346	4.392	5.121	----
HoSn <sub>3</sub>	3.515	3.494	3.677	3.095	4.010	----
ErSn <sub>3</sub>	2.435	2.248	2.360	2.191	2.893	----
TmSn <sub>3</sub>	1.231	1.387	1.527	0.945	1.250	----
YbSn <sub>3</sub>	----	----	----	----	----	----
LuSn <sub>3</sub>	----	----	----	----	----	----

#### II. 4. 2.3 Les Structure de bandes et surfaces de Fermi

Les composés intermétalliques non magnétiques  $RESn_3$  ( $RE = Sc, Y, La, Yb, Lu$ ) ont été étudiés en utilisant l'approximation du gradient généralisé. Le couplage spin-orbite (SOC) est inclus en utilisant une base relativiste complète. Une étude attentive a été établie sur la région de Fermi à travers la structure de bande avec caractère. A partir de la **Figure 14**, trois bandes coupent le niveau de Fermi dans tous nos matériaux. En générale, les structures de bandes des composés étudiés sont très similaires et présentent un excellent accord avec les travaux de S. Ram et *al.* [19] et S. B. Dugdale et *al.* [22] sur les composés YSn<sub>3</sub> et LaSn<sub>3</sub>.

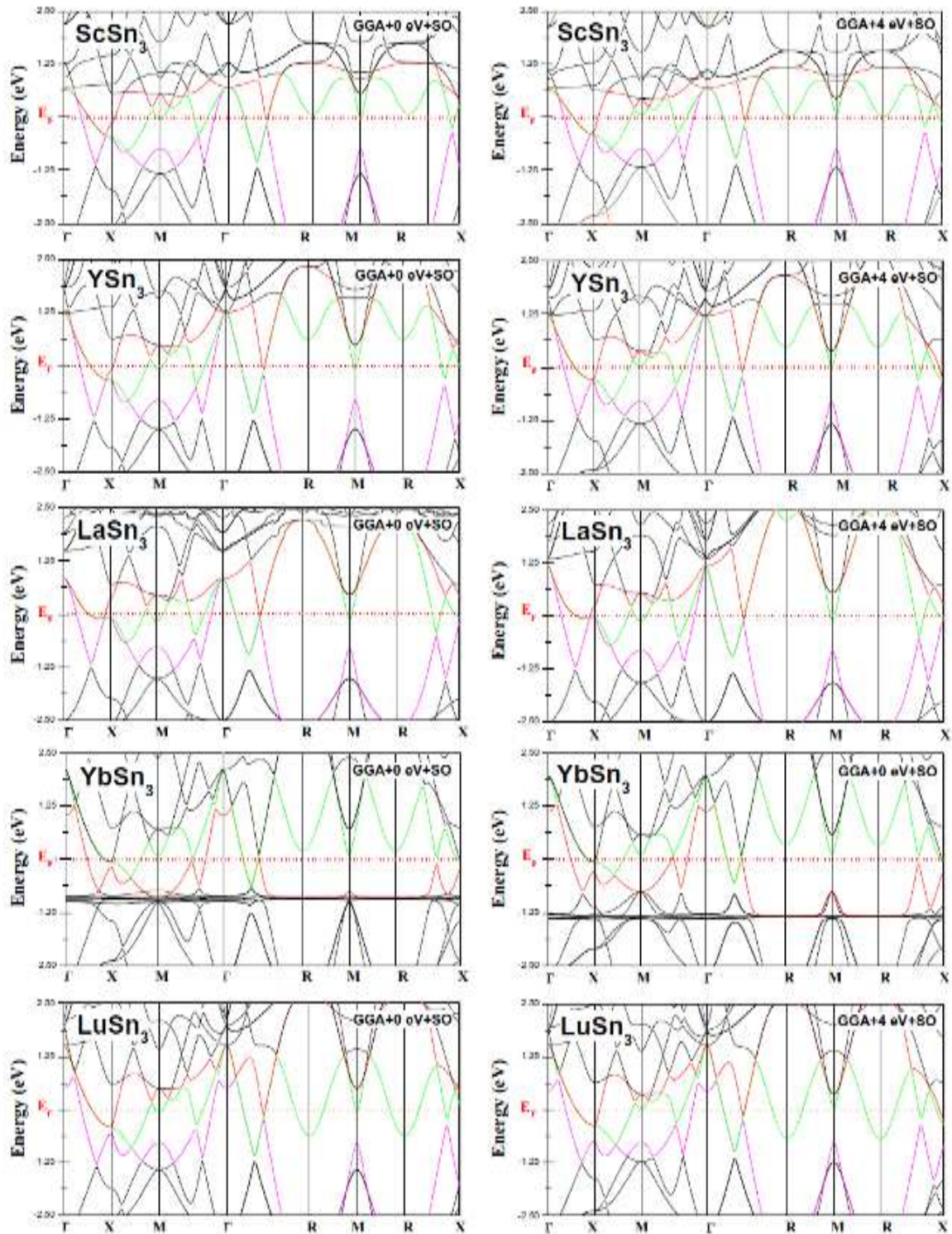
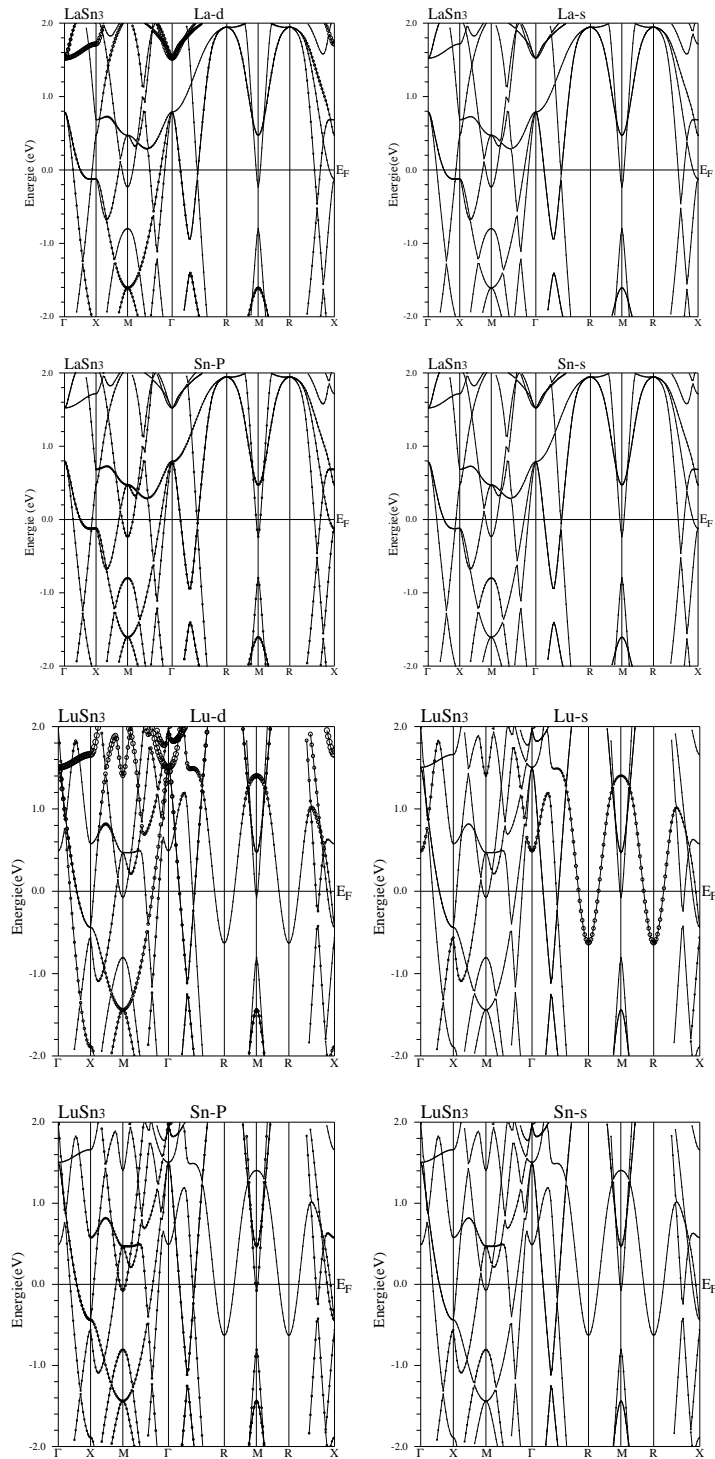


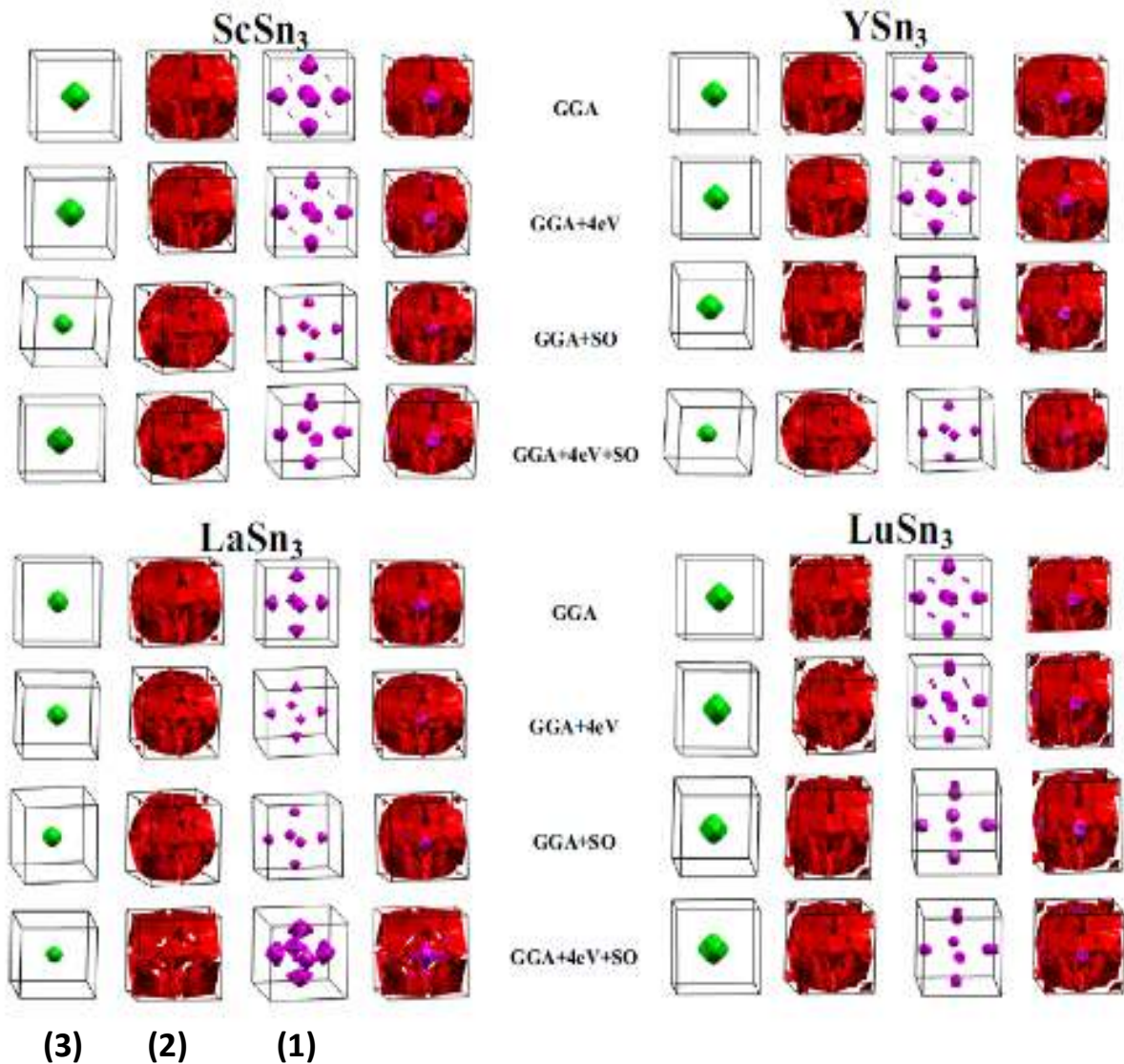
Figure 14 : Structures de bandes des composés non magnétiques calculées par GGA+SO et GGA+U+SO



**Figure15 :** Structures de bandes avec caractères des composés LaSn<sub>3</sub> et LuSn<sub>3</sub>.

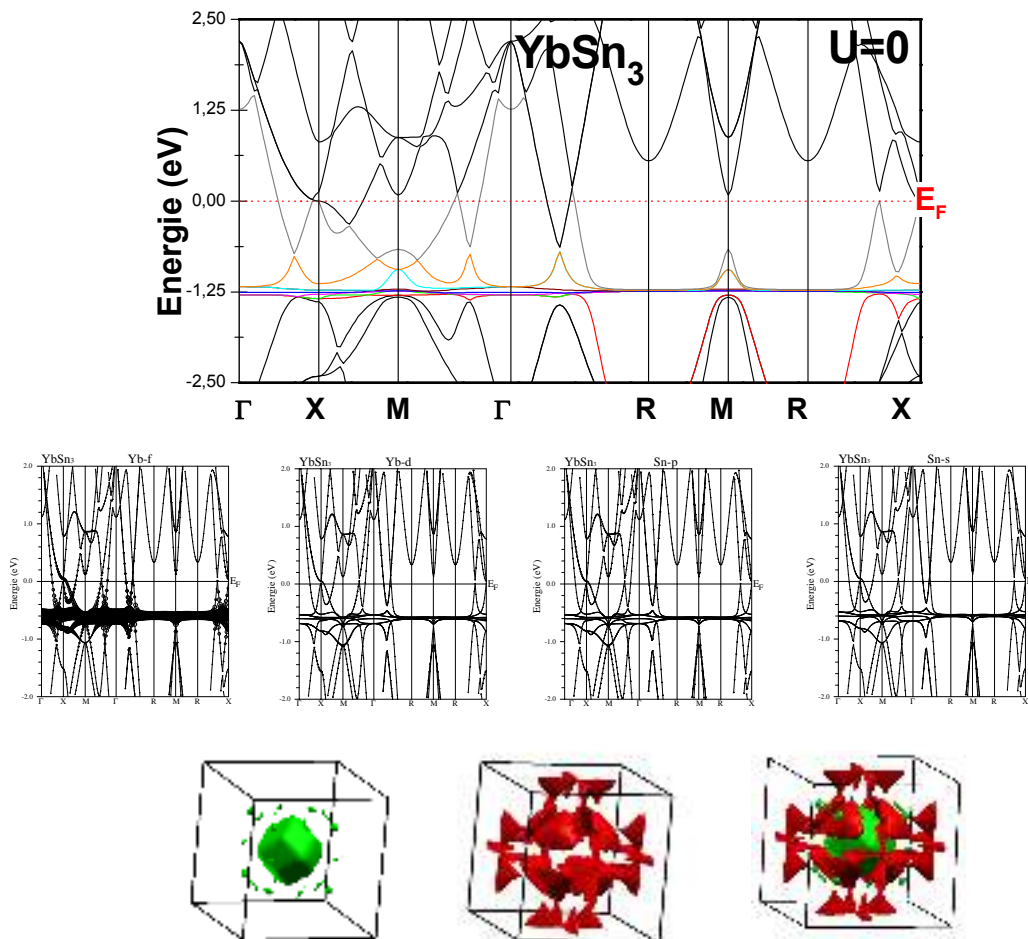
Donc, les trois bandes, qui traversent le niveau de Fermi, dérivent principalement des électrons  $s-d$  des terres rares ( $RE$ ) et des états  $p$  d'étain avec une contribution faible des états  $s$  de Sn (voire **Figure 15**). Par conséquent ces matériaux présentent trois surfaces de Fermi.

Les surfaces de Fermi des composés non magnétiques  $R\text{Sn}_3$  ( $R=\text{Sc}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{La}$  et  $\text{Lu}$ ) aux volumes expérimentaux sont présentées dans la **Figure 16**. La similarité des structures de bande conduit à des surfaces de Fermi pratiquement identiques.



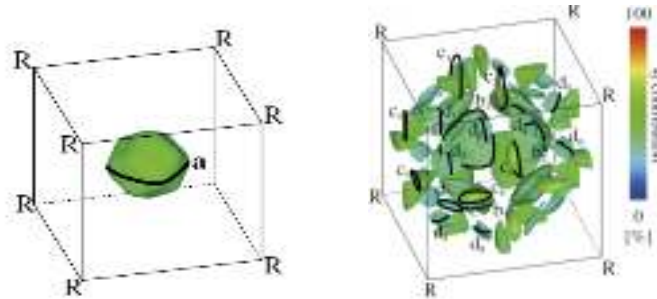
**Figure 16** : Surfaces de Fermi des composés non magnétiques calculées avec GGA et GGA+U+SO

On remarque que (1) et (2) sont des poches d'électrons autour du point X et (3) sont des poches des trous autour du point  $\Gamma$  lesquelles sont en bon accord avec les récents travaux [19, 22]. Concernant le composé non magnétique  $\text{YbSn}_3$ , seulement deux bandes coupent le niveau de Fermi qui donnent naissance à deux surfaces de Fermi d'origine des électrons  $p$ -Sn,  $d$ -Yb et quelques états  $s$ -Sn. Ces résultats sont montrés dans la **Figure 17**.



**Figure 17** : Structures de bandes et les surfaces de Fermi du composé  $\text{YbSn}_3$

La **Figure 17** montre une feuille de type trou et une autre de type électron pour  $\text{YbSn}_3$ . La feuille d'électron est presque sphérique et son centre est le point  $\Gamma$ . La feuille de trou est construite de petites poches fermées. Ces résultats coïncident avec ceux déterminés par Y. Tatetsu et *al.* [30] qui sont présentés dans la **Figure 18**.



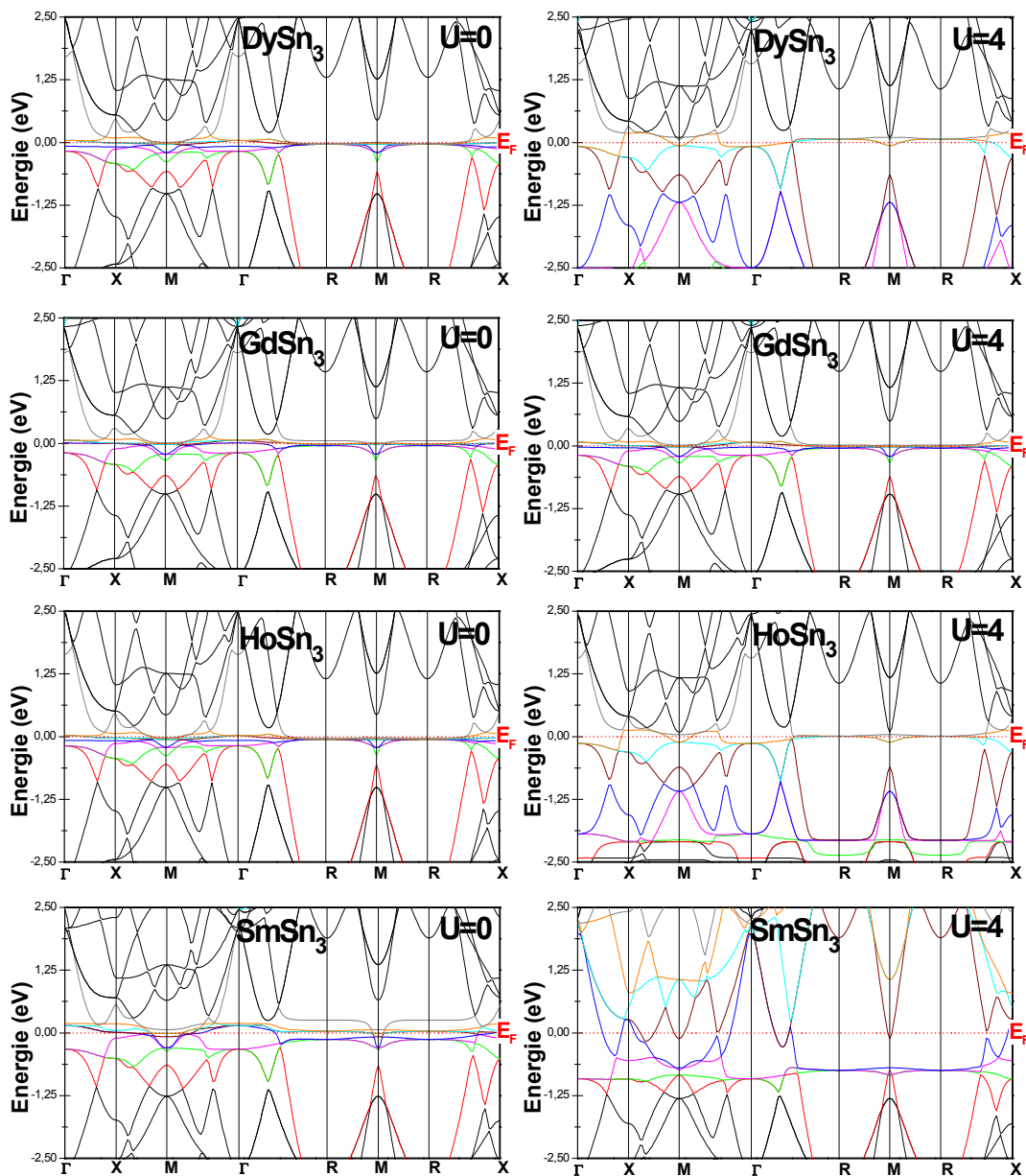
**Figure 18** : Surfaces de Fermi du composé  $\text{YbSn}_3$  calculées par Tatetsu et *al.* [30]

I. Sakamoto et *al.* [31] ont montré que  $\text{YbSn}_3$  est un semi-métal et ses surfaces de Fermi sont composés de petites poches d'électrons et de trous. Ils ont conclu aussi que puisque  $\text{YbSn}_3$  est trouvé un métal compensé, le nombre total d'électrons doit coïncider avec celui des trous.

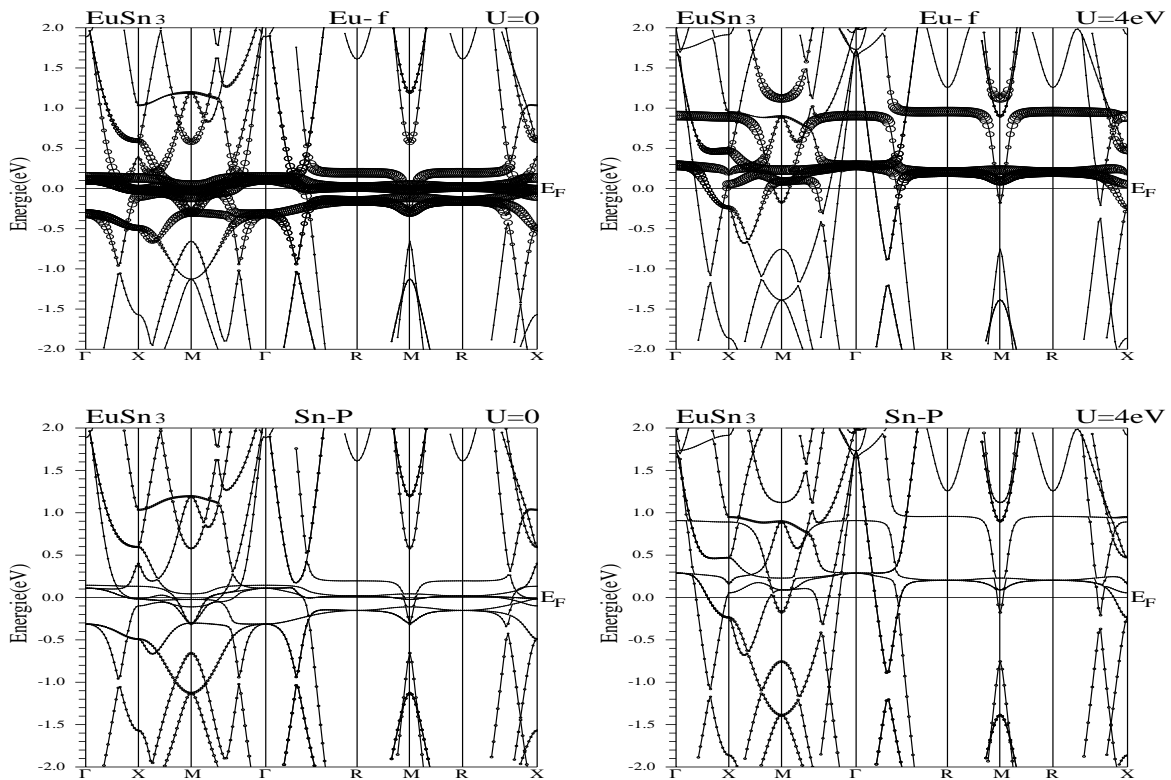
Les calculs montrent que les états formés par RE-5*d* et Sn-5*p* ont un rôle d'intérêt dans la supraconductivité dans ces systèmes. Avec GGA+*U*+*SO* les calculs ont montré que  $\text{YbSn}_3$  est un métal compensé tandis que le reste des composés intermétalliques  $\text{RESn}_3$  ( $\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$  et  $\text{Lu}$ ) sont des métaux non compensés. La correction Hubbard et le couplage spin-orbite offrent une meilleure compréhension de ce type de matériaux grâce à une description précise de leur structure électronique.

Donc, en général il ya deux types de matériaux dans cette série à base des éléments terres rares, les métaux non compensés tels que  $\text{RESn}_3$  ( $\text{RE}=\text{Y}, \text{La}$ ) [19, 22] et les métaux compensés tels que  $\text{YbSn}_3$  [30, 31]. Le nombre total d'électrons coïncide avec celui des trous dans les métaux compensés alors que ce n'est pas le cas dans les métaux non compensés. Ces critères sont des facteurs clés dans cette étude pour classer le reste des matériaux puisqu'il n'ya aucun travail expérimental ou théorique pour la comparaison.

A travers ces calculs des structures de bandes présentées dans la **Figure 19**, les électrons  $4f$  se présentent par fois comme des états itinérants puisqu'ils résistent aux effets du potentiel coulombien en occupant le niveau de Fermi et d'autre part ils adoptent la forte corrélation. Pour cette raison, nous avons préféré de présenter les calculs des différentes propriétés avec les deux approximations GGA et GGA+ $U$ +SO pour  $U = 4$  eV dans la structure cubique. La caractéristique importante dans ces structures de bandes est la localisation des électrons  $f$  dans le niveau de Fermi et par conséquent l'apparition de l'hybridation des états  $f$  des éléments terres rares avec les états  $p$  d'étain (Voir **Figure 20**).



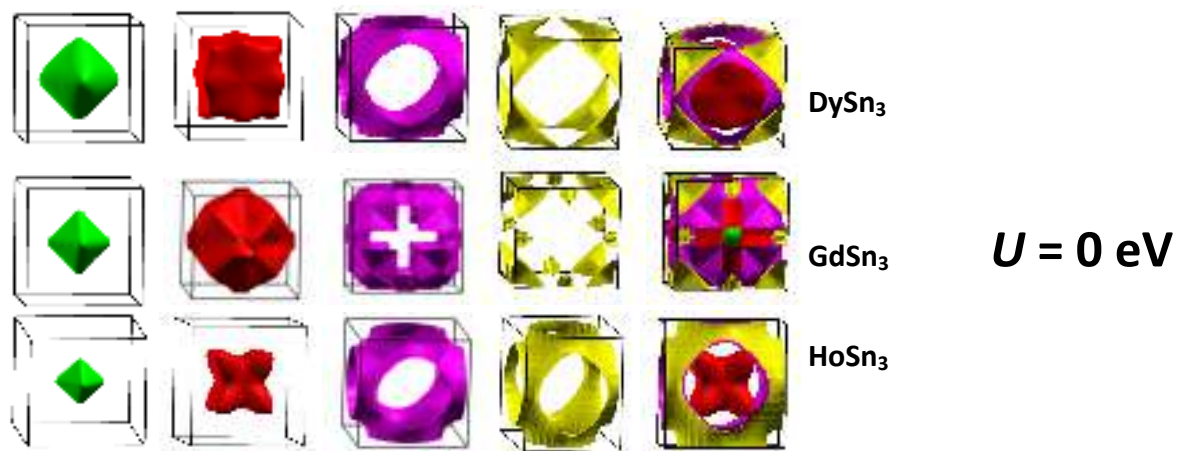
**Figure 19** : Structure de bandes des composés  $RSn_3$  calculées dans la structure cubique en utilisant les deux approches GGA et GGA+ $U$ +SO pour  $U = 4$  eV.



**Figure 20** : La contribution des états *f*-Eu et les états *p*-Sn au niveau de Fermi du composé  $\text{EuSn}_3$  pour  $U = 0 \text{ eV}$  et  $U = 4 \text{ eV}$ .

On remarque que la contribution des états *f* des éléments terres rares est la plus dominante dans la région de Fermi et dans certain cas ces électrons participent en environ cent pour cent (présence des bandes plates) pour construire les surfaces de Fermi de ces composés.

Nous avons commencé par la détermination des surfaces de Fermi des métaux compensés montrées dans la **Figure 21**. On remarque que ces propriétés montrent que quatre

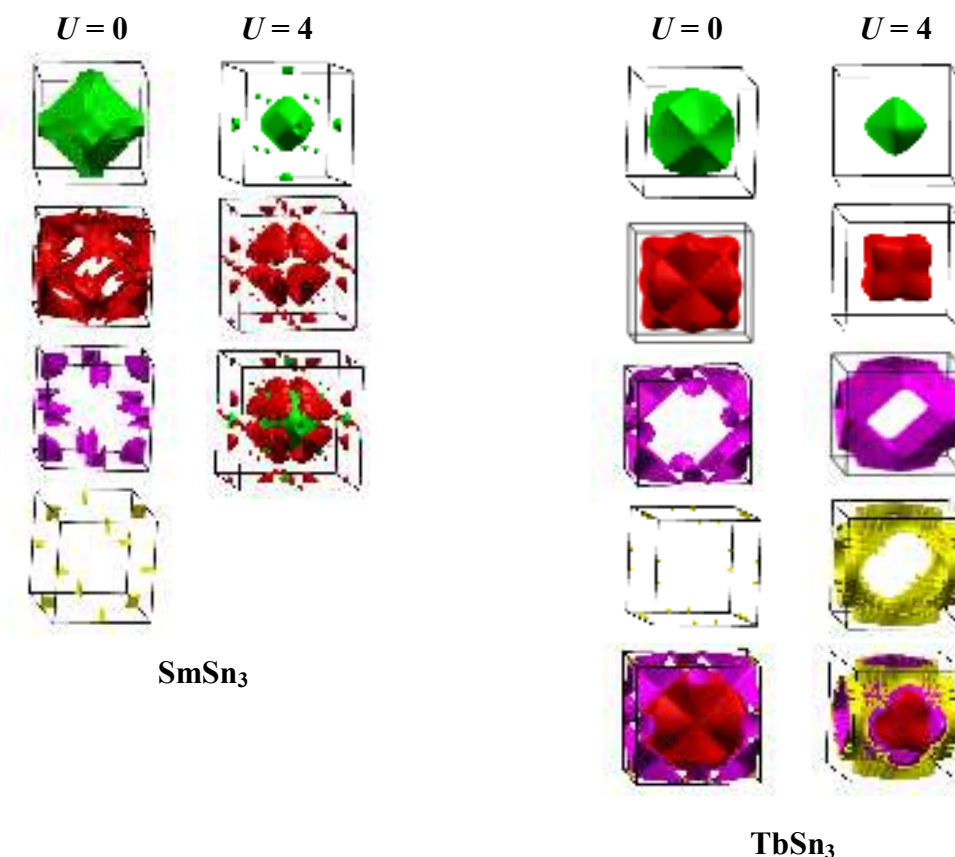


**Figure 21** : Surfaces de Fermi des composés  $\text{RESn}_3$  calculées avec la GGA.

bandes coupent le niveau de Fermi d'où la présence de quatre surfaces de Fermi avec une égalité du nombre d'électrons avec celui des trous.

Il est clairement visible que ces propriétés présentent les mêmes caractéristiques, deux trous entièrement fermés, qui sont représentés par les couleurs verte et rouge, au point  $\Gamma$  et deux électrons autour du point X. Ces surfaces de Fermi sont construites en grande partie des électrons itinérants  $f$  des éléments terres rares et un taux très faibles des autres états ( $d$ -RE,  $s/p$ -Sn). L'égalité entre les charges négatives et positives, nous permet de considérer ces composés comme des métaux compensés.

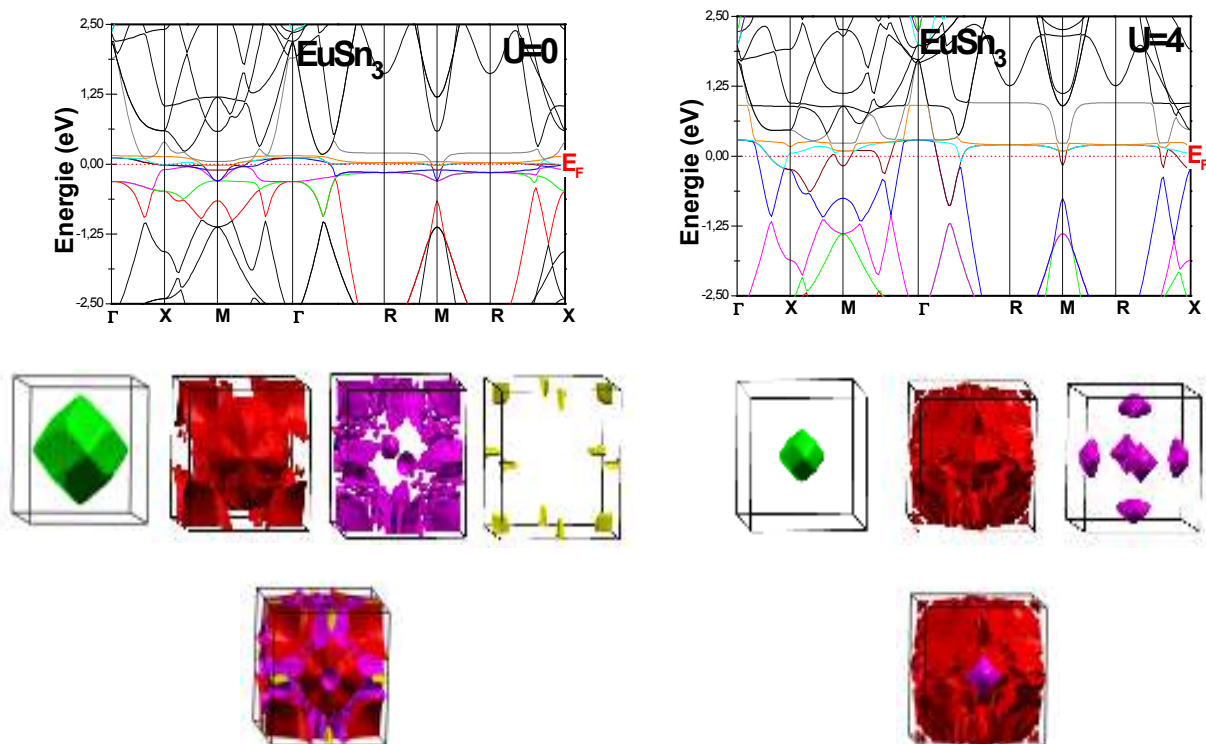
Dans certains matériaux comme le  $\text{SmSn}_3$  et le  $\text{TbSn}_3$  le potentiel d'Hubbard reste un paramètre important pour décrire correctement leurs structures électroniques et principalement leurs surfaces de Fermi. Dans ce contexte et pour montrer l'effet de l'interaction coulombienne sur les différentes propriétés, nous avons tracé les surfaces de Fermi des composés  $\text{RESn}_3$  ( $\text{RE} = \text{Sm}$  et  $\text{Tb}$ ) avec la GGA+ $U$ +SO pour  $U = 0-4$  eV dans la **Figure 22**.



**Figure 22** : Surfaces de Fermi des composés  $\text{SmSn}_3$  et  $\text{TbSn}_3$  calculées avec la GGA et la GGA+ $U$ +SO pour  $U = 4$  eV

En comparant les surfaces de Fermi des composés  $\text{SmSn}_3$  ( $U = 4$  eV) et  $\text{YbSn}_3$  ( $U = 0$  eV), on remarque qu'elles sont presque identiques. Un trou est presque sphérique centré au point  $\Gamma$  et un électron apparaît autour du point de haute symétrie X. Concernant le composé  $\text{TbSn}_3$  et dans les deux cas  $U=0-4$  eV, on obtient quatre surfaces de Fermi, dont deux trous au point  $\Gamma$  et deux électrons au point X. Pour  $U = 0$ , on remarque que les trous couvrent la direction  $\Gamma \rightarrow X$  et d'autre part les deux cylindres de petites tailles et de nature électrons dans la surface de Fermi résultent du faible croisement des orbitales avec le niveau de Fermi. Ces déformations ont été corrigées par l'utilisation du potentiel d'Hubbard ( $U = 4$  eV) et on obtient ainsi des surfaces de Fermi comparables à celles déterminées dans le cas des métaux compensés  $\text{RESn}_3$  ( $RE = \text{Dy, Gd, Ho}$ ).

Les structures de bandes et les surfaces de Fermi du composé  $\text{EuSn}_3$  calculées avec les deux approches GGA et GGA+ $U$ +SO ( $U = 4$  eV) sont tracées dans la **Figure 23**. La structure électronique de ce système pour  $U = 4$  eV est très similaire à celle des métaux non compensés  $\text{RESn}_3$  ( $RE = \text{Sc, Y, La, Lu}$ ), d'où trois bandes traversent le niveau de Fermi et donnent ainsi trois surfaces de Fermi. Un trou est centré au point  $\Gamma$  et deux électrons auront lieu au point X.



**Figure 23** : Surfaces de Fermi du composé  $\text{EuSn}_3$  calculée avec la GGA et la GGA+ $U$ +SO pour  $U=4$ .

Il est important de signaler que les surfaces de Fermi des composés  $RESn_3$  ( $RE = Er, Nd, Pr, Tm$ ) calculées avec les deux approches GGA et GGA+ $U$ + $SO$  ( $U = 4$  eV), qui ne sont pas présentées dans cette étude, ont été trouvées très différentes de celles mentionnées ci-dessus et ne rapportent aucune information utile sur la supraconductivité.

## Bibliographie

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, K. Schwarz, Techn.University at Wien, Austria, ISBN 3 - 9501031-1-2 (2001).
- [2] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [3] V. I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [4] A. Rossi, *Atti. Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis, Mat. Nat, Rend*, **17**, 839 (1933).
- [5] E. Zintl and S. Neumayr, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Shem*, **39**, 86 (1933).
- [6] A. Rossi, *Gazz. Chim. Ital*, **64**, 832 (1934).
- [7] A. Iandelli, *Nat. Phys. Lab. Symp*, H. M. Stationery, (1958).
- [8] I. R. Harris and G. V. Raynor, *J. Less-Common. Metals*, **9**, 7 (1965).
- [9] K. Miller and H. T. Hall, *Inorg. Chem*, **11**, 1188 (1972).
- [10] A. Palenzona and S. Girafici, *J. Phase. Equilibria*, **12**, 482 (1991).
- [11] R. V. Skolozdra, L. G. Akselrud, V. K. Pecharskii and O.E. Koretskaya, 1986a, *Dokl. Akad. Nauk Ukr.SSR, Ser. B* **12**, 51.
- [12] O. E. Koretskaya, L. P. Komarovskaya and R. V. Skolozdra, *Izv. Akad. Nauk SSSI~ Neorg. Mater*, **24** (1988) 1299.
- [13] Palenzona and Manfrinetti 1993.*Journal of Alloys and Compounds*, **201** (1993) 43-47 43JALCOM 734.
- [14] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **30**, 5390 (1944).
- [15] T. Tsuchida, and W.E. Wallace, *J. Phys. Chem.* **43**, 3811 (1965).
- [16] E. Weitzer, K. Hiebl and R. Rogl, *J. Solid State Chem.* **98**, 291 (1992).
- [17] Lethuillier, P., J. Pierre, K. Knorr and W. Drexel, *J. Phys.* **36**, 329 (1975).
- [18] Klaasse, J.C.P., W.C.M. Mattens, ER. de Boer and P.E. de Châtel, 1977, *Physica B+C*, **86-88**, 234.
- [19] S. Ram, V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, A. Svane, S. B. Dugdale, and N. E. Christensen, *Phys. Rev. B* **85**, 174531 (2012).
- [20] C. Stassis, J. Zarestky, C.-K. Loong, O. D. McMasters, and R. M. Nicklow, *Phys. Rev. B* **23**, 2227 (1981).
- [21] P.E.Blöch,O.Jepson,O.K.Anderson.*Phy.Rev.B*49,16223(1994).
- [22] S. B. Dugdale, *Phys. Rev. B* **83**, 012502 (2011).
- [23] R. J. Gambino, N. R. Stemple, and A. M. Toxen, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 295 (1968).
- [24] E. Bucher, K. Andres, J. P. Maita, and G. W. Hull Jr., *Helv. Phys. Acta* **41**, 723 (1968).

- [25] K. Kawashima, M. Maruyama, M. Fukuma, and J. Akimitsu, Phys. Rev. B **82**, 094517 (2010).
- [26] G. K. Shenoy, B. D. Dunlap, G.M. Kalvius, A.M. Toxen, and R. J. Gambino, J. Appl. Phys. **41**, 1317 (1970).
- [27] A. Hasegawa, J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 3313 (1981).
- [28] R.M.Boulet, J. P. Jan, and H. L. Skriver, J. Phys. F **12**, 293 (1982).
- [29] A. Hasegawa and H. Yamagami, J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 1654 (1991).
- [30] Y. Tatetsu and T. Maehira, Journal of the Physical Society of Japan **82**, 034709 (2013).
- [31] I. Sakamoto, S. Ohara, I. Oguro, S. Maruno, Physica B **230-232**, 286-289 (1997)

# **Conclusions et Perspectives**

## Conclusions et perspectives

L'étude de la structure électronique et les propriétés magnétiques des stanures binaires de type  $RESn_3$  ( $RE$  : élément de terre rare) à l'échelle microscopique fait l'objet d'une grande attention dans la physique de la matière condensée. La théorie de la densité fonctionnelle (Density Functional Theory -DFT-) est utilisé pour résoudre de nombreux problèmes de corps quantiques et est largement utilisée pour calculer les différentes propriétés de ces matériaux. Dans cette thèse de doctorat, nous avons utilisé la DFT pour calculer la structure électronique, les propriétés magnétiques et les surfaces de Fermi (FS) des composés  $RESn_3$  ( $RE$  : élément de terre rare) et nous avons essayé de relier le changement de la topologie FS avec d'autres propriétés telles que la densité d'états, la structure de bandes.

L'introduction montre l'importance et la pertinence la science des matériaux et l'ingénierie des matériaux dans notre vie via leur contribution à la préparation d'un monde plus moderne et développé à travers la disponibilité de matériaux plus sophistiqués, meilleurs et plus rentables. L'introduction présente une brève description sur les matériaux que nous avons choisis dans notre travail actuel. Elle explique aussi l'importance de la topologie FS dans les différents systèmes métalliques étudiés pour sélectionner les matériaux supraconducteurs. Dans le premier chapitre, nous avons donné un aperçu sur de la DFT avec une courte introduction à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total qui est une méthode de calcul de la structure électronique implémentée dans le codes WIEN2k.

Dans notre thèse de doctorat, nous avons utilisé le code WIEN2k pour calculer la structure électronique, les propriétés magnétiques et la topologie FS et pour analyser les propriétés supraconductrices de tous les composés choisis.

Dans le chapitre 2, les résultats et les discussions sont élaborés pour cette série de composés  $RESn_3$  ( $RE =$  élément terre rare). Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude complète sur la stabilité structurale et magnétique, la structure électronique, la topologie de surface de Fermi des composés  $RESn_3$ . Nous avons montré l'importance du couplage spin-orbite (SOC) dans la structure électronique des composés isoélectroniques et isostructuraux  $RESn_3$  et  $YSn_3$ , où nous trouvons que la structure électronique change au voisinage du niveau de Fermi dans ces composés conduisant aux changements de la topologie de FS.

Les calculs montrent une stabilité énergétique favorable à la structure cubique (Pm-3m) par rapport aux deux autres structures orthorhombiques (Amm2, Cmcm). Nous avons établie dans cette partie une comparaison profonde entre les structures de bandes et la topologie des SFs, nous a permis de confirmer que la structure orthorhombique n'est pas une phase supraconductrice.

L'analyse magnétique concerne la détermination de la phase magnétique la plus stable des composés intermétalliques à partir des différentes configurations magnétiques (non magnétique, ferromagnétique et antiferromagnétique). Il était possible d'évaluer les configurations magnétiques les plus stables de ces composés:  $RESn_3$  ( $RE = Sc, Y, La, Yb, Lu$ ) sont non magnétiques,  $RESn_3$  ( $RE = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Er, Tm$ ) sont de type antiferromagnétique (AFM-A),  $RESn_3$  ( $RE = Dy, Ho$ ) sont de type antiferromagnétique (AFM-C), et le composé  $PmSn_3$  est de type antiferromagnétique (AFM-G). Pour les composés  $RESn_3$  ( $RE = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Yb$ ), les résultats correspondent bien aux résultats expérimentaux rapportés dans la littérature, alors que les autres sont prédictifs.

Les constantes de réseau calculées s'avèrent en très bon accord avec les résultats expérimentaux et les modules de compressibilité sont calculés pour la première fois. Les densités d'états et les densités de charge de valence ont également été étudiées en utilisant les approches GGA et GGA+U. Nous avons également expliqué la liaison chimique des composés  $RESn_3$  à travers l'analyse de la densité d'état et de la densité de charge. La nature métallique de la liaison dans ces composés avec la présence d'une liaison covalente partielle donnent naissance au caractère intermétallique dans ces systèmes. Ces résultats prouvent que le potentiel de coulomb joue un rôle déterminant pour exploiter les propriétés électroniques et magnétiques de cette série de matériaux.

Nous présentons également les propriétés de la surface de Fermi des composés  $5d-RESn_3$  ( $RE = Sc, Y, La$ ) et celles des matériaux  $4f$ -( $YbSn_3$  et  $LuSn_3$ ) pour la première fois. La structure électronique calculée (structures de bande et surfaces de Fermi) de ces composés intermétalliques non-magnétiques nous a permis de les classer en deux catégories: métaux compensés comme  $YbSn_3$  et non compensés  $RESn_3$  ( $RE = Sc, Y, La$  et  $Lu$ ).

Notre but était de comprendre les caractéristiques électroniques et comment la localisation des électrons  $f$  est affectée par le paramètre  $U$  et par le couplage spin-orbite, car l'effet de corrélation des électrons  $f$  des éléments lourds ne peut être négligé dans ces systèmes. Malgré les efforts considérables fournis pour concevoir de nouveaux matériaux supraconducteurs, la compréhension de la théorie de la supraconductivité demeure un défi pour les scientifiques des matériaux.

Bien qu'il soit très coûteux en calculs, il serait intéressant d'analyser la dispersion complète des phonons de ces composés à température ambiante, ce qui pourrait nous donner un aperçu complet du couplage électron-phonon et du  $T_C$  de ces composés. Il serait considéré comme un travail de futur.

## Résumé

Une étude théorique des propriétés structurales, magnétiques et électroniques des composés intermétalliques  $RESn_3$  ( $RE =$  Rare Earth élément) a été réalisée en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité. L'approximation de gradient généralisée +  $U$  a été utilisée pour expliquer la forte répulsion de Coulomb sur les électrons localisés  $4f$  des éléments terres rares. L'interaction spin orbite est également considérée dans ce travail. Le calcul  $GGA+U+SOC$  prédit les propriétés de l'état fondamental des deux structures : orthorhombique et cubique, telles que la stabilité de phase magnétique, la constante de réseau  $a_0$  et le moment magnétique, les quelles sont en bon accord avec les données expérimentales. Les propriétés électroniques calculées, comme les structures de bandes et les surfaces de Fermi des composés intermétalliques non magnétiques, nous ont permis de les classer en deux catégories: les métaux compensés et non compensés.

## Abstract

A theoretical study of structural, magnetic, electronic properties of  $RESn_3$  ( $RE =$  Rare Earth element) intermetallic compounds have been investigated using first principles density functional theory. The generalized gradient approximation+ $U$  formalism has been used to account for the strong on-site Coulomb repulsion among the localized  $RE 4f$  electrons. The spin orbit interaction has also considered in this work.  $GGA+U+SOC$  calculation gives the ground state properties of both structures (orthorhombic, cubic) such as magnetic phase stability, lattice constant  $a_0$  and magnetic moment, which are in good agreement with the experimental data. The calculated electronic structure, like band structures and Fermi surfaces of the nonmagnetic intermetallic compounds enabled us to classify them into two categories: compensated and uncompensated metals.