

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

Thèse de Doctorat en Sciences

Présentée par

Mlle BENAÏSSA Houria

Spécialité: Sciences Physiques

Option: Nanosciences des Matériaux

Intitulé

**Étude *ab-initio* du ferromagnétisme dans les
nitrures pour l'électronique de spin**

Soutenu le 12/02/2019

Devant le jury composé de :

Président :	<i>AMERJ Mohammed</i>	<i>Professeur, U. SBA</i>
Examineurs:	<i>AMARI Sihem</i>	<i>MCA, U. Chlef</i>
	<i>BOUADJEMI Bouabdellah</i>	<i>MCA, U. Mostaganem</i>
	<i>BENSTALI Wissam</i>	<i>MCA, U. Mostaganem</i>
	<i>ABBAR Boucif</i>	<i>Professeur, U. SBA</i>
Encadreur :	<i>BOUHAFS Bachir</i>	<i>Professeur, U. SBA</i>

Année universitaire 2018-2019

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

À la mémoire de ma mère qui est la personne la plus chère à mon cœur. Puisse Allah, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde !

À mon père, à qui je dois la réussite, pour son soutien et sa confiance, sans lesquels je n'aurais pas pu faire ce doctorat et la présente thèse.

À mes frères et sœurs et toute ma famille pour leurs encouragements et leurs soutiens.

À tous celui qui a sacrifié pour m'offrir les conditions propices à ma réussite.

Que ce travail soit l'expression de ma grande affection et un témoignage de ma très profonde gratitude.

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse de doctorat en Sciences a été effectué dans le laboratoire de Modélisation et Simulation en Science des Matériaux (LMSSM) de l'Université de Sidi Bel-Abbès.

Je suis très honoré à remercier de la présence à mon jury de thèse Monsieur Mohammed AMERI, Professeur à l'Université de Sidi Bel- Abbès, et d'avoir accepté de présider le jury de soutenance. C'est un honneur de le compter parmi les membres de mon jury.

C'est également avec plaisir que je remercie Monsieur Boucif ABBAR, Professeur à l'Université de Sidi Bel- Abbès d'avoir accepté de faire parti de mon jury. Je mesure à sa juste valeur le temps qu'il m'accorde.

J'aimerais aussi remercier Monsieur Wissam BENSTAALI, Maîtres de Conférences à l'Université de Mostaganem, pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux en examinant cette thèse, et pour l'honneur qu'il me fait en participant à ce jury.

J'exprime aussi mes remerciements à Monsieur Bouabdellah BOUADJEMI, Maîtres de Conférences à l'Université de Mostaganem, pour avoir accepté de faire partie du jury en tant qu'examineur.

Je souhaiterais remercier Madame Sihem AMARI, Maître de Conférences à l'Université de Chlef, pour le temps qu'elle m'a accordée au cours de cette thèse ainsi que pour l'intérêt qu'elle a portée à mes travaux.

Je tiens tout particulièrement à remercier mon directeur de thèse Monsieur Bachir BOUHAFS, Professeur à l'Université de Sidi Bel-Abbès, qui a contribué à nourrir ma curiosité, et qui, je n'en doute pas, restera des sources d'inspiration. Je tiens le remercier pour son suivi quotidien, pour la grande patience, l'encouragement et la confiance qu'il m'a témoigné. Je tiens à le remercier surtout pour son soutien moral ininterrompu et ses nombreux conseils tout le long de ma thèse.

Je n'oublie évidemment pas mes amis et camarades doctorants du laboratoire de Modélisation et Simulation en Science des Matériaux (LMSSM) de l'Université de Sidi Bel-Abbès, avec lesquels j'ai partagé tous ces moments de doute et de plaisir.

الملخص (بالعربية) :

تستخدم المبادئ الأولى وذلك باستخدام طريقة الموجات المستوية المعدلة الخطية لجهد تام (FP-LAPW) المبنية على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المطبق في برنامج (code-WIEN2k) قمنا بدراسة الخصائص الميكانيكية والإلكترونية والمغناطيسية للمركبات الثنائية MgN. يتم حساب مركب MgN في مراحل بلورية مختلفة: NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), NiAs (B8₁), WZ (B4) و *Pnma* ضمن تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) تم تحديد أبعاد البلورة من خلال حساب ثابت الشبكة ومعاملات الانضغاطية ومشتقاتها وحساب الحجم لكل تركيب الذي تتكون عنده كل بلورة. ومن ثم استخدمنا أسلوب نمج بالك جونسون المعدل (mBJ-GGA-PBE) لحساب مستويات الطاقة وتحديد فجوة الطاقة. مما يمكن أن يعزى ذلك إلى وجود مدارين مستقطبين للدوران في النيتروجين. يظهر المركب الثنائي MgN طابع شبه معدني بلحظة مغناطيسية صحيحة قدرها ($1 \mu_B$) لكل وحدة صيغة وفجوة طاقة نصف معدنية. إن النتائج التي حصلنا عليها كانت تتطابق بشكل كبير مع النتائج التجريبية والنظرية الأخرى.

الكلمات الرئيسية: نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (Density Functional Theory, DFT); نصف المعادن. فرومنتيسم. النيتروجين, MgN.

Résumé (en Français) :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est utilisée pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé binaire MgN. Le composé MgN a été calculé dans différentes phases cristallines: NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), NiAs (B8₁), WZ (B4), et orthorhombique (*Pnma*) en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) et l'approximation de Becke-Johnson modifiée (mBJ-GGA-PBE) pour l'énergie et le potentiel d'échange-corrélation. Les paramètres de maille, les modules de compressibilités, leurs dérivées premières par rapport à la pression et les paramètres internes calculés sont en bon accord avec d'autres données théoriques. La structure de bande électronique et la densité d'états montrent qu'il se produit un caractère demi-métallique et magnétique, qui peut être attribué à la présence des orbitales de type *p* polarisée en spin dans l'azote. Le composé binaire MgN présente un caractère demi-métallique, avec un moment magnétique entier de $1 \mu_B$ par unité de formule et un gap demi-métallique.

Les mots clés : Théorie fonctionnelle de la densité; Demi-métaux; Ferromagnétisme ; Métaux alcalins; Azote ; MgN.

Abstract (en Anglais) :

First-principles full-potential linearized augmented plane-wave method (FP-LAPW) based on density functional theory (DFT) are used to investigate the structural, electronic and magnetic properties of MgN binary compound. The MgN compound in different crystalline phases: NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), NiAs (B8₁), WZ (B4) and *Pnma* is calculated within the generalized gradient approximation (GGA-PBE) and the modified Becke-Johnson approach (mBJ-GGA-PBE) for the exchange-correlation energy and potential. The calculated lattice parameters, bulk moduli, their first-pressure derivatives and internal parameters are in good agreement with the other theoretical data. The electronic band structure and density of states show that half-metallic and magnetic character arises, which can be attributed to the presence of spin polarized *p* orbitals in nitrogen. The MgN binary compound shows half-metallic character with an integer magnetic moment of $1 \mu_B$ per formula unit and half-metallic gap.

Keywords : Density functional theory; Half-metals; Ferromagnetism; Alkali metals; Nitrogen; MgN.

Sommaire

Liste des figures	vi
Liste des tableaux	viii
Chapitre I : Introduction générale	1
Chapitre II : Théorie et méthodes de calculs	7
I. L'équation de Schrödinger et la fonction d'onde	8
I.1. L'approximation de Born-Oppenheimer	9
I.2. L'approximation de Hartree-Fock	10
II. La théorie de la fonctionnelle de la densité	12
II.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	12
II.2. Les équations de Kohn-Sham	13
II.3. Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation	14
II.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	14
II.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	15
II.3.3. La fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE)	16
II.3.4. Les approximations LSDA et GGA avec la polarisation des spins	17
II.3.5. L'approximation modifiée du potentiel d'échange de Becke et Johnson (mBJ)	18
Chapitre III : La méthode FP-LAPW	20
I. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)	21
I.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	21
I.2. Le principe de la méthode LAPW	23
I.3. Les rôles des énergies de linéarisation	24
II. Amélioration de la méthode FP-LAPW	25
II.1. Les fenêtres d'énergie multiple	25

II.2. Développement en orbitales locales	26
III. La méthode LAPW+LO	26
IV. La méthode APW+lo	27
IV.1. Le concept de la méthode FP-LAPW	27
IV.2. Le code WIEN2K	28
IV.2.1. L'initialisation	28
IV.2.2. Le calcul auto-cohérent (Self-Consistent)	29
IV.2.2. La détermination des propriétés	29
Chapitre IV : Résultats et Interprétations	31
I. Introduction	32
II. Détails de calcul	33
III. Les propriétés structurales du composé MgN	38
IV. Les propriétés mécaniques du composé MgN	42
V. Les propriétés dynamiques du composé MgN	44
VI. Les propriétés thermiques du composé MgN	48
VI.1 L'énergie interne	48
VI.2 L'énergie libre de vibration	49
VI.3 L'entropie	50
VI.4 La capacité calorifique	51
VII. Les propriétés magnétiques du composé MgN	56
VIII. La structure de bande du composé MgN	59
XI. La densité d'état du composé MgN	64
XI. La densité de charge spin polarisé du composé MgN	67
Conclusion générale	72
Références	76

Liste des figures

Fig. III.1 : Potentiel «Muffin-Tin» (MT).....	21
Fig. III.2 : Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.....	26
Fig. III.3 : L'organigramme de la méthode FP-LAPW (Code WIEN2K [64]).....	30
Fig. IV.2: Calcul non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume du composé MgN dans les phases NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WZ (B4), NiAs (B81), tétragonale (P4/nmm) et orthorombique (Pnma) en utilisant GGA-PBEsol.....	39
Fig. IV.3: Le spectre de phonons et la densité d'états de phonons totale du composé MgN dans la phase NaCl calculés en utilisant GGA-PBEsol.....	44
Fig. IV.4: Le spectre de phonons et la densité d'états de phonons totale du composé MgN dans la phase ZB calculés en utilisant GGA-PBEsol.....	45
Fig. IV.5: Le spectre de phonons et la densité d'états de phonons totale du composé MgN dans la phase WZ calculés en utilisant GGA-PBEsol.....	46
Fig. IV.6: La densité d'états de phonons projetée pour chaque atome du composé MgN dans les trois phases NaCl, ZB, et WZ calculés en utilisant GGA-PBEsol.....	47
Fig. IV.7: Les dépendances thermiques de l'énergie libre d'Helmholtz F , de l'énergie interne U , de l'entropie S et de la capacité calorifique à volume constant C_v du composé MgN dans les deux phases NaCl et ZB.....	54
Fig. IV.8: La variation du moment magnétique totale μ_{tot} et par atome μ_N en fonction de la longueur de la liaison du composé MgN dans la phase NaCl en utilisant GGA-PBEsol. La ligne verticale (trait tiré) indique la longueur de la liaison à l'équilibre.....	58
Fig. IV.9: Calcul spin-polarisé des structures de bandes de composé MgN dans la phase NaCl calculées pour les deux directions de spins (a) majoritaires et (b) minoritaires en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre, et les deux approximations GGA-PBEsol (trait tiré) et mBJ-GGA-PBEsol (trait plein). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.....	60
Fig. IV.10: Calcul spin-polarisé des structures de bandes de composé MgN dans la phase ZB calculées pour les deux directions de spins (a) majoritaires et (b) minoritaires en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre, et les deux approximations GGA-PBEsol (trait tiré) et mBJ-GGA-PBEsol (trait plein). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.....	61

Fig. IV.11: La variation (a) du gap direct ($\Gamma - \Gamma$) et indirect ($\Gamma - X$) et (b) du gap demi métallique (DM) en fonction du volume du composé MgN dans la phase NaCl en utilisant mBJ-GGA-PBEsol pour les états des spins majoritaires	62
Fig. IV.12: La variation (a) du gap direct ($\Gamma - \Gamma$) et indirect ($\Gamma - X$) et (b) du gap demi métallique (DM) en fonction du volume du composé MgN dans la phase ZB en utilisant mBJ-GGA-PBEsol pour les états des spins majoritaires.	63
Fig. IV.13: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du composé MgN dans les phases (a) NaCl et (b) ZB en utilisant GGA-PBEsol. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états des spins majoritaires et minoritaires, respectivement.	65
Fig. IV.14: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du composé MgN dans les phases (a) NaCl et (b) ZB en utilisant mBJ-GGA-PBEsol. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états des spins majoritaires et minoritaires, respectivement.	66
Fig. IV.15: Présentation en profil du calcul spin-polarisé de la densité de charge totale en utilisant GGA-PBEsol le long de la direction de liaison du composé MgN dans les deux phases NaCl et ZB.	68
Fig. IV.16: Présentation en contour du calcul spin-polarisé de la densité de charge totale pour les états de spins (a) majoritaires et (b) minoritaires, et (c) la densité de charge de spin ($\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$) dans le plan (100) du composé MgN dans la phase NaCl en utilisant GGA-PBEsol.	70
Fig. IV.17: Présentation en contour du calcul spin-polarisé de la densité de charge totale pour les états de spins (a) majoritaires et (b) minoritaires, et (c) la densité de charge de spin ($\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$) dans le plan ($1\bar{1}0$) du composé MgN dans la phase ZB en utilisant GGA-PBEsol.	71

Liste des tableaux

Tableau IV.1: Le groupe d'espace et les coordonnées Wyckoff des différentes structures cristallines utilisées dans notre calcul : CsCl, NaCl, ZB, NiAs, WZ, tétragonale (P4/nmm), et orthorhombique (Pnma).....	34
Tableau IV.2: Les valeurs des calculs non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP), en utilisant GGA-PBEsol, des paramètres de réseau d'équilibre (a (Å), b/a , c/a), positions Wyckoff (x , z) optimisées, modules de compressibilité B (GPa) et leurs dérivés (B'), des énergies de cohésion (E_{coh} en eV/atome) et de formation (E_f en eV/atome) du composé MgN dans les différentes phases NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WZ (B4), NiAs (B81), tétragonale (P4/nmm), et orthorhombique (Pnma), et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles.....	40
Tableau IV.3: Les constantes élastiques C_{ij} (en GPa), module de compressibilité (B en GPa), modules de cisaillement (G en GPa), module d'Young (E en GPa), coefficient de Poisson ν , et le rapport G_H/B du composé MgN dans les trois phases NaCl, ZB et WZ calculées en utilisant GGA-PBEsol, et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles.....	43
Tableau IV.4: Les valeurs des calculs de l'énergie libre d'Helmholtz F (KJ/mol), l'énergie interne U (KJ/mol), la capacité calorifique à volume constant C_v (en J/mol.K) et l'entropie S (en J/mol.K) à 0 K, 300 K et à la température de Debye θ_D du composé MgN dans les deux phases NaCl et ZB.....	55
Tableau IV.5: Les valeurs du moment magnétique total μ_{tot} (en μ_B / molécule) et par atome μ_N (en μ_B /atome) de l'atome N, et des énergies de polarisation de spin ΔE^{FM-NM} (en meV/f.u.) du composé MgN en utilisant GGA-PBEsol dans les phases NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WZ (B4), NiAs (B81), tétragonale (P4/nmm), et orthorhombique (Pnma) comparées à d'autres données théoriques.....	56
Tableau IV.6: Les valeurs du gap direct Γ - Γ (E_g en eV) et du gap demi métallique (gap DM en eV) du composé MgN dans les deux phases NaCl et ZB en utilisant GGA-PBEsol et mBJ-GGA-PBEsol, et comparées à d'autres données théoriques disponibles.....	59

Chapitre I : Introduction générale

L'industrie électronique a été révolutionnée pendant les quatre dernières décennies en raison de la miniaturisation continue de circuits intégrés. Alors que l'électronique exploite la charge de l'électron, l'électronique de spin ou spintronique s'appuie sur une autre caractéristique de ces particules, leur spin. La spintronique, est devenue ainsi le concept de base de la prochaine génération de dispositifs électroniques [1-4]. Les applications de la spintronique sont basées sur des soupapes de spin extrêmement sensible au champ magnétique (la magnétorésistance géante (GMR) de multicouches magnétiques) où deux couches de matériaux magnétiques prennent en sandwich une couche non-magnétique.

Le concept de la spintronique est de prendre l'avantage à la fois de la charge électronique et du spin, et par conséquent ses applications exigent des matériaux magnétiques avec des électrons fortement polarisés en spin au niveau de Fermi [5]. Ceci peut être réalisé par des aimants ferrimagnétiques demi-métalliques (DM) [6] avec une température de Curie plus élevée que la température ambiante. La pierre angulaire de la spintronique est la génération, l'injection et le transport de courants polarisés en spin. Une recherche énorme est consacrée pour concevoir de nouveaux matériaux pour manipuler le courant polarisé en spin pour l'application pratique dans la spintronique [7].

L'approche conventionnelle est basée sur des jonctions tunnel magnétiques (JTM) dans lesquels deux électrodes ferromagnétiques sont séparées par une barrière isolante non magnétique. Dans une JTM, le courant de tunnel dépend de l'orientation de la magnétisation relative des électrodes, un effet connu comme la magnétorésistance tunnel [8].

Une approche alternative est d'utiliser un filtre de spin où le matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique est utilisé comme une barrière dans une jonction tunnel avec des électrodes non magnétiques [9]. Le filtrage de spin compte sur des probabilités différentes pour des électrons avec des spins opposés à être transmis par une barrière d'énergie dépendante de spin du matériau isolant ferromagnétique ou ferrimagnétique. La dépendance en spin de la barrière d'énergie est due à un éclatement des bandes, qui mène un minimum de la bande de conduction et/ou un maximum de la bande de valence à des énergies différentes des électrons de spin majoritaires et minoritaires.

Récemment, de grands progrès ont été réalisés dans les super-réseaux magnétiques, à la fois expérimentalement et théoriquement, où divers phénomènes caractéristiques des propriétés magnétiques et thermodynamiques des super-réseaux magnétiques ont été découverts [10, 11]. Les jonctions tunnels magnétiques (JTM) ont été étudiés de manière intensive en raison de leurs applications prometteuses dans les dispositifs spintroniques, tels que les têtes de lecture des disques durs [12], les oscillateurs hyperfréquences magnétiques aléatoires [13], ainsi que les capteurs ou les mémoires magnétiques non volatiles à accès aléatoire [14-16].

Deux couches ferromagnétiques séparées par une fine couche d'isolant (ou barrière *tunnel*) conduisent à une jonction tunnel magnétique. Les électrons peuvent traverser la fine barrière en appliquant une tension de polarisation entre les couches adjacentes, formant ainsi un courant tunnel. Ce courant tunnel révèle un déséquilibre de spin entre les électrons de spins majoritaires et minoritaires. La polarisation de spin de ce courant tunnel conduit à la magnétorésistance à effet *tunnel*, ou magnétorésistance *tunnel* (TMR) [17, 18]. Les efforts actuels se poursuivent dans deux directions principales: premièrement approfondir les connaissances et les technologies basées sur la TMR, en développant de nouveaux matériaux présentant des polarisations de spin élevées.

Les demi-métaux sont considérés comme les candidats prometteurs pour augmenter la réponse TMR des jonctions tunnels magnétiques (JTM), car ils utilisent des couches magnétiques pour lesquelles les rapports TMR peuvent être déterminés par les polarisations de spins au niveau de Fermi. Au-delà, beaucoup de travaux expérimentaux et théoriques ont été réalisés [19-25]. La plupart des matériaux ferromagnétiques demi-métalliques (DM) sont généralement utilisés sous forme de films minces ou multicouches dans des dispositifs spintroniques [26]. Le composé MgN qui est extrêmement intéressant en raison de sa similarité structurale avec le composé MgO, et largement utilisé comme barrière tunnel dans les jonctions tunnels magnétiques (JTM) [27]. Droghetti *et al.* [27] suggèrent que si le composé MgN peut être fabriqué, le système MgO/MgN peut se présenter comme un nouveau prototype de matériaux pour les jonctions tunnels magnétiques (JTM) n'incorporant aucun métal de transition.

Les matériaux demi-métalliques (DM) [28] qui sont les matériaux les plus importants pour la spintronique, se comportent comme des métaux dans l'une des directions de spins tandis que l'autre direction de spins possède un gap (peuvent être des semiconducteur ou des isolants). En effet, une seule direction des spins est métallique, ce qui entraîne une polarisation de 100% des électrons au niveau de Fermi [28, 29]. Les DM ont montré des applications potentielles dans la

spintronique comme des filtres de spin, des détecteurs, des capteurs, et possèdent une magnétorésistance théoriquement infinie [30].

Les demi-semiconducteurs (DSC) ou les semi conducteur des métaux de transition [31] [32] sont des nouveaux matériaux qui montrent des caractéristiques semiconducteurs, où les électrons et les trous sont polarisés en spin et partagent la même direction de spin, et par conséquent, la polarisation de spin totale est de 100%. Ces nouveaux matériaux se présentent comme des nouveaux candidats potentiels dans des applications attirantes comme la magnétorésistance négative [8, 33] et l'injection et/ou la détection de courants polarisés en spin [34, 35], pour produire et manipuler des courants de spin. D'autre part, si la bande de conduction et de valence se touchent au niveau de Fermi, il s'agit d'une nouvelle classe de matériaux qui sont les semi-conducteurs sans gap (gapless semiconductors). Ces nouveaux matériaux avec des électrons et des trous totalement spin-polarisés ont été proposés pour la première fois par Wang [36].

Actuellement, plusieurs nouveaux matériaux de type d^0 ou les demi-métaux sp avec une hybridation sp attirent beaucoup d'attention [37-43] en raison de l'absence d'atomes de métaux de transition. Ils sont prédits être demi-métalliques par des calculs théoriques [44, 45]. Dans ces composés, les moments magnétiques sont principalement portés par les électrons p de l'anion [46]. Dans cette famille des composés DM de type II^A-V , quelques études ont été menées sur le composé MgN [27, 47-53], qui est considéré comme un matériau possible dans des applications de spintronique.

Volnianska *et al.* [37, 38] et Sieberer *et al.* [53] ont trouvé le ferromagnétisme DM dans de nombreux composés binaires de type II^A-V dans la phase ZB. Ces composés ne contiennent pas d'atomes de métaux de transition. Par conséquent, le mécanisme du ferromagnétisme dans ce type de composés est différent à la fois du double échange et de l'échange $p-d$ qui sont importants dans les composés magnétiques à base de métaux de transition $3d$. Récemment, Rajeswarapalanichamy *et al.* [48], ont étudié les propriétés structurales et magnétiques des nitrures de magnésium en utilisant le code de simulation *ab-initio* de Vienne (VASP). Ozdogan *et al.* [52] ont étudié les propriétés électroniques et magnétiques des pnictides XY ($X = Mg, Ca, Sr$ et $Y = N, P, As, Sb$) dans la phase ZB en utilisant la méthode de la base minimale des orbitales locales non-orthogonales à potentiel total (FPLO) et les deux approximations de la densité de spin locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA). En utilisant la méthode du pseudo-potentiel et des ondes planes implémentée dans le code VASP, Palanichamy *et al.* [54] ont étudié les

propriétés structurales, électroniques, mécaniques et magnétiques des nitrures à base des métaux alcalino-terreux de type XN (X = Ca, Sr, et Ba). Récemment, en utilisant la méthode FP-LAPW implémenté dans le code WIEN2K, Beldi *et al.* [55, 56] ont étudié la stabilité structurale, mécanique et thermodynamique des nitrures et carbures à base des métaux alcalino-terreux.

Yogeswari *et Kalpana* [47] en utilisant la méthode des liaisons fortes combinée avec la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (TB-LMTO) ont étudiés le magnétisme dans les alliages de type ASe_xM_{1-x} (A=Mg, Ca, Sr, Ba; M=B, C et N) pour différentes concentrations. Ils ont trouvé que le ferromagnétisme peut être réalisé dans ces alliages avec la substitution des éléments non-magnétiques, tels que, B, C, et N dans les sites des atomes Se.

Récemment, Mankad *et al.* [50] ont présenté une étude complète des propriétés structurales, électroniques, mécaniques, et vibrationnelles des composés MgN et GdN dans la phase NaCl en utilisant la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) [57, 58]. Ils ont remarqué que les branches de phonons optiques dans le spectre de dispersion de phonons sont fortement dispersives. Dans une étude, Mankad *et al* [59] ont étudié les propriétés thermodynamiques en fonction de la température du composé MgN dans la phase NaCl en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée (DFPT) [60].

Récemment, Gao *et al.* [51] ont étendu leur étude du magnétisme sur les surfaces (111) et (001) du composé MgN. Ils ont montré que les surfaces (001) et (111) à terminaisons d'atomes d'azote préservent leur caractère demi-métallique, mais pour les surfaces (111) à terminaisons d'atomes de magnésium perdent leur demi-métallicité.

Bialek *et al* [49] ont étudié les propriétés électroniques des surfaces (001) et (110) du composé MgN dans les phases NaCl et ZB, respectivement. Ils ont trouvé que les deux surfaces sont demi-métalliques. Kim *et al* [61] ont utilisés la méthode FP-LAPW pour explorer les propriétés magnétiques des films de MgN et MgC déposés sur les surfaces (001) du composé MgO. Wei *et al.* [62] ont étudié l'effet des défauts dans le cas de la cristallisation de MgN dans la phase ZB au moyen du calcul en utilisant la méthode FPLO.

L'état magnétique fondamental de la structure du composé MgN dans la phase NaCl a été étudié par Droghetti *et al.* [27]. Ils ont démontrés que le composé MgN est un demi-métal avec

une interaction spin-orbite négligeable et une enthalpie de formation négative. Shabara *et al.* [63] ont également étudiés les propriétés électroniques et magnétiques du composé MgN dans les phases NaCl et ZB en utilisant les codes FPLO et WIEN2K [64].

Au meilleur de notre connaissance, il n'y a pas d'études détaillées antérieures sur les propriétés structurales, électroniques, mécaniques, et thermiques du composé MgN dans différentes phases.

Le but du présent travail de thèse est de fournir une description détaillée basée sur des calculs de premier-principes des propriétés structurales, magnétiques, mécaniques, thermodynamique, et électroniques du composé MgN. Dans le but fournir une image plus compréhensive du caractère demi-métallique du composé MgN, nous avons examiné l'influence de la structure sur les propriétés magnétiques de ce composé. Nous nous sommes concentrés sur l'établissement de la phase de l'état fondamentale, basée sur l'étude de plusieurs phases cristallines, à savoir, les phases NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WZ (B4), NiAs (B8₁), tétragonale (*P4/nmm*) (qui est une phase CsCl (B2) désordonnée trouvée dans le composé BaO sous pression [65]), et orthorombique (*Pnma*) (qui est la phase la plus stable prédite récemment pour le composé BaCl [66]). Cette étude peut être utilisée comme une base pour comprendre l'effet des orbitales *p* des éléments légers sur les propriétés magnétiques dans cette nouvelle classe de matériaux.

Notre travail se présente de la façon suivant : Le deuxième chapitre traite d'une manière plus ou moins détaillée la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) depuis sa découverte jusqu'à sa contribution à l'étude des propriétés des différents matériaux. Par ailleurs, un aperçu relatif à la méthode linéaire des ondes planes augmentées avec potentiel total (FP-LAPW) est présenté dans le troisième chapitre; car l'ensemble des calculs effectués dans le cadre de cette thèse ont été réalisés avec cette méthode. Quant au quatrième chapitre, il est entièrement consacré aux résultats obtenus et de leurs interprétations et on terminera par une conclusion.

Chapitre II : Théorie et méthodes de calculs

I. L'équation de Schrödinger et la fonction d'onde

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \quad \text{II.1}$$

où:

E : Energie totale du système

Ψ : Fonction d'onde (fonction propre)

H : L'opérateur Hamiltonien donné par la relation suivante

$$H = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{n-n} \quad \text{II.2}$$

\hat{T}_n : L'énergie cinétique des noyaux

\hat{T}_e : L'énergie cinétique des électrons

\hat{V}_{e-e} : L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons

\hat{V}_{e-n} : L'énergie potentielle d'interaction noyaux-électrons

\hat{V}_{n-n} : L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux

Dans le système des unités atomiques les différents termes de l'équation (II.2) s'écrivent sous la forme suivante:

$$H_{tot} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_i|} Z_i + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} Z_i Z_j \quad \text{II.3}$$

où:

Z_i, \mathbf{R}_i, M_i : c'est la charge, la position et la masse du noyau.

e, r_i, m_e : c'est la charge, la position et la masse de l'électron.

Donc l'opérateur Hamiltonien du système peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle. La partie cinétique est constituée de deux termes (T_e) pour les électrons et (T_N) pour les noyaux. Au niveau des contributions à l'énergie potentielle, l'interaction électrostatique entre les électrons et les noyaux (V_{N-e}) est attractive, alors que les interactions électrostatiques entre électrons (V_{e-e}) et entre noyaux (V_{N-N}) sont répulsives.

La solution de l'équation (II.1) conduit à la résolution d'un problème à N corps. Il est hors de question de résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres approximés acceptables, nous avons besoin de faire des approximations.

I.1. L'approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer [67] ont proposé de simplifier l'équation de Schrödinger en considérant la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux. Pour l'atome d'hydrogène dont le noyau est le plus léger, ce dernier est 1836 fois plus lourd que l'électron. Les noyaux se déplacent donc très lentement par rapport aux électrons et donc en première approximation, ils s'adaptent instantanément aux déplacements des noyaux. Born et Oppenheimer négligent l'énergie cinétique T_z des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H = T_e + U_{ee} + U_{eZ} \tag{II.4}$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement T_z , et U_{eZ} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

Alors :

$$H^e = \sum_i - \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \right) - \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} + \frac{1}{2} \sum_{i, i \neq j} \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \tag{II.5}$$

On a donc réduit la complexité du problème. Mais la solution de l'équation (II.5) reste toujours difficile. Il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

I.2. L'approximation de Hartree-Fock

Notons que l'approximation de Born-Oppenheimer réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction Ψ . En outre, tous les termes de l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Les électrons sont alors supposés suivre de manière quasi-instantanée les mouvements de ces derniers. Cette approximation ne suffit cependant pas, elle a seule à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree-Fock [68]. Cette approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron. L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens chacun décrit le comportement d'un seul électron :

$$H = \sum_i H_i \tag{II.6}$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(\vec{r}_i) + u_i(\vec{r}_i) \tag{II.7}$$

Tel que :

$$U_i(\vec{r}_i) = -\sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \tag{II.8}$$

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

$$U_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \tag{II.9}$$

C'est le potentiel de Hartree.

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff} = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \tag{II.10}$$

V_H : Le potentiel de Hartree.

V_N : Le potentiel d'interaction électron-tout autres noyaux.

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger.

On trouve :

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\Psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r})\Psi_i = \epsilon_i\Psi_i(\vec{r}) \quad \text{II.11}$$

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

$$\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots \dots \dots \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2)\Psi_3(\vec{r}_3) \dots \dots \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad \text{II.12}$$

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + \dots E_N \quad \text{II.13}$$

En 1930, Fock [69, 70] a montré que la fonction d'onde de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli car elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Il a corrigé ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde totale est donc remplacée par un déterminant de Slater de fonctions mono-électroniques et est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons.

En exprimant Ψ à l'aide d'un déterminant de Slater [71], l'approximation de Hartree-Fock tient compte plus finement des interactions. Toute une catégorie de méthodes, dites d'interaction de configurations (CI, Configuration Interaction), s'est construite sur cette base. Elles expriment la fonction Ψ à l'aide d'une combinaison linéaire de déterminants, faisant apparaître les effets de corrélation entre électrons, absents dans l'approximation de Hartree-Fock. Leur objectif est d'aboutir à une solution numérique exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée de ces calculs à de tous petits systèmes. Ces limitations ont été contournées en partie par la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT), où c'est à partir de la densité électronique, et non des fonctions d'onde, que l'équation de Schrödinger est résolue. En contrepartie, l'accès aux termes d'échange et corrélation est perdu. Seule une réintroduction explicite permet de les prendre en compte, et la qualité de cette prise en compte constitue même la pierre d'angle sur laquelle les succès de la DFT sont bâtis.

II. La théorie de la fonctionnelle de la densité

A l'opposé de la théorie de Hartree-Fock (Hartree-Fock Approximation) décrivant des électrons individuels en interaction avec le reste des électrons et des noyaux du milieu, la théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur une description du système en entier de manière à constituer une meilleure approximation pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

La théorie de la DFT, comme son nom l'indique, s'est donné pour but de déterminer à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels.

C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [72] et de Fermi [73] 1927. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système existe depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais elle n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes dites de Hohenberg et Kohn [57].

II.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn [57] (1964). Ces auteurs ont démontré :

Premièrement que l'énergie totale d'un système de N électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$:

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \tag{II.14}$$

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité:

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \tag{II.15}$$

Avec ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)d^3r \quad \text{II.16}$$

$$E[\rho(r)] = \langle \Psi/T + V/\Psi \rangle \quad \text{II.17}$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ est universel pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho]$.

II.2. Les équations de Kohn-Sham

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques Ψ_0 qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente. L'équation est donnée par [58]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ion}}(\vec{r}) + V_{\text{H}}(\vec{r}) + V_{\text{xc}}(\vec{r}) \right] \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad \text{II.18}$$

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

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

$V_{\text{H}}(\vec{r})$: le terme de Hartree donné par :

$$V_{\text{H}}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad \text{II.19}$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation E, par rapport à la densité :

$$V_{\text{xc}}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad \text{II.20}$$

Donc les équations de Kohn -Sham peuvent s'écrire sous la forme :

$$H\Psi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad \text{II.21}$$

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

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{xc}(\vec{r}) \quad \text{II.22}$$

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

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j c_{ij} \Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad \text{II.23}$$

Avec $\Phi_j(\vec{k}, \vec{r})$: les fonctions de base.

c_{ij} : Les coefficients de développement.

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

$$(H - \Phi \epsilon_i S) c_i = 0 \quad \text{II.24}$$

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, on est obligé de passer par d'autres approximations pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation.

II.3. Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation

La fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ a été développée dans la littérature suivant plusieurs approximations, parmi lesquelles on cite les suivants :

II.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

La première approximation qui a été envisagée consiste à définir une référence pour laquelle nous disposons d'une expression aussi précise que possible de la fonctionnelle en question, et la forme la plus simple est celle de la densité locale (LDA, Local Density Approximation, ou LSDA, Local Spin-Density Approximation). L'idée de LDA est de remplacer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. En d'autres termes, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charges d'un gaz non-homogène a une densité similaire a une distribution de charges d'un gaz homogène. Elle repose

sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(\mathbf{r})$.

L'énergie d'échange-corrélation s'exprime d'ors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d^3r \quad \text{II.25}$$

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'approximation de la densité de spin locale (LSDA : Local Spin Density Approximation), ou l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})) d^3r \quad \text{II.26}$$

Dans la LSDA, l'énergie d'échange et de corrélation est composée deux termes :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad \text{II.27}$$

Où $\varepsilon_x(\rho)$ l'énergie d'échange et $\varepsilon_c(\rho)$ l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle ε_{xc} peut-être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [74], Cerperley et Alder [75], Perdew et Zunger [76], Kohn et Sham [58], Hedin et Lundqvist [77] et Perdew et Wang [78].

II.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Une autre approximation très intéressante est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [79]. Cette dernière considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient, une expression similaire à l'équation (II.25) est utilisée, mais avec $\varepsilon_{xc}(\rho)$ remplacé par une fonction locale de la densité et de la grandeur de son gradient, $\varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|)$.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) f[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|] d^3r \quad \text{II.28}$$

La fonctionnelle de type GGA. D'une manière générale, elles donnent des résultats meilleurs que la LDA. Par contre, elles sous-estiment les énergies de liaisons, et surestiment les longueurs de liaisons. Une des fonctionnelles GGA les plus utilisées actuellement en physique du solide est la fonctionnelle PBE de Perdew, Burke et Ernzerhof [79].

Dans plusieurs cas la GGA donne des améliorations par rapport à la LDA, en particulier lorsque les propriétés dépendent des détails de densité locale [80], comme les systèmes magnétiques. Les

calculs GGA nous donnent l'état fondamental correct [81]. En générale la LSDA a une mauvaise réputation concernant le calcul des propriétés magnétiques [82]. C'est pour cette raison que nos calculs sont basés sur la GGA [83].

II.3.3. La fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE)

Dans la fonctionnelle GGA-PBE 1996 [79], un terme de correction $h(n, r_s, t)$ est ajouté à la partie corrélation ϵ_x . L'énergie de corrélation est une fonctionnelle de la densité relative de polarisation de spin, $\tilde{\rho} = (\rho_\uparrow - \rho_\downarrow) / (\rho_\uparrow + \rho_\downarrow)$,

$$E_c^{GGA} = \int \rho(r) \epsilon_c^{homo}(\tilde{\rho}, r_s) + H(\tilde{\rho}, r_s, t) d^3r \quad \text{II.29}$$

Où $t \propto |\nabla\rho|/\rho$.

La fonctionnelle obéit aux conditions suivantes [84] :

- i) Pour une lente variation du gradient de densité, h est exprimé par un développement du second ordre du gradient.
- ii) Pour une variation rapide du gradient de densité, $h \rightarrow \epsilon_c^{homo}$
- iii) Pour une échelle uniforme, h est constant.

L'énergie d'échange est construite comme suit :

$$E_x^{GGA} = \int \rho(r) \epsilon_x^{homo} \rho(r) F_x(s) d^3r \quad \text{II.30}$$

Résolution des équations de Kohn-Sham

Le choix d'une base pour les fonctions d'ondes est indispensable pour la résolution des équations de Kohn-Sham que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad \text{II.31}$$

où $\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients du développement.

La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (II.1).

On commence par injecter la densité de charge initiale p , pour diagonaliser l'équation séculaire $(H - \sum_i \epsilon_i S) c_i = 0$ (H représente la matrice Hamiltonienne et S la matrice de recouvrement). Ensuite, la nouvelle densité de charge p_o est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_j |\Psi_j(k, r)| \quad \text{II.32}$$

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad \text{II.33}$$

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

II.3.4. Les approximations LSDA et GGA avec la polarisation des spins

Pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la direction de polarisation de spin (la densité électronique $\rho \uparrow$ pour les spins majoritaires est différente que la densité électronique $\rho \downarrow$ pour les spins minoritaires). L'approximation locale de la densité de spin (LSDA) est alors utilisée. L'énergie d'échange et corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non.

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) dr \quad \text{II.34}$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow, |\nabla \rho \uparrow|, |\nabla \rho \downarrow|) dr \quad \text{II.35}$$

Pour les états de spin polarisés, il existe d'autres types de fonctionnelles, comme celles de Perdew *et al.* [78] et de von Barth et Hedin [85].

II.3.5. L'approximation modifiée du potentiel d'échange de Becke et Johnson (mBJ)

Une nouvelle approche du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [86], a été récemment présentée par Tran et Blaha [87]. Il s'agit de l'approximation du potentiel de Becke et Johnson modifiée (mBJ), qui a été implémentée dans le code WIEN2K [64].

Tran et Blaha [88] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [86] sur plusieurs matériaux. Ce potentiel a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte, c.à.d. le potentiel effectif optimisé (OEP). Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des valeurs d'énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha [87] ont introduit une modification du potentiel BJ dans sa forme originale et ils ont obtenus un bon accord avec les valeurs des gaps calculés par d'autres approches plus coûteuses comme les fonctionnelles hybrides [89-91] et la méthode *GW* [92-94].

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [87] est définie par la forme suivante:

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c-2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad \text{II.36}$$

où $\rho_{\sigma} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}(r)|^2$ est la densité des électrons, $t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla \Psi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \Psi_{i,\sigma}(r)$ est la densité de l'énergie cinétique, et

$$V_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right) \quad \text{II.37}$$

est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [95] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien crée par le trou d'échange.

Le terme x_{σ} dans l'équation (II.37) a été déterminé à partir de $\rho_{\sigma}(r)$, $\nabla \rho_{\sigma}(r)$, $\nabla^2 \rho_{\sigma}(r)$ et $t_{\sigma}(r)$; tandis que le terme $b_{\sigma}(r)$ a été calculé en utilisant la relation suivante:

$$b_{\sigma}(r) = \left[\frac{x_{\sigma}^3(r) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi \rho_{\sigma}(r)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{II.38}$$

L'indice σ est la notation de spin. Dans l'équation (II.36), c a été choisi de telle façon qu'elle dépendra linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{\nabla\rho(r)}{\rho(r)}$ [87]:

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cellule}} \int_{cellule} \frac{|\nabla n(r')|}{n(r')} d^3r' \right)^{1/2} \quad \text{II.39}$$

α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha=-0.012$ (sans dimension) et $\beta=1.023$ bohr^{1/2}) et $V_{cellule}$ est le volume de la cellule.

L'équation (II.36) a été choisie de manière à rétablir le potentiel d'échange de la LDA $V_x^{LDA}[\rho(r)] = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} (2\rho_\sigma(r))^{\frac{1}{3}}$ (quelque soit la valeur de c) pour une densité d'électrons Constante. En plus, le potentiel BR $V_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est pris égal au potentiel de Slater $V_{x,\sigma}^{Slater}(r)$ qui représente la moyenne du potentiel de Hartree-Fock [71] ($V_{x,\sigma}^{BR}(r) \approx V_{x,\sigma}^{Slater}(r)$). Il en résulte que le potentiel BR se réduit à 3/2 du potentiel V_x^{LDA} , et le second terme de l'équation (II.36) (sans $(3c-2)$) se réduit en $-\frac{1}{2}V_x^{LDA}$ puisque $t_\sigma = \left(\frac{3}{20}\right)(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \times (2\pi_\sigma)^{\frac{5}{2}}$ pour une densité constante.

Pour $c=1$, le potentiel original de BJ est reproduit. En variant le paramètre c pour un matériau donné, il a été constaté [87] que pour plusieurs matériaux, l'énergie gap augmente d'une façon monotone par rapport à c . Pour les matériaux à faible gap, le paramètre c_{opt} (la valeur de c qui mène à un accord parfait par rapport à l'expérience) s'étend de 1.1 à 1.3, alors que pour les matériaux à large gap, le paramètre c_{opt} est plus grand (sa valeur varie de 1.4 à 1.7).

En s'inspirant du principe des fonctionnelles hybrides écrantées (Screened Hybrid Functional, HSE) [96], Tran et Blaha [87] ont utilisé l'équation (II.36) pour ajuster la valeur du paramètre c par rapport à la valeur de c_{opt} . Donc, l'équation (II.36) est considérée comme étant une sorte du potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange exact est donnée par ce paramètre c .

A titre indicatif, les résultats GGA et mBJ-GGA de l'énergie de gap calculées par Koller *et al.* [97, 98] ont été comparés à d'autres résultats théoriques (*GW*) et expérimentaux, pour quelques matériaux qui sont utilisés pour tester la fiabilité du potentiel mBJ.

Chapitre III : La méthode FP-LAPW

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

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [99, 100]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

I.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [101]. 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 MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'ondes 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 MT et ondes planes dans la région interstitielle (Fig. III.1).

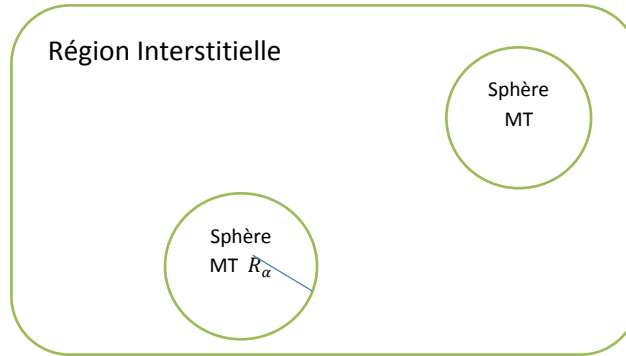


Fig. III.1 : Potentiel «Muffin-Tin» (MT)

Alors la fonction d'onde $\Phi(\mathbf{r})$ est de la forme :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III.1}$$

où

Ω : Le volume de la cellule.

$C_{\mathbf{G}}$ et A_{lm} : 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 :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right\} r U_1(r) = 0 \quad \text{III.2}$$

où

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

E_l : représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (III.2) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [101] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad \text{III.3}$$

où

U_1 et U_2 : sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (III.3) 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 la 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. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

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

L'origine est prise 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 (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l 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 $U_l(\mathbf{R}_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (III.4). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(\mathbf{R}_\alpha)$ 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 ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [102, 103] et par Andersen [101]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r})$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

I.2. Le principe de la méthode LAPW

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères muffin-tin sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (II.23) et la fonction $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad \text{III.5}$$

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

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{i^{l/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III.6}$$

où :

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. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_1 diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_1 peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_1 et de l'énergie E_1 .

$$U_1(E, r) = U_1(E_1, r) + (E - E_1)\dot{U}_1(E, r) + \mathcal{O}[(E - E_1)^2] \quad \text{III.7}$$

où :

$\mathcal{O}[(E - E_1)^2]$: représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode 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 de précision, par rapport à la méthode APW, qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_1)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_1)^*$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_1 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 représente une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_1 est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_1 sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubler [104] 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 LAPW standard pour $N = 2$ et E_1 , proche de E_{1z} , tandis que pour $N > 2$ 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 [105] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de coupure (cut-off) des ondes planes.

I.3. Les rôles des énergies de linéarisation

Les fonctions U_1 et \dot{U}_1 sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. 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 semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

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_l 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_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

II. Amélioration de la méthode FP-LAPW

La méthode LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [101]. Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie E_l au centre des bandes. Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états semi-cœur, états intermédiaires entre un état de valence et un état de cœur, le choix d'une seule valeur d'énergie E_l peut s'avérer insuffisant.

C'est le problème fondamental de l'état 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 locale.

II.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_l [101]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la figure IV.2. 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_l 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_l et \tilde{u}_l 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.

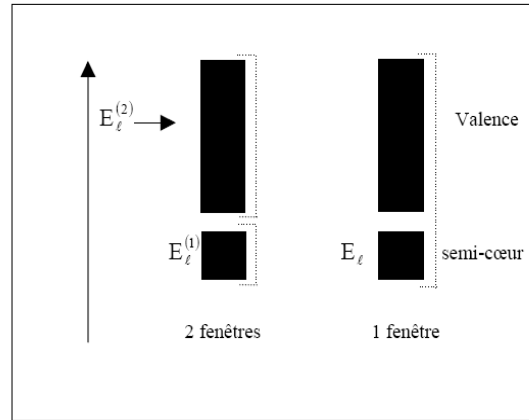


Fig. III.2 : Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur

II.2. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_i [101]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_i n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [104, 106] et les métaux de transition [105, 107, 108]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur, Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

III. La méthode LAPW+LO

Dans notre cas le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes des bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Singh [108] 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 ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO:

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha \quad \text{III.8}$$

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

IV. La méthode APW+lo

Le problème de la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO, au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base. Récemment, une approche alternative est proposée par Sjöstedt *et al.* [109] nommée la méthode APW+lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens, APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. L'ensemble des fonctions de base APW+lo contient deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{3/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III.9}$$

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (*lo*) différentes de celle de la méthode LAPW+LO, définies par:

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III.10}$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [110].

IV.1. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves: FP-LAPW) [111] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les

régions interstitielles, ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin-tin et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III.11}$$

De la même, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III.12}$$

IV.2. 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 [112]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [113], les minéraux [114], les surfaces des métaux de transition [115], les oxydes non ferromagnétiques [116], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [117].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2K [64]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure II.3. 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 :

IV.2.1. 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 les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

lstart: il 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 ta 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*.

IV.2.2. Le 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 : il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

lapw1 : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres,

lapw2 : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

lcore : il calcule les états et les densités de cœur,

mixer: il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

IV.2.2. La détermination des propriétés

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

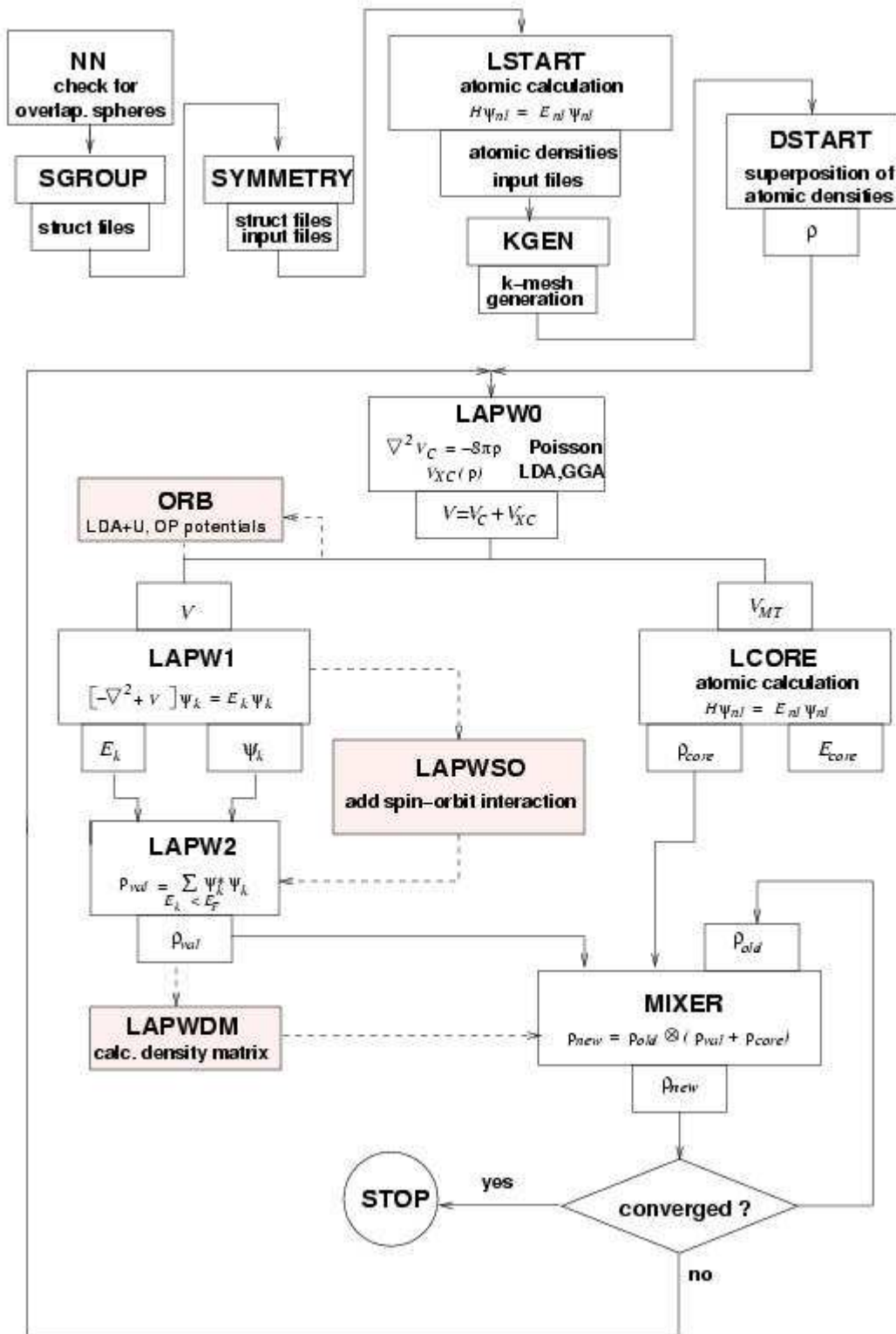


Fig. III.3 : L'organigramme de la méthode FP-LAPW (Code WIEN2K [64]).

Chapitre IV : Résultats et Interprétations

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les différents résultats issus de nos calculs la stabilité structurale et des propriétés électroniques et magnétiques du composé MgN. La méthode de premiers principes dans l'approximation de gradient généralisé (GGA-PBEsol) et l'approche de Becke-Johnson modifiée (mBJ-GGA-PBEsol) pour déterminer l'énergie d'échange et de corrélation ont été utilisées pour étudier les propriétés structurales, électronique, mécaniques, et thermiques de composé MgN dans différentes phases (NaCl, CsCl, ZB, WZ, NiAs, tétragonale ($P4/nmm$) et orthorombique ($Pnma$)). Nous avons trouvé que la phase NaCl est la phase la plus stable.

La phase ferromagnétique est favorisée énergétiquement par rapport aux phases non magnétiques, sauf pour les phases CsCl et tétragonale ($P4/nmm$). Les propriétés mécaniques calculées pour les phases NaCl, ZB et WZ ont montré qu'elles sont mécaniquement stables. Considérant la dynamique des phonons de MgN dans les phases NaCl, ZB et WZ, nous avons observé que le composé MgN dans les phases NaCl et ZB est dynamiquement stable. À partir de la structure de bande électronique et de la densité d'états, le composé MgN montre un comportement demi-métallique dans les phases NaCl et ZB.

La phase NaCl s'est avérée avoir un caractère demi-métallique robuste par rapport à la compression et à l'expansion du réseau. Le caractère demi-métallique et magnétique trouvé dans le composé MgN est attribué à la présence d'orbitales $2p$ polarisée en spin de l'atome d'azote. Nous avons trouvé que le composé MgN dans les phases NaCl et ZB est un ferromagnétique demi-métallique avec un moment magnétique de $1 \mu_B$ par unité de formule et des intervalles demi-métalliques de 0,01 eV (1,34 eV) et 0,57 eV (1,85 eV) dans le GGA-PBEsol (mBJ-GGA-PBEsol) pour les phases NaCl et ZB respectivement.

Dans ce travail, les calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2K [64]. Pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation, l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBEsol) telle que développés par Perdew *et al.* en 2008 (qu'on note généralement PBE) [118, 119] a été utilisée. Cependant pour les propriétés électroniques, en plus de l'approximations citée, celle de mBJ GGA-PBE qui est une combinaison de la partie du potentiel d'échange de TB-mBJ et la partie du potentiel de corrélation de GGA-PBEsol [86, 87] a été également appliquée.

Dans ce travail, on a utilisé cette nouvelle approche pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation, comme celle de Tran Blaha modifiée [87] de la partie d'échange de Becke-Johnson (TB-mBJ) [86], qui est introduite récemment. C'est une alternative pour la méthode GW ou la

fonctionnelle hybride, et qui peut atteindre une précision comparable. La combinaison de l'échange de TB-mBJ et la corrélation de la LDA ou GGA-PBE produit des valeurs de gaps précises pour de nombreux semi-conducteurs et isolants [87, 97, 98, 120-122].

II. Détails de calcul

Dans ce travail, les calculs ont été effectués en utilisant le code WIEN2k [64] qui est une application directe de la méthode FP-LAPW [109, 110, 113, 123]. Cette méthode est basée sur des ondes planes augmentées avec linéarisation, associées avec des orbitales locales, pour permettre le calcul des structures de bandes électroniques, des moments magnétiques, des densités d'états et des densités de charge d'un cristal périodique en utilisant comme point de départ le réseau de Bravais ainsi que le groupe de symétrie spatial. La maille est divisée en deux régions; la région représentée par des sphères atomiques (dites sphères muffin-tin) centrées sur les noyaux, et la région interstitielle située entre les sphères. Dans les sphères muffin-tin la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans les interstices, elle est décrite par des ondes planes. D'un point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (du cœur et de valence) sont pris en compte dans le calcul et qu'on ne peut pas faire d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite «tous électrons» et à «potentiel total», et c'est pour cette raison que cette approche est l'une des méthodes les plus exactes disponibles actuellement.

Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques jusqu'à $l=10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure $R_{MT} \times K_{MAX}=8$. ($R_{MT} \times K_{MAX}$ détermine les fonctions de base ou la taille de la matrice avec R_{MT} le plus petit rayon muffin-tin et K_{MAX} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres).

L'approximation du gradient généralisé (GGA-PBEsol) de Perdew *et al.* [118] qui est une forme améliorée de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [79] et l'approche de Becke-Johnson modifiée (mBJ-GGA-PBEsol) [87] ont été utilisés pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation. Les configurations électroniques atomiques utilisées dans cette étude sont Mg: [Ne] $3s^2$ et N: [He] $2s^2 2p^3$. La zone de Brillouin a été échantillonnée suivant le schéma de Monkhorst *et Pack* [124], et pour notre composé, nous avons utilisé un ensemble de points k dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ) de $11 \times 11 \times 11$ pour les phases cubiques (CsCl, NaCl et ZB), $10 \times 10 \times 13$ pour la

phase tétragonale ($P4/nmm$), et $14 \times 14 \times 7$, $13 \times 13 \times 7$, et $9 \times 10 \times 14$ pour les phases NiAs, WZ et orthorombique ($Pnma$), respectivement.

Nous avons considéré que les calculs auto-cohérents sont convergés lorsque l'énergie totale est stable à 0.01 mRy. Les rayons muffin-tin (MT) de 2.00 et 1.95 bohr pour Mg et N, respectivement, ont été adoptés. La densité d'états totale (DOS) a été obtenue en utilisant la méthode tétraédrique modifiée [125] avec un échantillonnage dense de $17 \times 17 \times 17$ points k pour les deux phases NaCl et ZB.

Les calculs des propriétés mécaniques du composé MgN dans les trois phases NaCl, ZB et WZ ont été effectués en utilisant l'approche de super cellule dans le cadre du théorème de Hellmann-Feynman [126] implémentée dans le code WIEN2K [64]. Ceci est effectué en évaluant les forces dues au déplacement fini d'un atome par rapport à sa position d'équilibre.

Tableau IV.1: Le groupe d'espace et les coordonnées Wyckoff des différentes structures cristallines utilisées dans notre calcul : CsCl, NaCl, ZB, NiAs, WZ, tétragonale ($P4/nmm$), et orthorombique ($Pnma$).

	N°	Groupe d'espace	Cation	Anion
CsCl (B2)	221	$Pm\bar{3}m$	0,0,0	1/2, 1/2, 1/2
NaCl (B1)	225	$Fm\bar{3}m$	0,0,0	1/2, 1/2, 1/2
ZB (B3)	216	$F4\bar{3}m$	0,0,0	1/4,1/4,1/4
NiAs (B8 ₁)	194	$P6_3/mmc$	0,0,0	1/3,2/3,1/4
WZ (B4)	186	$P6_3mc$	1/3,2/3,0	2/3,1/3, u
CsCl désordonnée	129	$P4/nmm$	1/4,1/4, z	3/4,1/4,1/2
Orthorombique	62	$Pnma$	$x,1/4,z$	$x,1/4,z$

Le package PHONOPY [127] a été utilisé pour évaluer les spectres des phonons. Au meilleur de notre connaissance, aucune donnée expérimentale n'a été rapportée pour le composé MgN dans les trois phases NaCl, ZB et WZ dans la littérature. Dans cette étude, les super-cellules $2 \times 2 \times 2$ pour les phases cubiques NaCl, ZB et $2 \times 2 \times 1$ pour la phase hexagonale WZ ont été adoptées avec une amplitude de déplacement de 0.02 bohr.

Pour éviter les erreurs dans le calcul de la densité d'états de phonons, un échantillonnage dense de $50 \times 50 \times 50$ selon le schémas de Monkhorst-Pack a été utilisé [124]. Les propriétés mécaniques, y compris les constantes élastiques C_{ij} et les propriétés dynamiques du réseau (spectre des phonons) sont d'une importance fondamentale lorsqu'on considère la stabilité de phase d'un composé à une pression et une température données.

Les différentes phases cristallines candidates CsCl, NaCl, zinc-blende (ZB), NiAs, wurtzite (WZ), tétragonale ($P4/nmm$) et orthorhombique ($Pnma$) utilisées dans nos calculs dans l'étude de la stabilité structurale du composé MgN sont reporté dans le Tableau IV.1 (voir Fig. IV.1).

Nos résultats sont présentés dans ce qui suit et nous nous sommes concentrés sur les détails relatifs à l'évaluation des paramètres d'équilibre, des moments magnétiques et de la structure électronique dans le but d'extraire les propriétés physiques de ce matériau.

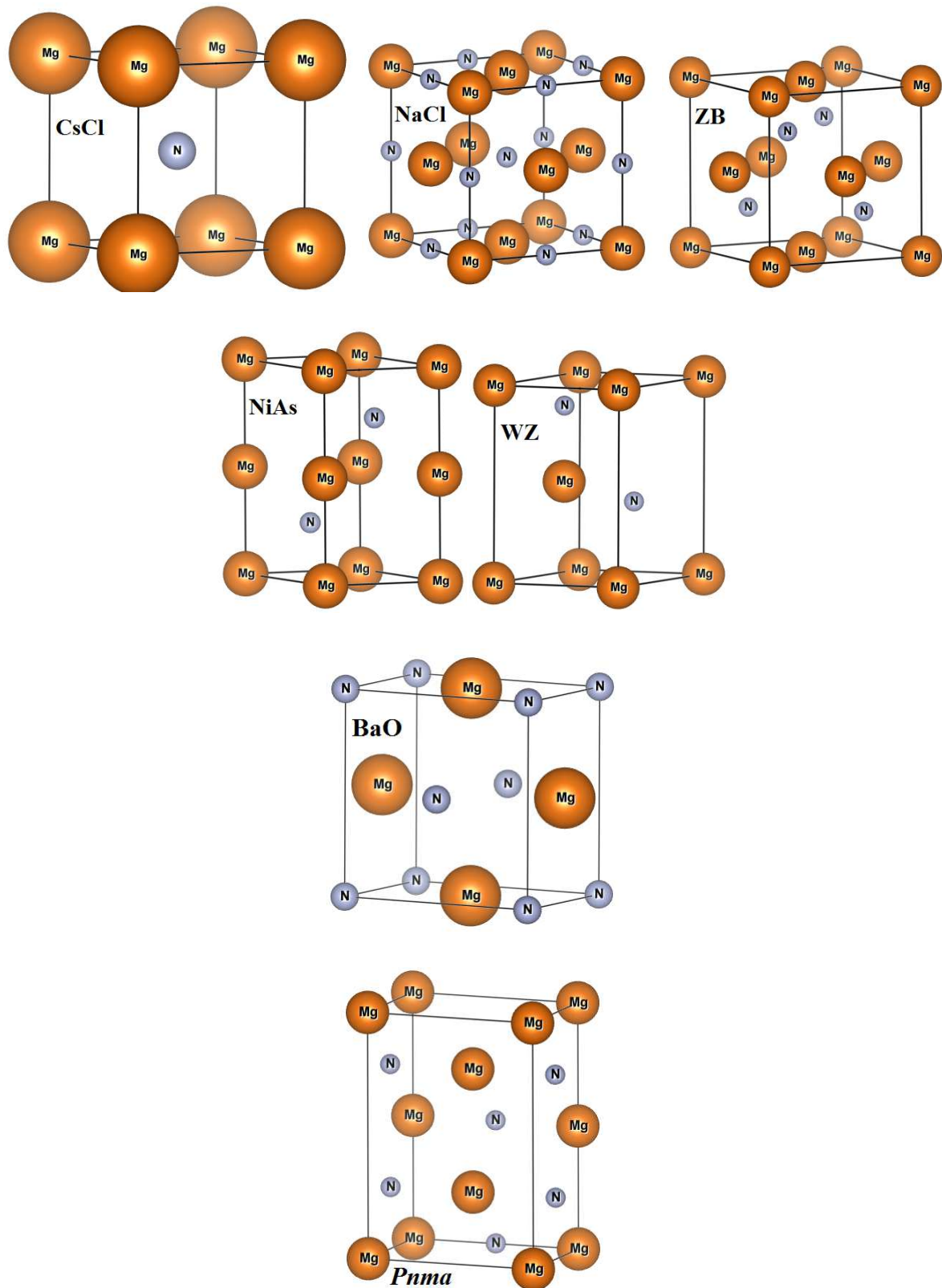


Fig. IV.1 : Les différentes phases cristallines utilisées dans notre calcul : CsCl, NaCl, ZB, NiAs, WZ, tétragonale BaO ($P4/nmm$) et orthorhombique ($Pnma$).

Pour l'étude des propriétés structurales à l'équilibre, il est nécessaire dans un premier temps d'effectuer un calcul auto-cohérent de l'énergie totale (calcul self-consistent) et ceci pour plusieurs valeurs du paramètre de maille (valeurs voisines de la valeur expérimentale).

La procédure utilisée pour la détermination des propriétés structurales au voisinage de l'équilibre, consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs de volume et ensuite l'optimisation des paramètres internes pour la structure spinelle normale, et différentes valeurs de volume, des rapports b/a et c/a , et ensuite l'optimisation des paramètres internes pour la structure spinelle inverse. La seconde étape consiste à déterminer les données structurales, à savoir le paramètre du réseau de l'équilibre a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' ; par ajustement de l'énergie totale à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [128] donnée par:

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B' P}{B} \right)^{-1/B'} \quad \text{IV.1}$$

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

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{IV.2}$$

La dérivé du module de compressibilité B' est déterminé par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad \text{IV.3}$$

Avec V_0 : le volume d'équilibre à l'état fondamental.

III. Les propriétés structurales du composé MgN

Les propriétés structurales du composé MgN ont été présentées dans la figure IV.2 et Tableau IV.2. Nous avons calculé l'énergie totale en fonction du volume de composé MgN dans les différentes phases (NaCl, CsCl, ZB, WZ, NiAs, tétragonale ($P4/nmm$), et orthorombique ($Pnma$)) pour les configurations de d'état fondamental ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM).

Les propriétés de l'état fondamental du composé MgN dans les différentes phases et les deux configurations magnétiques (FM et NM) ont été évaluées en ajustant les valeurs calculées avec l'équation d'états de Murnaghan [128]. Comme le montre la figure IV.2, la phase NaCl, qui a la configuration de l'état fondamental FM, est la phase la plus stable.

Les calculs avec et sans polarisation de spins des paramètres de réseau, (a en Å, b/a , c/a), du module de compressibilité (B en GPa), et sa première dérivés par rapport à la pression (B'), pour le composé MgN dans les différentes phases sont énumérés dans le Tableau IV.2 ainsi que d'autres résultats théoriques disponibles.

L'approximation GGA-PBEsol utilisée dans cette étude donne un paramètre de réseau inférieure aux valeurs obtenues par d'autres calculs utilisant GGA, à l'exception des résultats de la Réf. [49] pour la structure NaCl (avec un paramètre de réseau de 4.20 Å). GGA-PBEsol est bien connu pour donner des valeurs de paramètre de réseau plus ou moins inférieures à celles calculées par GGA-PBE [129].

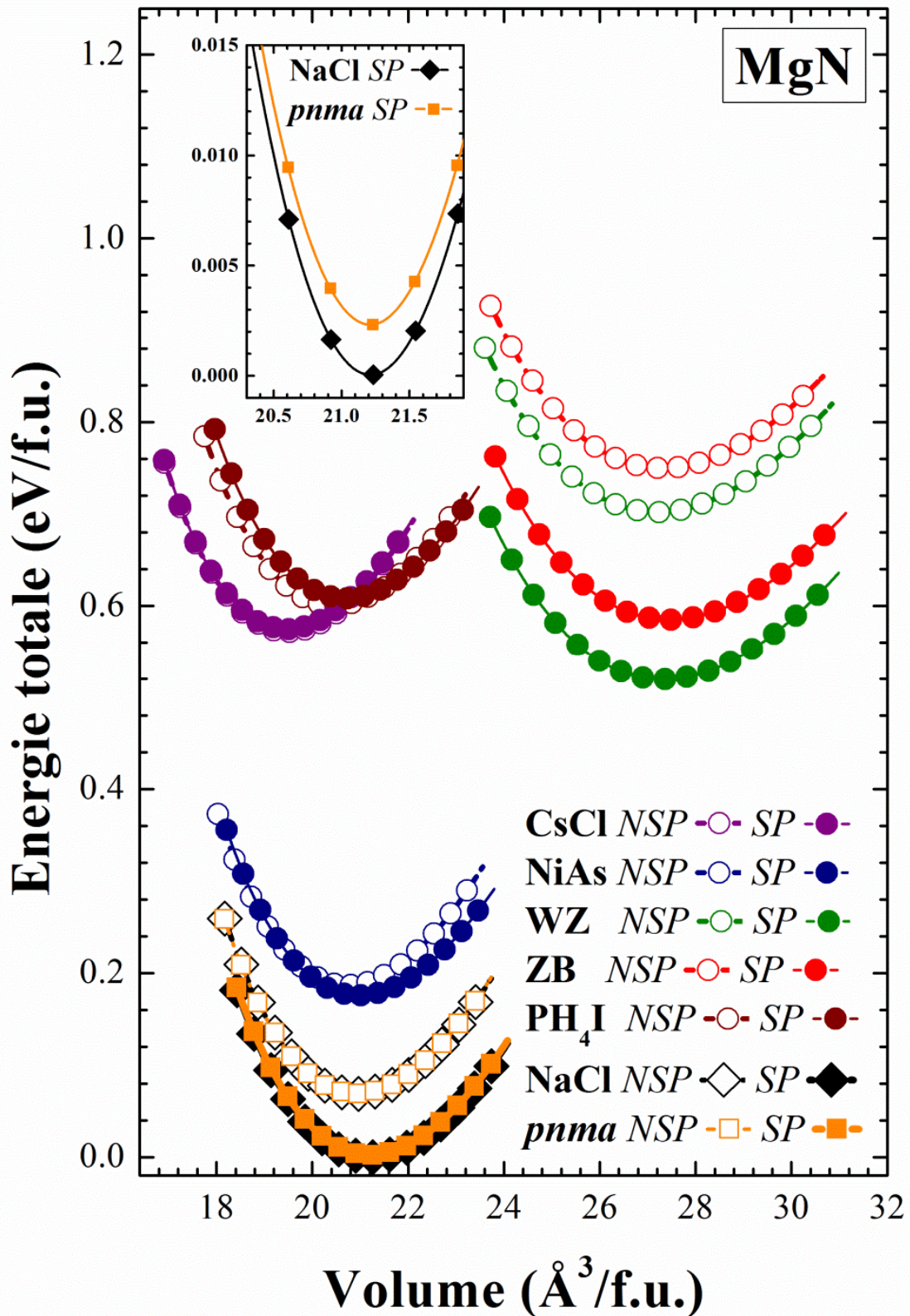


Fig. IV.2: Calcul non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume du composé MgN dans les phases NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WZ (B4), NiAs (B81), tétragonale ($P4/nmm$) et orthorhombique ($Pnma$) en utilisant GGA-PBEsol.

Tableau IV.2: Les valeurs des calculs non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP), en utilisant GGA-PBEsol, des paramètres de réseau d'équilibre (a (Å), b/a , c/a), positions Wyckoff (x , z) optimisées, modules de compressibilité B (GPa) et leurs dérivés (B'), des énergies de cohésion (E_{coh} en eV/atome) et de formation (E_f en eV/atome) du composé MgN dans les différentes phases NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WZ (B4), NiAs (B81), tétragonale ($P4/nmm$), et orthorombique ($Pnma$), et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles.

				a	b/a	c/a	x	z	B	B'	E_{coh}	E_f
CsCl			NSP	2.69					137	4.01		
			SP	2.69					135	4.33	3.44	-0.86
NaCl			NSP	4.38					131	4.01		
			SP	4.39					126	3.88	3.73	-1.16
	Calc.	[47]	LSDA	4.31								-1.22
		[48]	GGA	SP	4.48				101	3.84	3.81	
		[27]	LSDA		4.34							-1.82
		[27]	GGA		4.44							-1.18
		[49]	GGA		4.20							
		[50]	GGA		4.43				114			
ZB			NSP	4.78					94	4.06		
			SP	4.79					92	4.08	3.44	-0.86
	Calc.	[27]	LSDA	4.73								
		[27]	GGA		4.83							
		[52]	LSDA	SP	4.74							
		[52]	GGA	SP	4.84							
WZ			NSP	3.42		1.57		0.378	95	4.03		
			SP	3.43		1.57		0.379	93	4.08	3.48	-0.90
			NSP	2.90		1.97			133	4.07		
NiAs			SP	2.96		1.93			112	4.81	3.65	-1.06
			NSP	3.78		0.76		0.129	130	4.00		
$P4/nmm$			SP	3.78		0.76		0.143	128	3.96	3.43	-0.85
			NSP	6.30	0.70	0.48	0.125	0.752	132	4.01		
$Pnma$							(0.375)	(0.249)				
			SP	6.28	0.70	0.49	0.125	0.752	126	3.86	3.73	-1.16
						(0.375)	(0.249)					

Nous avons également calculé l'énergie de cohésion du composé MgN, qui est la différence entre l'énergie totale par atome du composé MgN et les énergies totales des atomes libres Mg et N. L'énergie totale utilisée a été minimisée par rapport à la configuration électronique et de spins en utilisant les calculs spin-polarisés. L'énergie de cohésion par atome E_{coh} du composé MgN dans les différentes phases a été calculée en utilisant la relation suivante [130-132] :

$$E_{coh}^{MgN} = \frac{E_{solide}^{MgN} - Z \times (E_{atome}^{Mg} + E_{atome}^N)}{Z}$$

où Z est le nombre de formules MgN par unité de cellule, E_{solide}^{MgN} est l'énergie totale du composé MgN, et E_{atome}^{Mg} et E_{atome}^N sont les énergies spin-polarisés des atomes isolés.

D'après le Tableau IV.2, l'énergie de cohésion calculée pour le composé MgN dans la phase NaCl est d'environ 3.73 eV/atome. Ceci est comparable à 3.81 eV/atome obtenu en utilisant l'approche GGA-PBE par Rajeswarapalanichamy *et al.* [48]. L'énergie de cohésion de Mg et N sous forme de cristaux purs peuvent provenir du type de liaison approprié à des structures très différentes.

Le composé MgN sous pression a de nombreuses phases avec une liaison qualitativement différente qui, néanmoins, a des énergies de cohésions très similaires. Les différences d'énergie de cohésion entre les phases considérées pour le composé MgN sont remarquablement petites. L'énergie de cohésion qui représente la quantité d'énergie nécessaire pour décomposer le composé en atomes isolés fournit une indication de la force de la liaison.

En utilisant l'énergie de cohésion comme critère de stabilité, nous avons trouvé que les deux phases NaCl et orthorombique ($Pnma$) sont les phases préférées pour ce composé. D'après le Tableau IV.2, ces deux phases ont l'énergie de cohésion la plus élevée de 3.73 eV/atome, alors que la phase tétragonale ($P4/nmm$), possède l'énergie de cohésion la plus faible de 3.43 eV/atome.

D'un autre côté, une autre mesure de la stabilité relative est l'énergie de formation E_f . Nous avons évalué l'énergie de formation du composé MgN dans les différentes phases en utilisant l'équation [130-133] ci-dessous:

$$E_f^{MgN} = E_{coh}^{MgN} - E_{coh}^{Mg} - E_{coh}^N$$

où E^{MgN} est l'énergie totale d'équilibre du composé MgN, et E^{Mg} et E^N sont les énergies totales du potentiel chimique des atomes Mg et N, respectivement. Notez que nous adoptons la phase *hcp* ($P6_3/mmc$) pour le magnésium, et la phase γ ($P4_2/mnm$) pour l'état fondamental de l'azote solide [134] dans nos calculs.

Généralement, l'énergie de formation négative indique que la formation d'un composé est favorable à partir de ses éléments constitutifs, alors que l'énergie de formation positive implique que la formation n'est pas énergétiquement favorable.

Les énergies de formation calculées pour les différentes phases sont tabulées dans le Tableau 2. D'après le Tableau IV.2, l'énergie de formation calculée pour le composé MgN dans la phase NaCl est d'environ -1.16 eV. Cette valeur est comparable aux valeurs de -1.22 eV et -1.82 eV obtenues par Yogeswari *et al* [47] et Droghetti *et al.* [27], respectivement, en utilisant l'approche LSDA et aux valeurs de -1.18 et -0.95 eV obtenues par Droghetti *et al.* [27] et Gao *et al.* [51], respectivement, en utilisant l'approche GGA. L'énergie de formation négative du composé MgN dans la phase NaCl implique que cette phase se forme spontanément dans des conditions d'équilibres.

IV. Les propriétés mécaniques du composé MgN

Nous avons aussi déterminé les constantes élastiques du composé MgN dans les trois phases NaCl, ZB et WZ en utilisant la méthode de Reshak *et Jamal* [135] implémentée dans le code WIEN2K [64]. Les valeurs des constantes élastiques calculées pour les trois phases considérées sont compilées dans le Tableau IV.3, avec les valeurs d'autres propriétés mécaniques calculées selon l'approche de Hill [136], comme le coefficient de Poisson, le module de cisaillement, et le module de Young.

Les constantes élastiques de la structure cubique sont constituées de trois paramètres indépendants C_{11} , C_{12} et C_{44} , tandis que la structure hexagonale, nécessite cinq paramètres indépendants: C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , et C_{44} . Il est clairement démontré que les critères de stabilité mécanique de Born-Huang [137] ont été satisfaits comme exprimé par les relations (IV.4) et (IV.5) pour les deux phases cubiques (NaCl et ZB) et la phase WZ, respectivement. Cela implique que les phases considérées sont mécaniquement stables.

$$C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}|, (C_{11}+2C_{12}) > 0 \text{ et } C_{12} < B_0 < C_{11} \quad \text{IV.4}$$

$$C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}|, C_{33} (C_{11}+C_{12}) > 2(C_{13})^2 \quad \text{IV.5}$$

Nous avons trouvé que la composante C_{44} déterminée et le coefficient de Poisson dans la phase NaCl sont significativement inférieurs aux données rapportées par Mankad *et al.* [59], qui ont utilisé la

méthode de réponse linéaire implémentée dans le code *abinit* [138] et la méthode du pseudo-potentiel [60].

Tableau IV.3: Les constantes élastiques C_{ij} (en GPa), module de compressibilité (B en GPa), modules de cisaillement (G en GPa), module d'Young (E en GPa), coefficient de Poisson ν , et le rapport G_H/B du composé MgN dans les trois phases NaCl, ZB et WZ calculées en utilisant GGA-PBESol, et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles.

		C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_{13}	C_{33}	B	G	E	ν	G_H/B
NaCl		253	72	35			127	52	138	0.33	0.41
	Calc. [50]	214	64	66			114	70	175	1.25	
ZB		127	89	79			101	45	118	0.31	0.49
WZ		168	72	25	42	204	95	41	108	0.31	0.44

Il est bien connu que le coefficient de Poisson varie de 0 à 0.50. Compte tenu de son ampleur, des informations sur le caractère de la liaison d'un composé peuvent être déduites. La valeur critique $\nu = 0.25$ indique que le cristal est ionique, $\nu \geq 0.33$ suggère la présence d'un caractère métallique, et pour une valeur faible $\nu < 0.25$ la liaison est de nature covalente [139].

La valeur du coefficient de Poisson trouvée de 0.34, 0.31 et 0.31 pour les phases NaCl, ZB et WZ respectivement, indique la présence d'un caractère métallique dans toutes les phases, comme il est indiqué dans le Tableau IV.3. Ce caractère métallique est plus prononcé dans la phase NaCl. Notre coefficient de Poisson calculé est dans l'intervalle $0 < \nu < 0.5$ pour toutes les phases, contrairement à la valeur de $\nu = 1.25$ pour le composé MgN dans la phase NaCl rapportée par Mankad *et al.* [50].

En utilisant le module de compressibilité B et le module de cisaillements G calculés, nous avons estimé le rapport de déformation élastique de cisaillement G/B , à savoir, le rapport de Pugh [140]. Les valeurs de tous les rapports présentés dans le tableau IV.3 sont 0.41, 0.49 et 0.44 pour les phases NaCl, ZB et WZ respectivement.

Selon les critères de Pugh, si $G/B < 0.57$ le matériau a une nature ductile, sinon il est cassant [140]. Frantsevich *et al.* [141] ont suggéré que G/B doit être inférieur à 0.26 pour les matériaux non fragiles. De plus, ces valeurs sont inférieures à la valeur de référence de 1.06 pour les matériaux fragiles donnés dans la Réf. [142]. Cela indique que le composé MgN dans ces trois phases NaCl, ZB, et WZ est un matériau ductile. Les phases ZB et WZ du composé MgN se sont révélées plus ductiles que la phase NaCl.

V. Les propriétés dynamiques du composé MgN

Les courbes de dispersions des phonons ont été calculées à l'équilibre en utilisant l'approximation GGA-PBEsol le long des principales directions de haute symétrie de la zone de Brillouin, pour le composé MgN. Les spectres de phonons et la densité d'états de phonons totale du composé MgN calculés en utilisant GGA-PBEsol dans les trois phases NaCl, ZB et WZ sont montrés dans les figures IV.3 – IV.5.

Les principales caractéristiques que montrent les spectres de dispersion des phonons du composé MgN obtenus dans les trois phases NaCl, ZB et WZ peuvent être à partir des figures IV.3 – IV.5. Les allures des spectres de dispersion dans les figures IV.3 et IV.4 pour le composé MgN dans les deux phases NaCl et ZB sont similaires.

Les fréquences obtenues dans les deux phases NaCl et ZB sont toutes positives. L'absence de modes imaginaires (fréquences négatives) confirme donc la stabilité dynamique du composé MgN dans les deux phases NaCl et ZB.

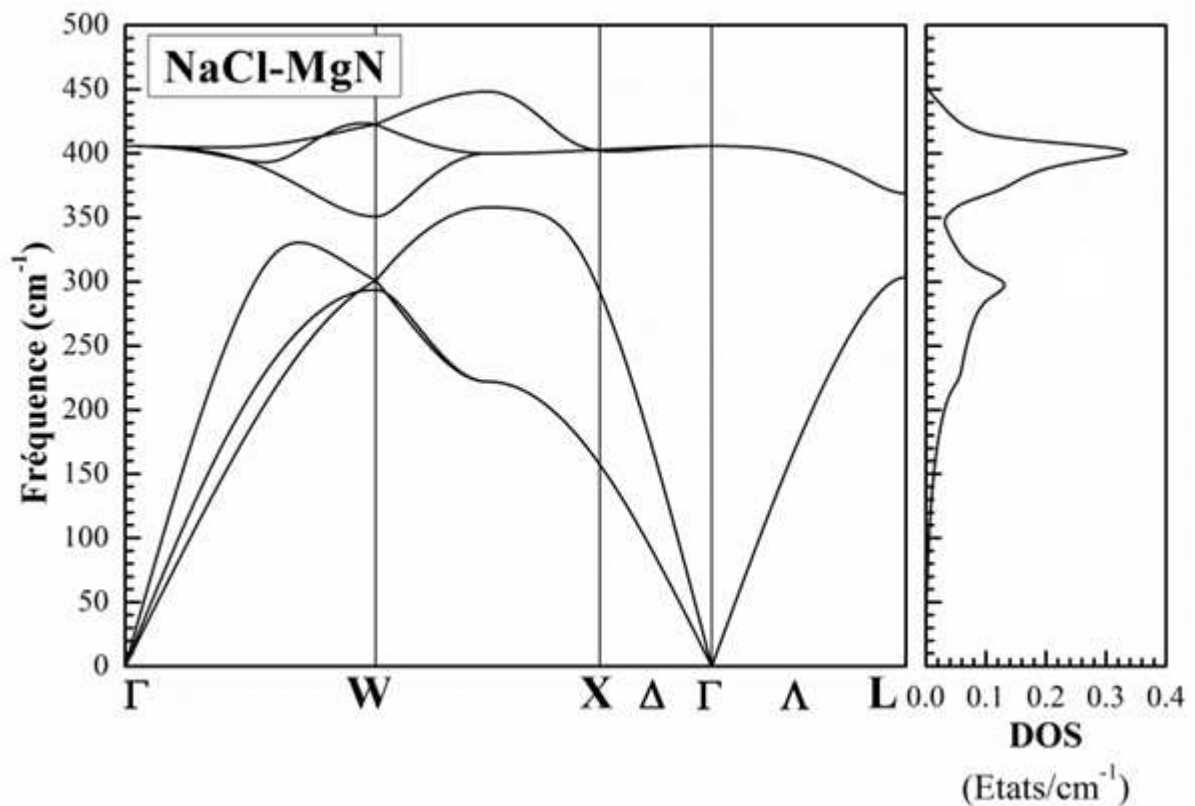


Fig. IV.3: Le spectre de phonons et la densité d'états de phonons totale du composé MgN dans la phase NaCl calculés en utilisant GGA-PBEsol.

D'après la figure IV.3, la dispersion de phonons du composé MgN dans la phase NaCl ne montre aucun gap significatif entre les modes acoustiques aux fréquences les plus basses et les modes optiques aux fréquences les plus élevées. D'après la figure IV.3, les dispersions de phonons dans la phase NaCl se situent dans l'intervalle $[0 - 450 \text{ cm}^{-1}]$, et aucun *splitting* n'est observée entre le mode optique longitudinal (LO) et le mode optique transversal (TO) au centre de la zone de Brillouin ainsi qu'au point L.

D'après la figure IV.3, la dispersion des phonons dans la phase NaCl, montre que les valeurs des fréquences optiques sont de l'ordre de 406 cm^{-1} et 370 cm^{-1} aux points Γ et L, respectivement. De plus, les valeurs de la fréquence maximale et minimale des modes optiques et acoustiques longitudinaux et transversaux sont comprises entre les points de haute symétrie W-X, où $\text{LO} = 450 \text{ cm}^{-1}$ et $\text{TO (W)} = 349 \text{ cm}^{-1}$, $\text{LA} = 358$ et $\text{TA (W)} = 294 \text{ cm}^{-1}$ et un pic acoustique légèrement supérieur au point TA (L) = 305 cm^{-1} .

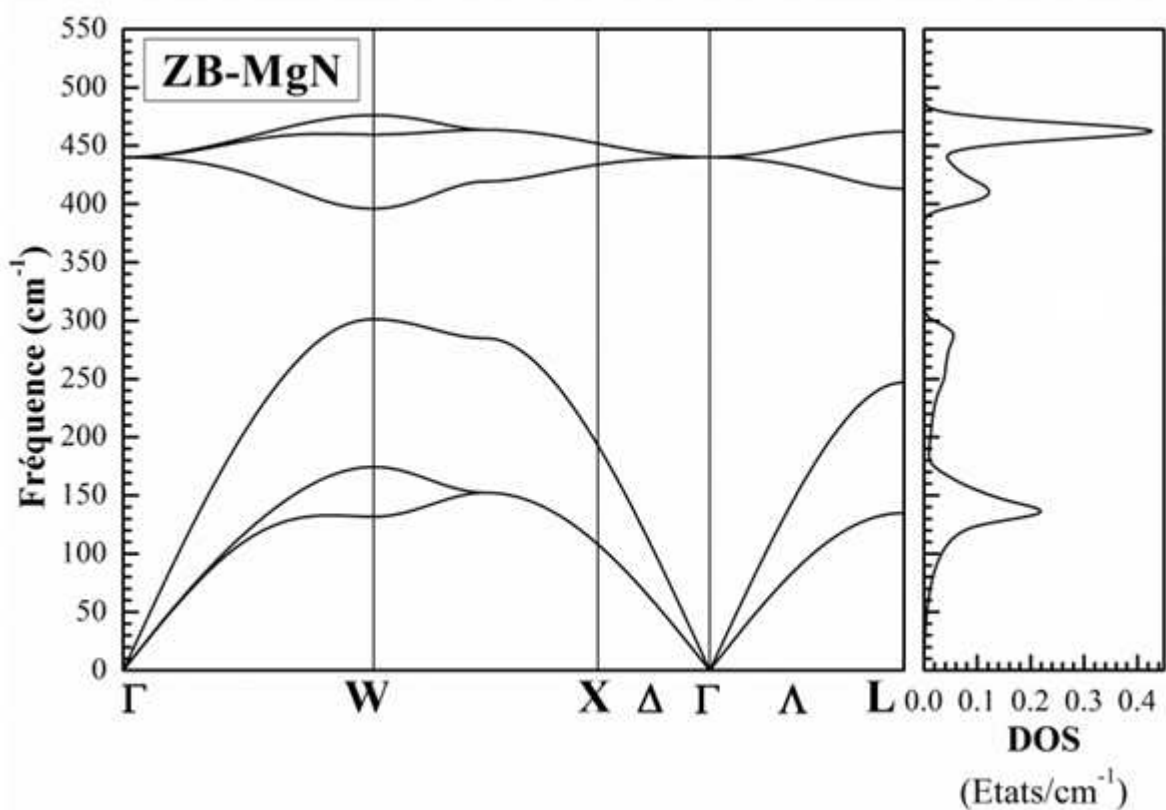


Fig. IV.4: Le spectre de phonons et la densité d'états de phonons totale du composé MgN dans la phase ZB calculés en utilisant GGA-PBEsol.

D'après les figures IV.4 et IV.5, les dispersions de phonons montrent un gap d'environ 37 cm^{-1} et 89 cm^{-1} pour les deux phases ZB et WZ, respectivement.

D'après la figure IV.4, la dispersion des phonons dans la phase ZB, se situe dans l'intervalle $[0 - 478 \text{ cm}^{-1}]$. Aucun *splitting* n'est observée entre les modes LO et TO au point Γ avec une fréquence optique égale à 441 cm^{-1} . Les valeurs de la fréquence maximale et minimale des modes optiques et acoustiques sont situés au point de haute symétrie W, où $\text{TO (W)} = 395 \text{ cm}^{-1}$, $\text{LO (W)} = 477 \text{ cm}^{-1}$, $\text{TA (W)} = 132 \text{ cm}^{-1}$ et $\text{LA (W)} = 303 \text{ cm}^{-1}$. Nous avons trouvé qu'il y a un *splitting* du mode optique au point L, où $\text{TO (L)} = 411 \text{ cm}^{-1}$, $\text{LO (L)} = 464 \text{ cm}^{-1}$ et $\text{TA (L)} = 137 \text{ cm}^{-1}$, $\text{LA (L)} = 248 \text{ cm}^{-1}$ pour les modes acoustiques.

D'après la figure IV.5, la dispersion de phonons montre qu'il existe plusieurs modes imaginaires (fréquences négatives) au point Γ dans la phase WZ du composé MgN. Ceci indique que cette phase est dynamiquement instable contrairement aux autres phases NaCl et ZB. La présence de ces modes imaginaires au point Γ est sous-entendue que la phase WZ se transformerait en une autre phase différente plus stable.

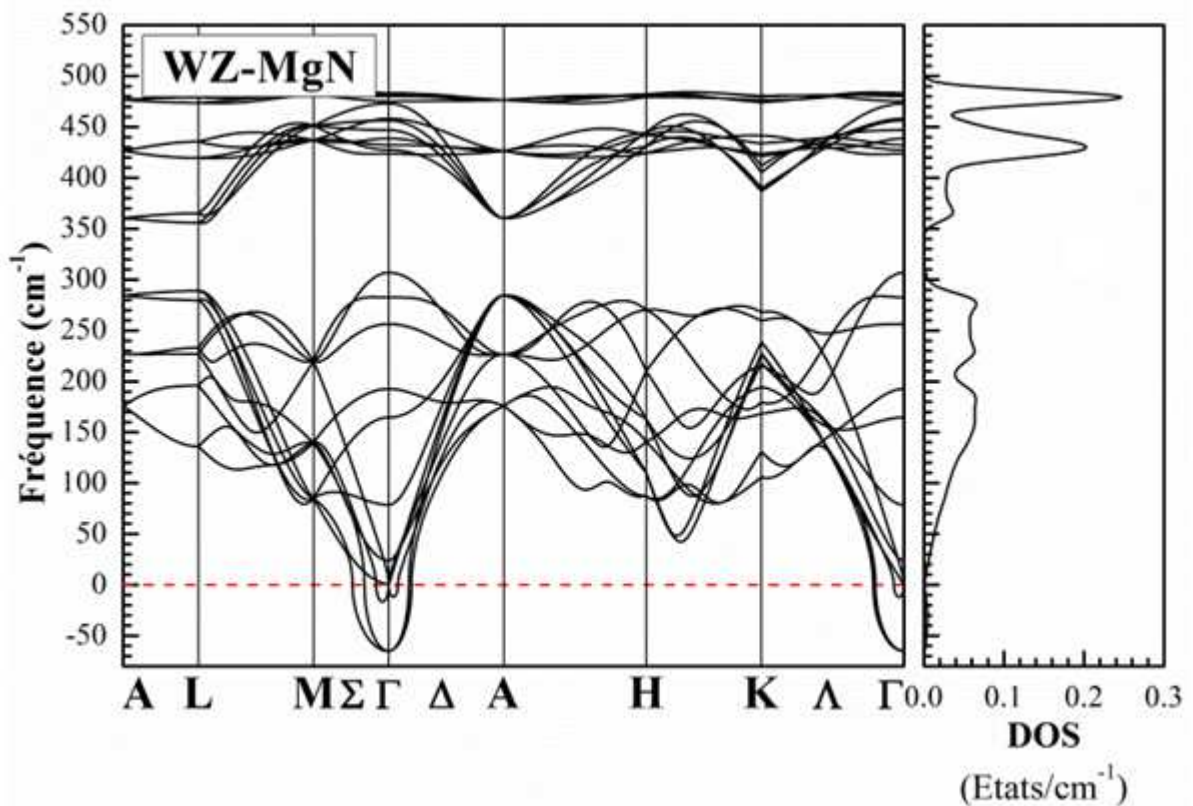


Fig. IV.5: Le spectre de phonons et la densité d'états de phonons totale du composé MgN dans la phase WZ calculés en utilisant GGA-PBEsol.

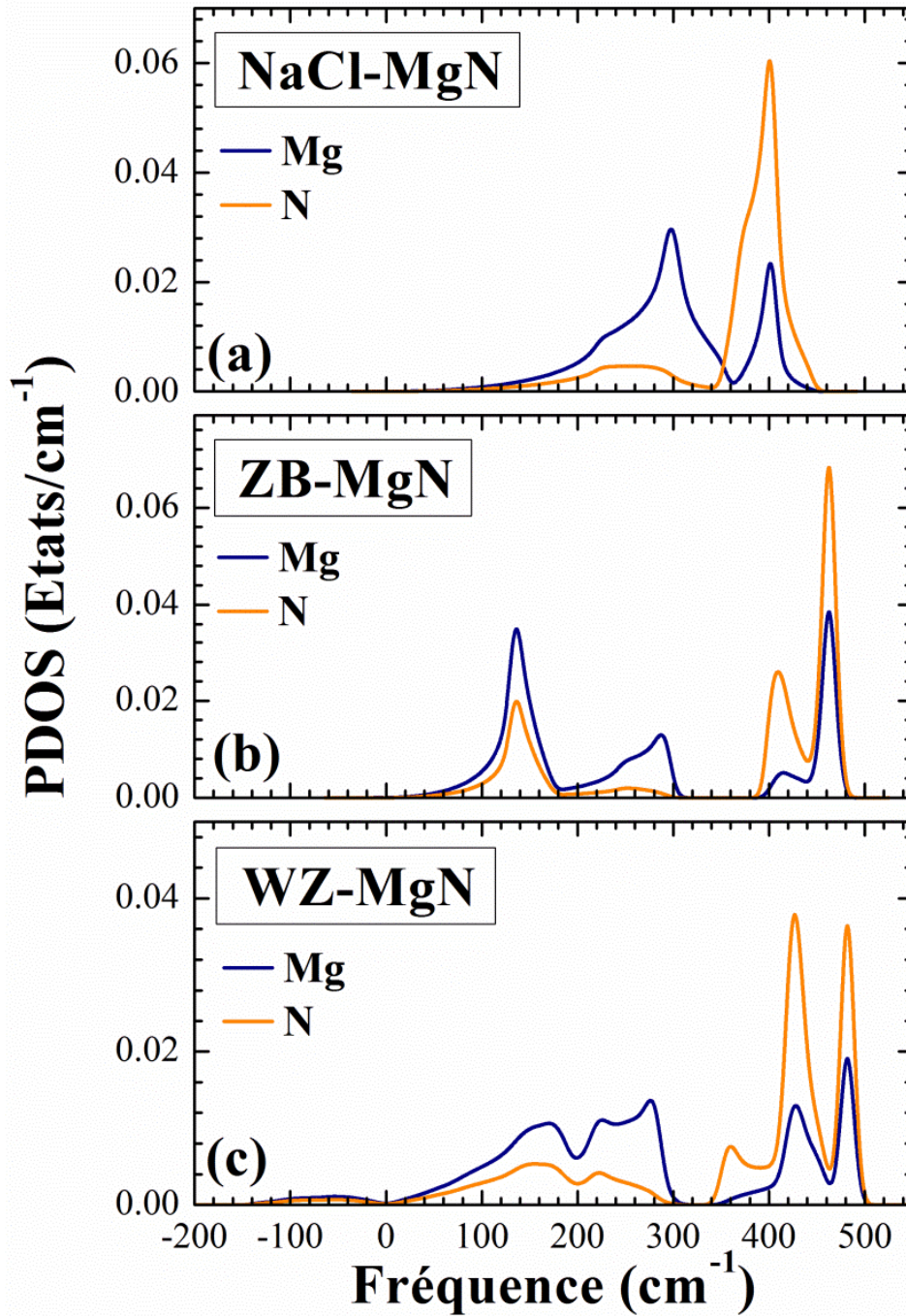


Fig. IV.6: La densité d'états de phonons projetée pour chaque atome du composé MgN dans les trois phases NaCl, ZB, et WZ calculés en utilisant GGA-PBEsol.

Les deux modes transverse (TO) et longitudinal optique (LO) des phonons pour le composé MgN dans les deux phases NaCl et ZB montre une faible dispersion le long des directions de haute symétrie Δ et Λ , ce qui induit un pic relativement intense dans la densité des phonons PDOS.

La figure IV.6 montre la densité d'états de phonons projetée pour chaque atome du composé MgN dans les trois phases NaCl, ZB, et WZ calculés en utilisant GGA-PBEsol. La contribution de chaque atome dans la cellule dans le spectre des phonons est présentée.

En raison de la grande différence de masse entre les atomes Mg et les atomes N, les plus faibles fréquences de vibrations proviennent principalement des atomes Mg, tandis que les atomes N, prédominent dans les modes de vibration sur la gamme des hautes énergies tel que montré sur la figure IV.6.

La dynamique de l'atome de Mg domine principalement à basse fréquence (0 à 300 cm^{-1}) pour toutes les phases considérées avec une contribution de l'atome N. Dans la gamme de fréquences plus élevées, qui est de 350 à 500 cm^{-1} , nous avons trouvé que la dynamique de l'atome N joue un rôle énorme avec une faible contribution de l'atome de Mg. Sur la base de l'observation ci-dessus, nous avons calculé en outre les propriétés thermiques, magnétiques, électroniques du composé MgN dans les phases NaCl et ZB.

VI. Les propriétés thermiques du composé MgN

A partir de notre calcul de la densité d'états des phonons, nous avons déterminé les propriétés thermodynamiques fondamentales des phases les plus stables du composé MgN. Dans la figure IV.7, nous avons présenté la variation de l'énergie de vibration (ou énergie libre de Helmholtz F), de l'énergie interne U , de l'entropie S et de la capacité calorifique à volume constant C_v , en fonction de la température du composé MgN dans les deux phases NaCl et ZB.

Ces propriétés thermodynamiques sont liées aux vibrations des atomes dans le réseau cristallin, et dépendent fortement de la température que nous avons limitée à 1000 K, et ce, pour minimiser les effets probables de l'anharmonicité, des fluctuations thermiques et des interactions phonon-phonon.

VI.1 L'énergie interne

L'énergie interne, notée U , d'un système microscopique est la somme des énergies cinétiques et des énergies potentielles de ses particules :

$$U = \sum_i E_{ci,micro} + \sum_i E_{pi,micro} \quad \text{IV.6}$$

où $E_{ci,micro}$ et $E_{pi,micro}$ sont respectivement l'énergie cinétique et l'énergie potentielle de toutes les particules formant le système.

L'approximation quasi-harmonique donne une expression de l'énergie interne que nous avons utilisée pour l'étude de la variation de cette grandeur en fonction de la température [143] :

$$U = 3nN \frac{\hbar}{2} \int_0^{\omega_{max}} \omega \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) g(\omega) d\omega \quad \text{IV.7}$$

La figure IV.7(a) représente la variation de l'énergie interne du composé MgN dans les deux phases NaCl et ZB en fonction de la température. A première vue, l'énergie interne varie avec la température de la même manière pour les deux phases NaCl et ZB.

Aux très basses températures ($T < 140$ K), l'énergie interne augmente lentement ; au-delà de cette température, puis commence à croître rapidement au-delà de cette température.

On note également, que les valeurs de l'énergie interne des deux phases NaCl et ZB du composé MgN se rapprochent tel que montré sur la figure IV.7(a)..

Pour les deux phases considérées, la contribution majeure est due au mode acoustique de l'atome Mg et aux modes acoustiques et optiques de l'anion N dans la mesure où c'est ce dernier mode (mode optique de l'anion) qui apporte la plus grande contribution sur la totalité de la plage des températures étudiées.

Cette contribution présente, aux basses températures, un écart par rapport aux autres contributions. Cet écart est inversement proportionnel à la masse de l'anion. Il à noter aussi que le mode optique de l'atome Mg présente une très faible contribution.

VI.2 L'énergie libre de vibration

En thermodynamique, l'énergie libre de vibration (appelée aussi *énergie de Helmholtz*), notée F , est une fonction d'état extensive donnée par :

$$F = U - TS \quad \text{IV.8}$$

Où U est l'énergie interne, S l'entropie et T la température.

L'énergie libre de vibration détermine l'équation d'état d'un système à température T et volume V donnés par [144]:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_V \quad \text{IV.9}$$

Dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique, l'énergie libre de Helmholtz F est la somme de la part de l'énergie interne du système et de celle de la contribution des phonons qu'on note F_{ph} ; c'est cette dernière qui est à l'origine des propriétés thermiques de l'énergie libre de vibration ou l'énergie libre de Helmholtz donnée par [143]:

$$F = 3nNk_B T \int_0^{\omega^{max}} \ln \left\{ 2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right\} g(\omega) d\omega \quad \text{IV.10}$$

Les résultats obtenus pour la dépendance de la température de l'énergie libre de vibration F et l'énergie interne U pour le composé MgN sont illustrés sur la figure IV.7(a). La figure IV.7(a) montre que lorsque la température augmente, l'énergie libre de vibration F diminue progressivement et tend vers zéro et par la suite à des valeurs négatives tandis que l'énergie interne U augmente.

La figure IV.7(a) compare cette variation pour les deux phases NaCl et ZB. L'énergie de vibration décroît avec l'augmentation de la température pour tous les deux phases et prend des valeurs négatives à partir de 480 K et 410 K pour les phases NaCl et ZB, respectivement.

Sur la figure figure IV.7(a), la contribution du mode optique de l'anion devient importante à haute température ce qui n'est pas le cas aux basses températures où les contributions des modes acoustiques du Mg et de l'anion prédominent jusqu'à une certaine valeur de température qui fait entrer en jeu la contribution du mode optique de l'anion.

VI.3 L'entropie

En thermodynamique classique, et pour tout système en équilibre thermodynamique, l'entropie est définie comme une fonction d'état notée S , qui est une grandeur extensive additive exprimée en $\text{J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$ vérifiant, pour une transformation élémentaire réversible :

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}, \quad \text{IV.11}$$

et qui devient, pour une transformation réversible à la température T constante :

$$S = \frac{Q_{rev}}{T} \quad \text{IV.12}$$

Pour un système fermé et thermiquement isolé, l'entropie ne peut que croître au cours d'une transformation irréversible. Le système atteint l'équilibre lorsque son entropie est maximale.

Boltzmann exprimé l'entropie statique en fonction du nombre Ω d'états microscopiques, pour définir l'état d'équilibre d'un système donné au niveau macroscopique par :

$$S = k_B \ln(\Omega) \quad \text{IV.13}$$

L'entropie permet, à l'échelle microscopique, de mesurer le degré de désordre d'un système, plus l'entropie est élevée, plus le désordre moléculaire est important.

Dans l'approximation quasi-harmonique, l'entropie est définie par [143]:

$$S = 3nNk_B \int_0^{\omega_{max}} \left[\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) - \ln\left\{2 \sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)\right\} \right] g(\omega) d\omega \quad \text{IV.14}$$

Nous avons tracé la variation de l'entropie en fonction de la température pour le composé MgN dans les deux phases NaCl et ZB (figure IV.7(b)). D'après la figure IV.7(b), il est clair que l'entropie augmente avec la température, et varie de la même manière en fonction de la température pour les deux phases NaCl et ZB. La contribution majeure est due aux modes acoustiques de l'atome Mg et de l'anion N aux très basses températures. On constate ensuite que le mode optique de l'anion N entre en jeu et contribue dans l'entropie totale à partir de certaines valeurs de la température, et le mode optique de l'atome Mg présente une contribution négligeable.

D'après la Fig. IV.7(b), nous constatons que l'entropie S calculée augmente progressivement avec l'augmentation de la température, ce qui suggère que l'augmentation de la température provoque des oscillations plus intenses dans le composé MgN.

VI.4 La capacité calorifique

La capacité calorifique pour un solide est la quantité extensive exprimée en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$:

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{\delta T} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad \text{IV.15}$$

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{\delta T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad \text{IV.16}$$

où C_p est la capacité calorifique à pression constante, C_v la capacité calorifique à volume constante, δT la variation infinitésimale de température accompagnant l'échange de la quantité infinitésimale de chaleur δQ , H l'enthalpie, U l'énergie interne et T la température.

C_p représente l'énergie thermique nécessaire pour élever la température d'un système d'un degré dans une transformation quasi-statique à pression constante. De même, C_v représente cette quantité d'énergie thermique mais dans une transformation quasi-statique à volume constant.

On définit également les capacités thermiques molaires et massiques à pression constante et à volume constant, obtenues en divisant C_p et C_v , respectivement, par n et m tel que n le nombre de moles et m la masse.

L'enthalpie est donnée par :

$$H = U + PV \quad \text{IV.17}$$

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} + \frac{\partial PV}{\partial T} \quad \text{IV.18}$$

$$C_p = C_v + \frac{\partial PV}{\partial T} \quad \text{IV.20}$$

La différence entre C_v et C_p réside dans le terme variation du produit (PV) en fonction de la température qui est négligeable pour les solides, donc :

$$C_p \approx C_v \quad \text{IV.21}$$

Au courant du XIX^e siècle, Dulong et Petit ont observé que la capacité calorifique des cristaux monoatomiques à la température ambiante pour une mole de matière était proche de $3R$, R étant la constante des gaz parfaits. A basse température, son évolution est proportionnelle à T^3 pour les isolants. Dans le cas des métaux, il faut compter une contribution additionnelle proportionnelle à T due aux électrons. L'interprétation correcte de ce comportement a été illustrée par Einstein (1907) et Debye (1912) [145] dans leurs modèles respectifs.

La loi de Dulong-Petit stipule que dans un solide monoatomique, dans lequel il y a 6.023×10^{23} ions par mole, la capacité calorifique est égale à $25 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique, la capacité calorifique est donnée en fonction de la fréquence de vibration et de la température par [143]:

$$C_v = 3nNk_B \int_0^{\omega_{max}} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \operatorname{csc}h^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega \quad \text{IV.22}$$

où k_B est la constante de Boltzmann égale à $1.38065 \times 10^{-23} \text{J.K}^{-1}$, n le nombre d'atomes par cellule élémentaire, N le nombre de cellules et $g(\omega)$ la densité d'états des phonons normalisée par :

$$\int_0^{\omega_{max}} g(\omega) d\omega = 1 \quad \text{IV.23}$$

L'équation (IV.22) nous a permis, en premier lieu, de calculer C_v dans une gamme de température allant de 0 à 1000 K, et puis de représenter sa dépendance par rapport à la température, et ce, pour le composé MgN étudié (figure IV.7(c)).

La figure IV.7(c) montre la variation de la capacité calorifique à volume constante C_v du composé MgN en fonction de la température à la pression zéro. On note que cette variation suit le modèle de Debye et tend vers la limite de Dulong et Petit ($C_v \approx 50 \text{ J.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) à des hautes températures.

Aux basses températures, la capacité calorifique à volume constant C_v pour les deux phases NaCl et ZB du composé MgN augmente rapidement avec l'augmentation de la température au-dessous de θ_D ($T < \theta_D$), et est une fonction de T^3 . Nous avons observé la présence de courbures à des températures variées $T < \theta_D$ (avec la température de Debye $\theta_D = 758 \text{ K}$ et $\theta_D = 489 \text{ K}$ pour les phases NaCl et ZB, respectivement). Il faut noter que θ_D a été déterminé à partir des vibrations de phonons. À des températures supérieures à θ_D ($T > \theta_D$), C_v tend asymptotiquement vers une constante et se rapproche de l'asymptote de Dulong-Petit autour de $49 \text{ J.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

De plus, l'allure que présente la capacité calorifique à volume constante C_v du composé MgN dans les deux phases NaCl et ZB semble être typique de celle rapportée pour les composés III-V (voir les références [146-152] pour plus de détails), ce qui apporte un appui supplémentaire à notre résultat prédictif.

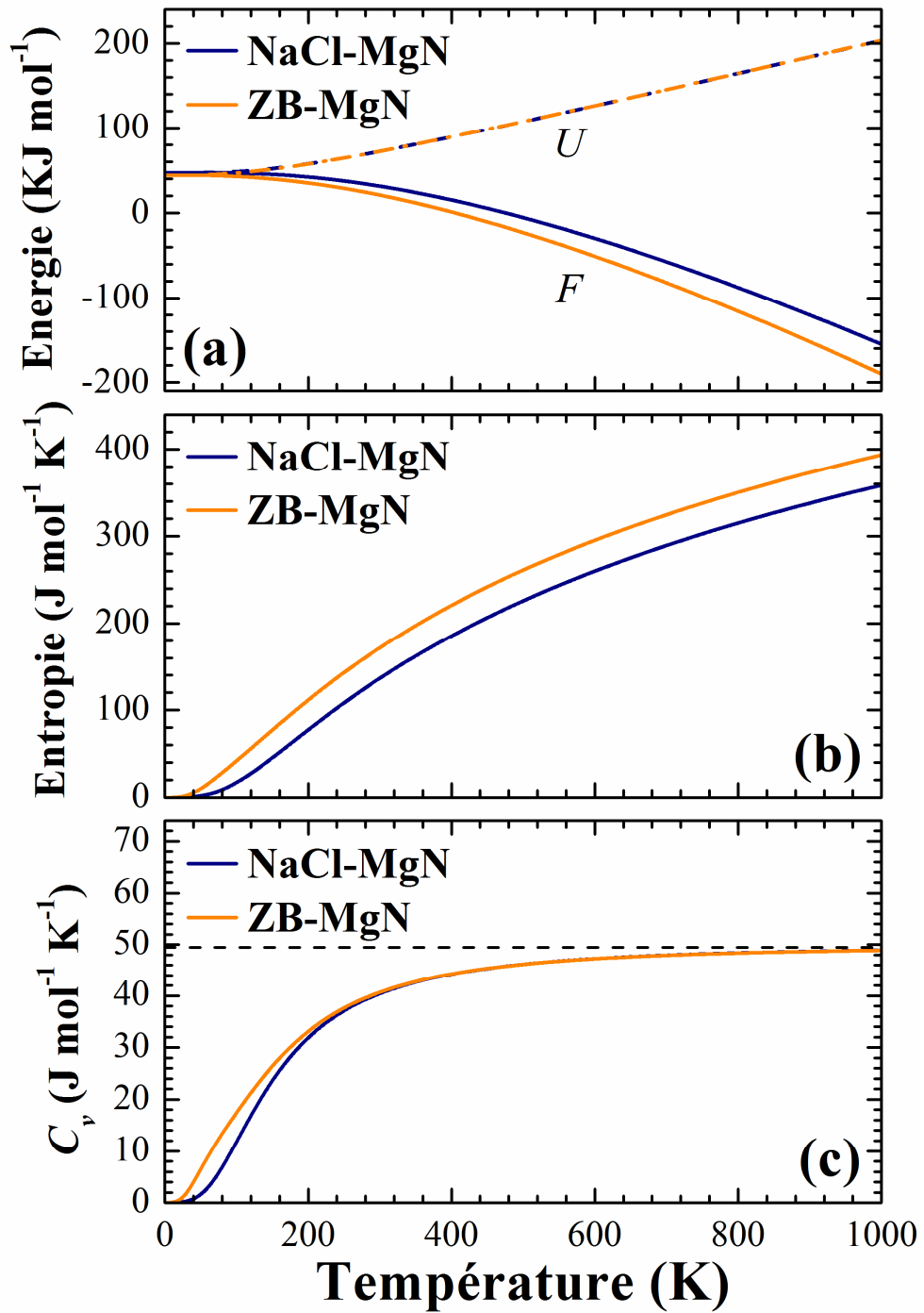


Fig. IV.7: Les dépendances thermiques de l'énergie libre d'Helmholtz F , de l'énergie interne U , de l'entropie S et de la capacité calorifique à volume constant C_v du composé MgN dans les deux phases NaCl et ZB.

Tableau IV.4: Les valeurs des calculs de l'énergie libre d'Helmholtz F (KJ/mol), l'énergie interne U (KJ/mol), la capacité calorifique à volume constant C_v (en J/mol.K) et l'entropie S (en J/mol.K) à 0 K, 300 K et à la température de Debye θ_D du composé MgN dans les deux phases NaCl et ZB.

	$T(\text{K})$	F	U	C_v	S
NaCl	0	47	47	0	0
	300	31	157	162	137
	$\theta_D=758$	-74	156	48	305
ZB	0	44	44	0	0
	300	21	72	163	172
	$\theta_D=489$	-20	107	46	257

Les valeurs calculées de l'énergie libre de vibration F , de l'énergie interne U , de l'entropie S , et de la capacité calorifique C_v à volume constant pour le composé MgN à différentes températures (0 K, 300 K, et θ_D) sont présentées dans le Tableau IV.4. Nous avons trouvé que le composé MgN dans la phase NaCl est plus sensible à la variation de température que la phase ZB. Nous avons aussi obtenu que l'énergie libre de vibration F calculée à température zéro pour les phases NaCl et ZB sont respectivement 47 KJ/mol et 44 KJ/mol. Les résultats obtenus dans notre étude pour l'énergie libre de vibration F dans les phases NaCl et ZB à $T=0$ K sont en bon accord avec la valeur $F = 49$ J/mol pour la phase NaCl rapporté par Mankad *et al.* [59].

VII. Les propriétés magnétiques du composé MgN

Dans la figure IV.8, la variation du moment magnétique total du composé MgN et du moment magnétique partiel de l'atome N en fonction de la longueur de la liaison dans la phase NaCl sont présentés. Cette phase a été choisie pour illustrer l'effet de la contrainte sur le moment magnétique. L'augmentation (diminution) de la longueur de la liaison par rapport à la longueur de la liaison d'équilibre a entraîné une augmentation (diminution) des moments magnétiques. À de très grandes valeurs de longueur de la liaison d'environ 5 Å, les atomes se sont révélés être pratiquement isolés avec un moment magnétique total de 3 μ_B /molécule, qui est attribuée en grande partie à l'atome N.

Comme mentionné ci-dessus, avec une longueur de liaison décroissante, le moment magnétique total diminue de 3 μ_B à 1 μ_B en raison de très fortes forces de répulsion [153]. Les valeurs calculées des moments magnétiques totales et partiels (N) sont donnée dans le Tableau IV.5.

Les moments magnétiques sont de 1 μ_B /molécule dans les phases NaCl et ZB, ce qui est en bon accord avec les données disponibles [27, 52]. Nous avons trouvé que la contribution dans la valeur du moment magnétique total vient principalement de l'atome N.

Tableau IV.5: Les valeurs du moment magnétique total μ_{tot} (en μ_B / molécule) et par atome μ_N (en μ_B /atome) de l'atome N, et des énergies de polarisation de spin $\Delta E^{\text{FM-NM}}$ (en meV/f.u.) du composé MgN en utilisant GGA-PBEsol dans les phases NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WZ (B4), NiAs (B81), tétragonale ($P4/nmm$), et orthorombique ($Pnma$) comparées à d'autres données théoriques.

					μ_{tot}	μ_N	$\Delta E^{\text{FM-NM}}$
NaCl	Calc.	[47]	LSDA	DM	1	0.76	-69
			LSDA	DM	1.02		-56
			LSDA	DM	1		
			GGA	DM	1		
ZB			GGA	DM		0.89	
			GGA	DM	1	0.75	-165
			LSDA	DM	1		
			LSDA	DM	1		
WZ			GGA	DM	1	0.75	-183
				DM	1	0.76	-67
CsCl				Métal	0	0	3
NiAs				Métal	0.74	0.56	-11
$P4/nmm$				Métal	0.01	0.01	8

D'après le Tableau IV.5, nous avons remarqué que l'énergie de polarisation de spin qui est la différence d'énergie totale calculée entre les états ferromagnétiques et non magnétiques est négative pour les trois phases NaCl, ZB, et WZ. Cela indique que l'état ferromagnétique est plus stable par rapport à l'état non magnétique pour le composé MgN dans ces trois phases. La valeur de l'énergie de polarisation de spin positive indique que les phases CsCl et tétragonale ($P4/nmm$) sont non-magnétiques. De plus, le moment magnétique total dans les phases CsCl et tétragonale ($P4/nmm$), est nul.

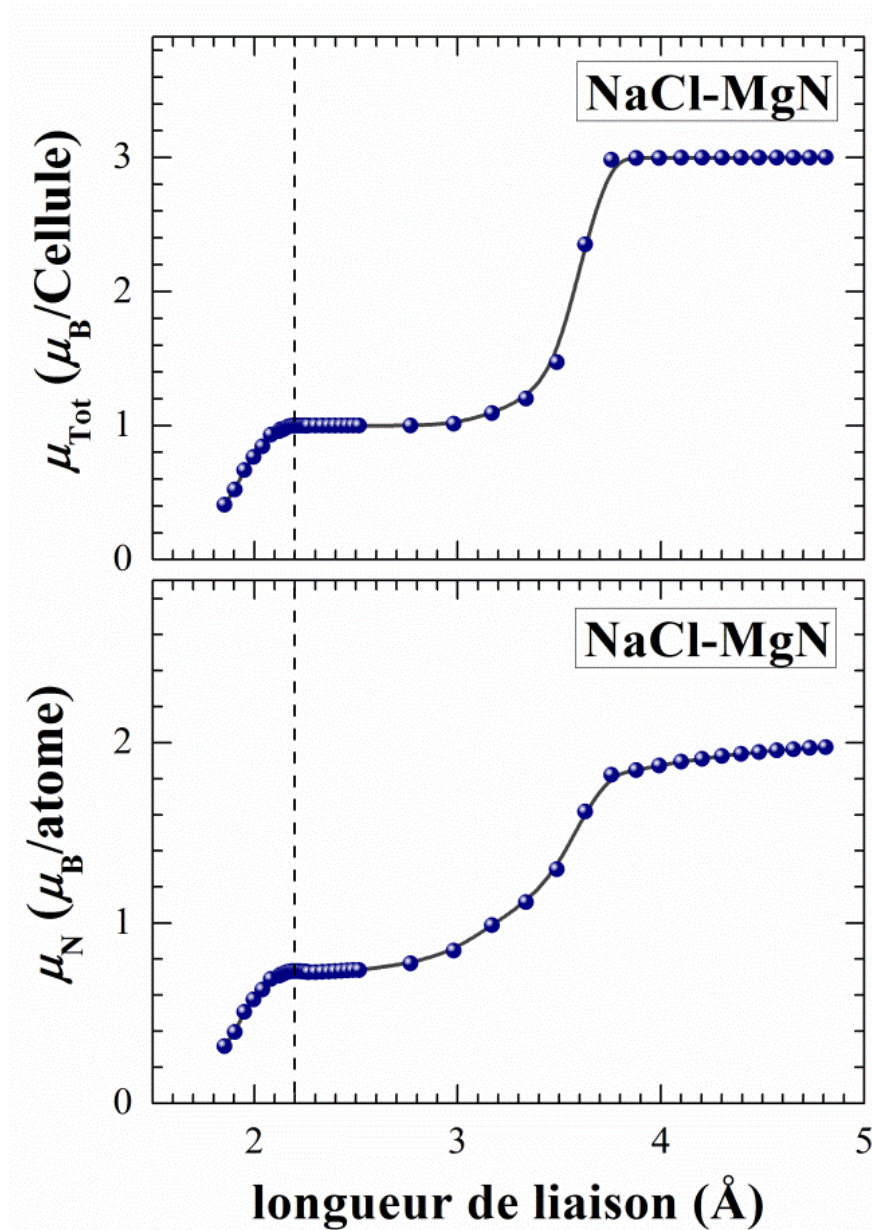


Fig. IV.8: La variation du moment magnétique totale μ_{tot} et par atome μ_N en fonction de la longueur de la liaison du composé MgN dans la phase NaCl en utilisant GGA-PBEsol. La ligne verticale (trait tiré) indique la longueur de la liaison à l'équilibre.

VIII. La structure de bande du composé MgN

Les structures de bandes du composé MgN calculées avec polarisation de spin dans les deux directions de spin majoritaires et minoritaires dans les deux phases NaCl et ZB sont présentées dans les figures IV.9 et IV.10, respectivement, en utilisant les deux approches GGA-PBEsol et mBJ-GGA-PBEsol.

Nous avons remarqué que les structures de bandes du composé MgN (dans les deux phases NaCl et ZB) calculées par les deux approximations GGA-PBEsol et mBJ-GGA-PBEsol sont demi-métalliques, à cause du caractère métallique dans la direction des spins minoritaires, et l'apparition d'un gap fondamental et d'un gap demi-métallique (DM) dans la direction des spins majoritaires. Cette conclusion confirme les résultats obtenus précédemment dans les propriétés structurales et magnétiques. Nos résultats calculés pour les deux phases NaCl et ZB sont en bon accord avec ceux rapportés par Droghetti *et al.* [27, 53].

Tableau IV.6: Les valeurs du gap direct Γ - Γ (E_g en eV) et du gap demi métallique (gap DM en eV) du composé MgN dans les deux phases NaCl et ZB en utilisant GGA-PBEsol et mBJ-GGA-PBEsol, et comparées à d'autres données théoriques disponibles.

		gap DM	E_g
NaCl	GGA	0.01	5.27
	mBJ- GGA	1.34	7.48
	[27] GGA		5.0
ZB	GGA	0.57	3.94
	mBJ- GGA	1.85	6.34
	[53] GGA		3.86

Le Tableau IV.6 montre les valeurs calculées du gap demi-métallique (gap DM) et du gap fondamental (E_g) du composé MgN dans les deux phases NaCl et ZB. En comparant les résultats obtenus avec GGA-PBEsol et mBJ-GGA-PBEsol, nous avons observé qu'il y a une correction surprenante faite par l'approche mBJ-GGA-PBEsol. En effet, les valeurs du gap ont été trouvés plus grandes que celles obtenues avec GGA-PBEsol.

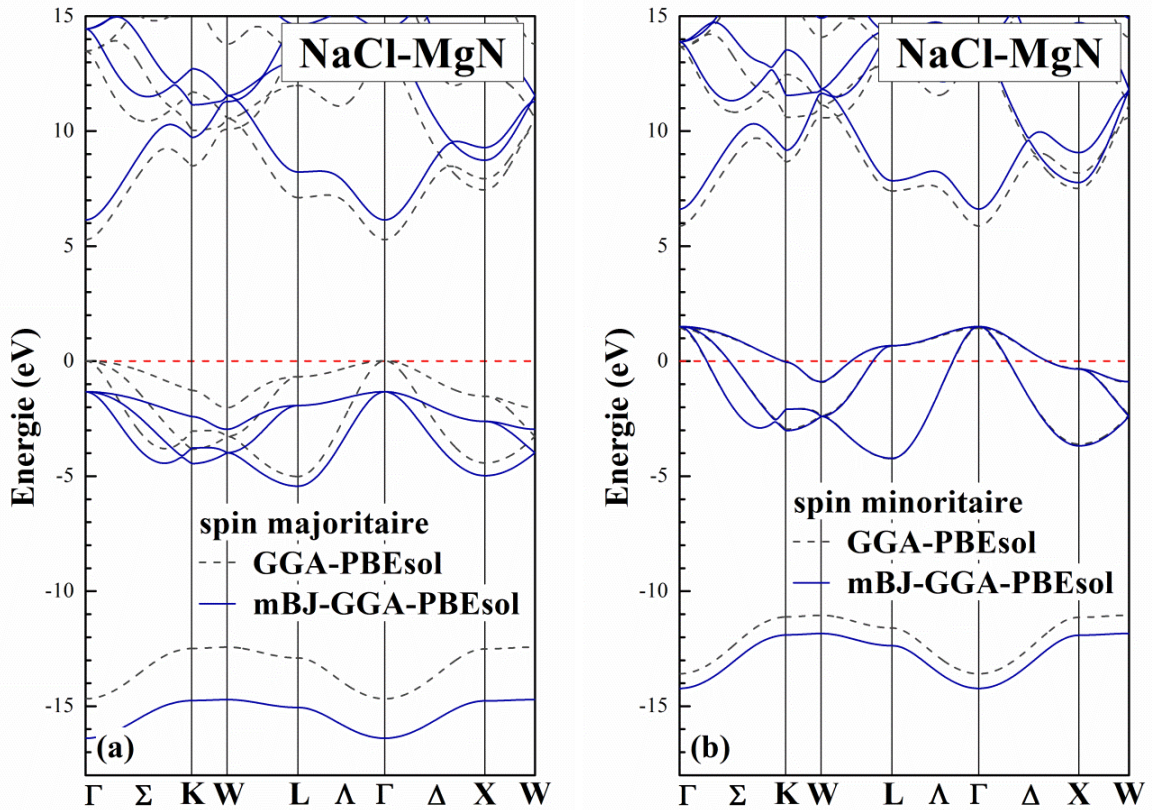


Fig. IV.9: Calcul spin-polarisé des structures de bandes de composé MgN dans la phase NaCl calculées pour les deux directions de spins (a) majoritaires et (b) minoritaires en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre, et les deux approximations GGA-PBEsol (trait tiré) et mBJ-GGA-PBEsol (trait plein). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

Nous avons constaté que les états de spins minoritaires présentent un comportement métallique, tandis que les états de spins majoritaires possèdent un large gap direct au point Γ de 5.27 eV (7.48 eV) dans la phase NaCl et 3.94 eV (6.34 eV) dans la phase ZB en utilisant, respectivement, GGA-PBEsol (mBJ-GGA-PBEsol). Les valeurs des gaps sont en bon accord avec les calculs de Droghetti *et al.* [27] pour le composé MgN dans la phase NaCl.

La valeur du gap demi-métallique (DM) présentée dans le Tableau IV.6 pour chaque phase est déterminée comme la différence entre le maximum de bande de valence des états de spins majoritaires par rapport à l'énergie du niveau de Fermi. [154]. Nous avons observé que les valeurs des gaps DM calculés dans les deux phases NaCl et ZB sont plus importants en utilisant mBJ-GGA-PBEsol que celle trouvées par l'approximation GGA-PBEsol. Ceci est attendu car la fonction mBJ-GGA-PBEsol corrige la valeur du gap.

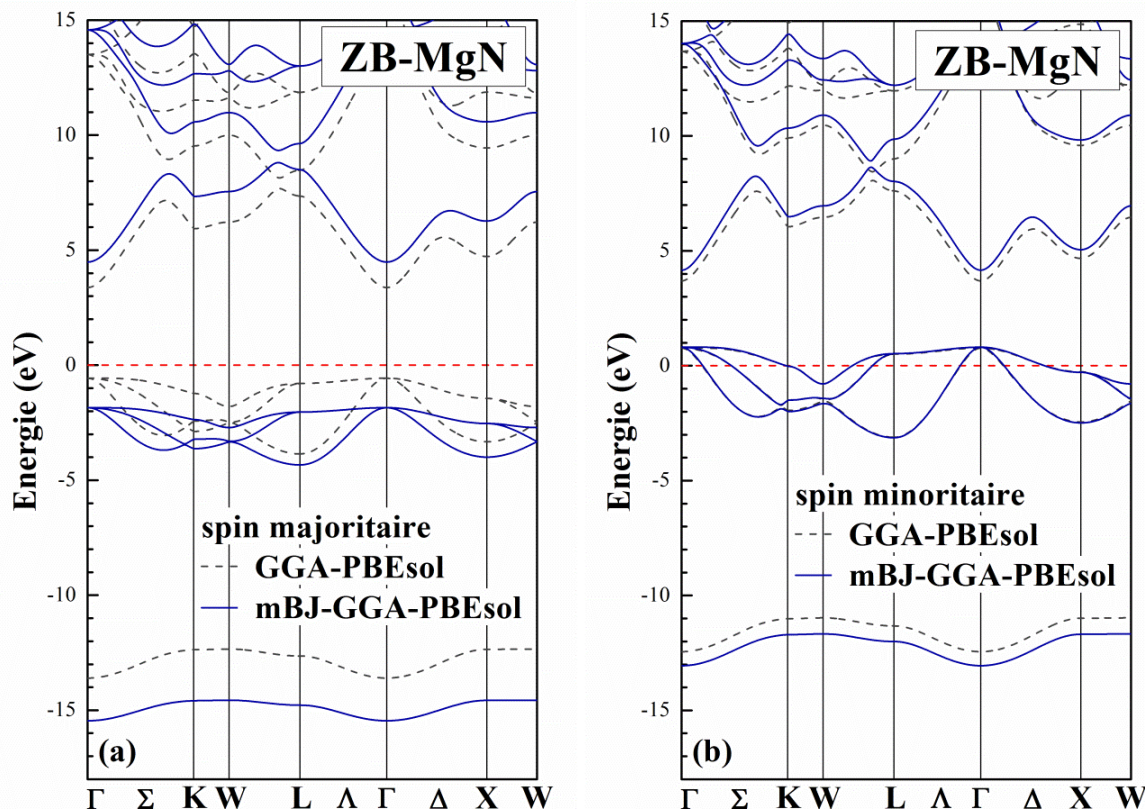


Fig. IV.10: Calcul spin-polarisé des structures de bandes de composé MgN dans la phase ZB calculées pour les deux directions de spins (a) majoritaires et (b) minoritaires en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre, et les deux approximations GGA-PBEsol (trait tiré) et mBJ-GGA-PBEsol (trait plein). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

La présence d'un gap DM dans le composé MgN en fait un matériau prometteur pour les applications spintroniques. La variation du gap direct ($\Gamma - \Gamma$) et indirect ($\Gamma - X$) et du gap demi métallique (DM) en fonction du volume du composé MgN en utilisant mBJ-GGA-PBEsol pour les états des spins majoritaires est évaluée dans les deux phases NaCl et ZB comme présenté dans les figures IV.11 et IV.12, respectivement.

Cela a été effectué pour déterminer la robustesse du gap DM dans le composé MgN sous des contraintes de dilatation et de compression du volume. Nous avons observé que le gap DM du composé MgN dans la phase NaCl calculé avec l'approche mBJ-GGA-PBEsol diminue avec la contrainte de compression et augmente avec la contrainte de dilatation. Dans la phase ZB, nous avons trouvé que le gap DM varie marginalement pour les deux contraintes de compression et de dilatation. Le gap fondamental change sa directivité du gap direct ($\Gamma - \Gamma$) à un gap indirect au point ($\Gamma - X$) pour une contrainte de compression élevée dans les deux phases NaCl et ZB du composé MgN.

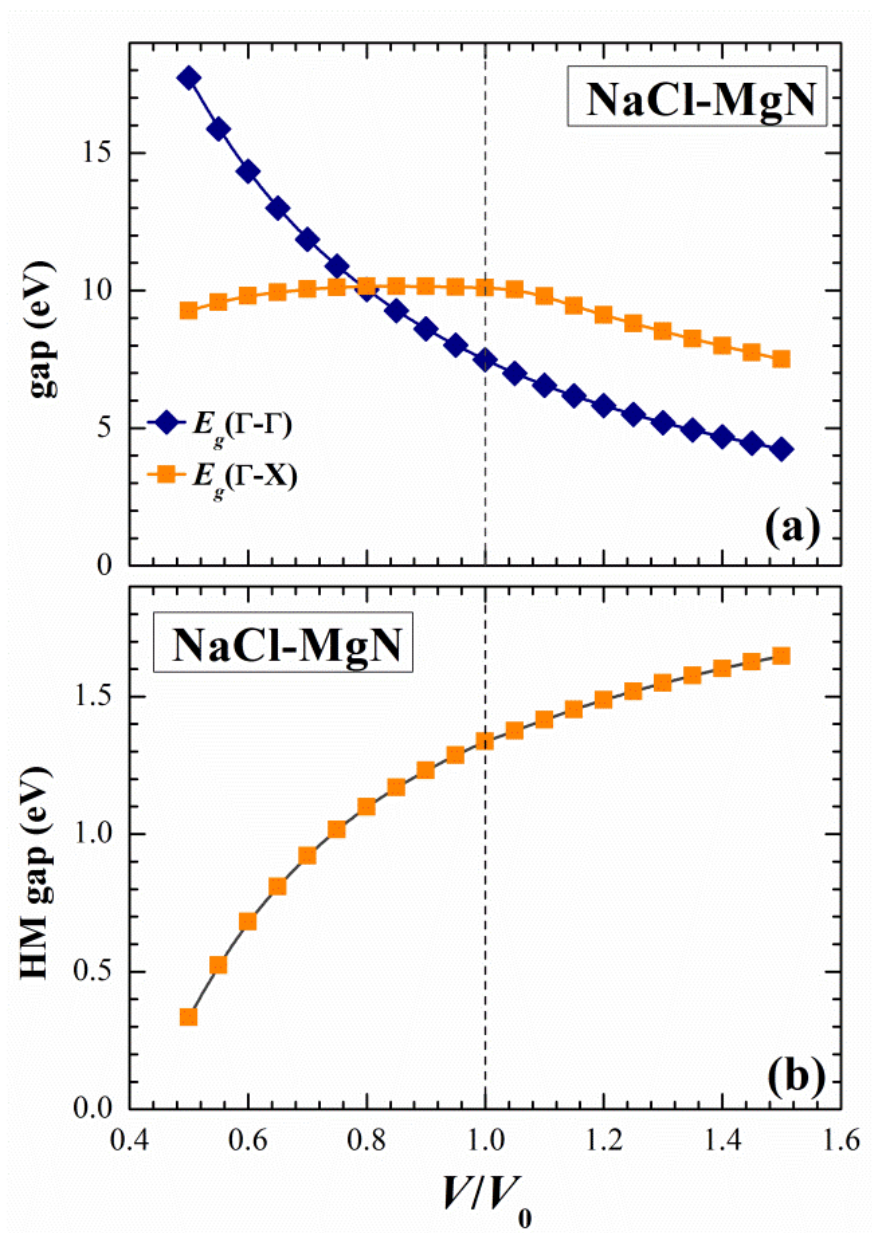


Fig. IV.11: La variation (a) du gap direct ($\Gamma - \Gamma$) et indirect ($\Gamma - X$) et (b) du gap demi métallique (DM) en fonction du volume du composé MgN dans la phase NaCl en utilisant mBJ-GGA-PBEsol pour les états des spins majoritaires

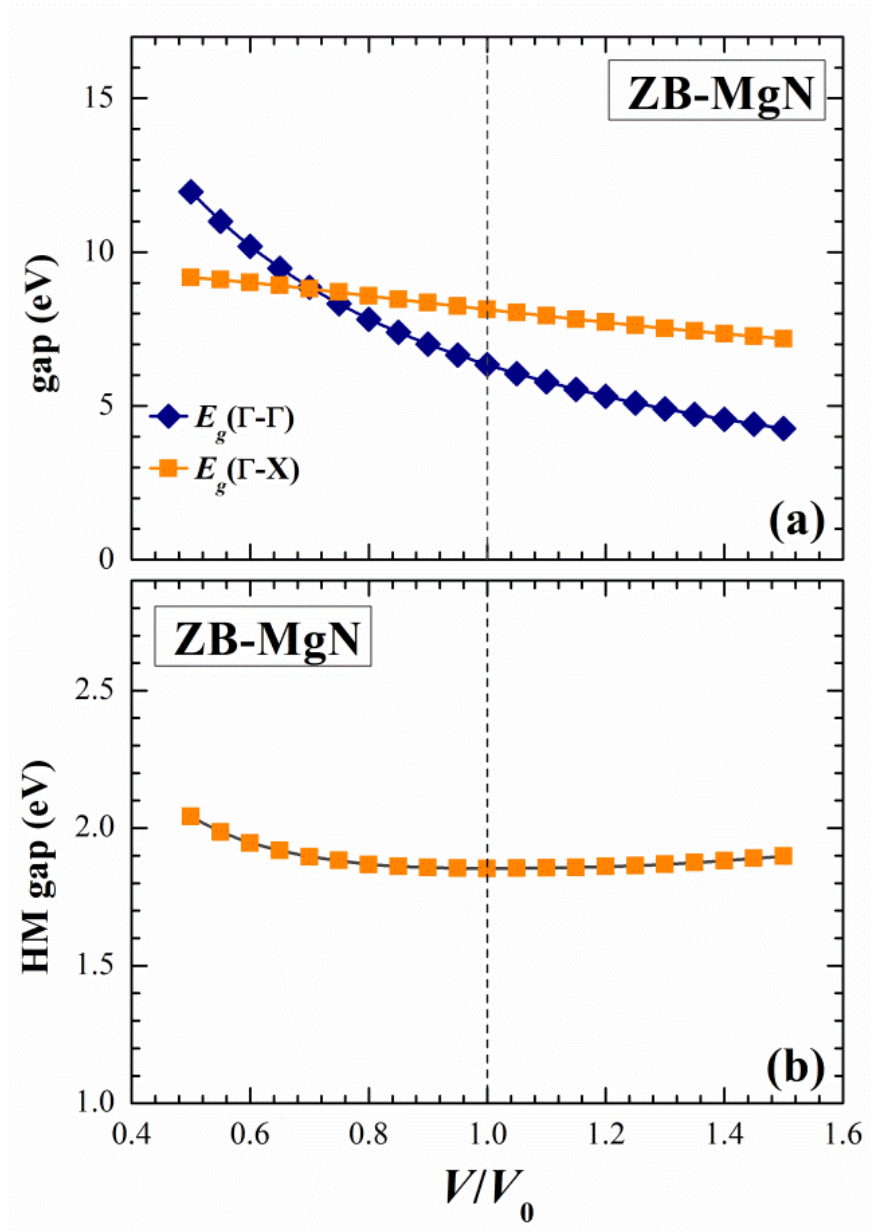


Fig. IV.12: La variation (a) du gap direct ($\Gamma - \Gamma$) et indirect ($\Gamma - X$) et (b) du gap demi métallique (DM) en fonction du volume du composé MgN dans la phase ZB en utilisant mBJ-GGA-PBEsol pour les états des spins majoritaires.

XI. La densité d'état du composé MgN

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est aussi intéressant de déterminer les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) afin de savoir quel type d'hybridation et quels états sont responsables du magnétisme dans ce composé magnétique. Le calcul de la densité d'états nécessite un grand nombre de points spéciaux (nous avons utilisé 5000 points spéciaux dans la zone de Brillouin totale (BZ)). A cet effet, nous allons présenter le calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle pour les spins majoritaires et minoritaires du composé MgN dans les deux phases NaCl et ZB.

Pour mieux comprendre l'origine magnétisme, nous avons calculé les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) du composé MgN en utilisant les deux approches GGA-PBEsol et mBJ-GGA-PBEsol. Les résultats sont présentés dans les figures IV.13 et IV.14 pour les deux phases NaCl et ZB, respectivement. D'après ces figures, nous avons remarqué qu'il existe une différence de population entre les spins majoritaires et les spins minoritaires au niveau de Fermi

Les zones bleues représentent, la contribution des orbitales p des atomes d'azote, tandis que la ligne noire représente la densité d'états totale (DOS). La densité d'états (DOS) confirme les conclusions obtenues précédemment, en utilisant les deux approximations. En utilisant les deux approches GGA-PBEsol et mBJ-GGA-PBEsol, le composé MgN a été trouvé un demi-métal dans les deux phases NaCl et ZB. En comparant la densité d'états totale (DOS) dans les deux directions des spins majoritaires et minoritaires, nous avons observé que dans les deux approximations, il y a un décalage des pics au niveau de Fermi. Il faut noter, que ce décalage est plus grand en utilisant mBJ-GGA-PBEsol. Ces pics sont à l'origine formés par les états p de l'anion N. Ce résultat signifie que le magnétisme provient des orbitales $2p$ des atomes d'azote.

Le caractère demi-métallique DM du composé MgN dans les deux phases NaCl et ZB est observé sur le profil la DOS similaire à celui trouvé dans les structures de bandes électroniques. D'après les deux les figures IV.13 et IV.14, les états N $2p$ ont été trouvés responsables des propriétés demi-métalliques du composé MgN dans les deux phases NaCl et ZB, respectivement. Ce sont ces états N $2p$ qui contribuent largement dans les densités d'états totales du composé MgN autour et au niveau de Fermi dans les deux phases NaCl et ZB.

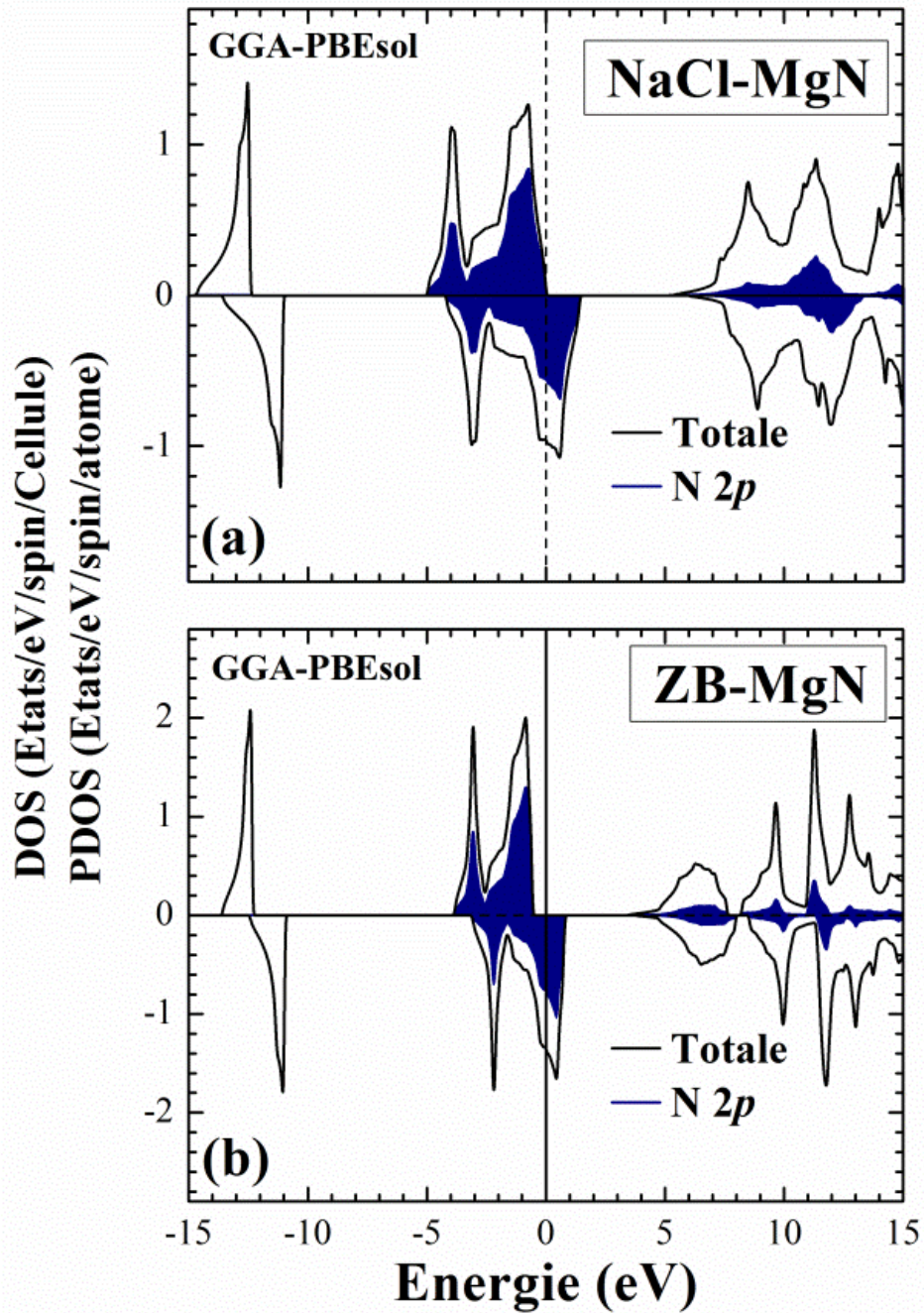


Fig. IV.13: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du composé MgN dans les phases (a) NaCl et (b) ZB en utilisant GGA-PBEsol. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états des spins majoritaires et minoritaires, respectivement.

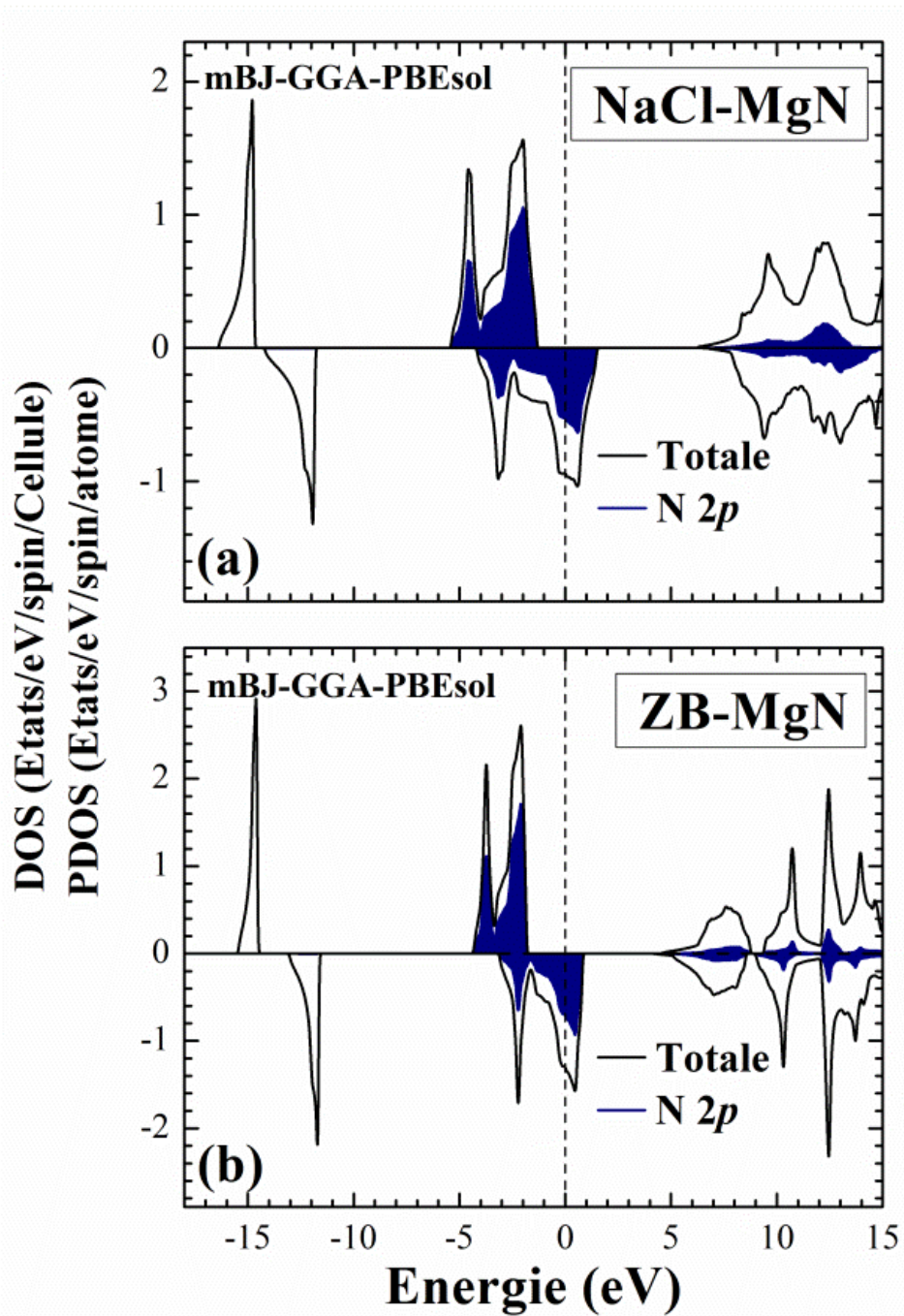


Fig. IV.14: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du composé MgN dans les phases (a) NaCl et (b) ZB en utilisant mBJ-GGA-PBEsol. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états des spins majoritaires et minoritaires, respectivement.

XI. La densité de charge spin polarisé du composé MgN

Dans le but de déterminer la nature de la liaison chimique et le transfert de charge de spin dans le composé MgN, nous avons étudié l'effet de la polarisation de spin sur la densité de charge totale dans les deux phases NaCl et ZB.

Dans la figure IV.15, nous avons présenté en profil le calcul spin-polarisé de la densité de charge totale pour les états de spins majoritaires et minoritaires en utilisant GGA-PBEsol le long de la direction de liaison du composé MgN dans les deux phases NaCl et ZB.

A partir du calcul spin-polarisé de la densité de charge totale du composé MgN dans les deux phases NaCl et ZB, telle que présenté dans la figure IV.15, nous avons remarqué qu'il existe un transfert de charge significative entre le cation Mg et l'anion N dans les deux phases. Il aussi faut noter que la distribution de la densité de charge selon les deux états de spins majoritaires et minoritaires n'est pas centrée au milieu de la liaison Mg-N, mais elle présente une préférence vers les atomes d'azote dans les deux phases NaCl et ZB.

Les densités de charge selon les deux états de spins majoritaires et minoritaires du composé MgN sont similaires à celles d'un composé ionique dans les deux phases NaCl et ZB. La distribution de charge d'électrons calculée le long de la liaison Mg-N indique la présence d'un fort caractère ionique.

D'après l'échelle d'électronégativité de Pauling [155], l'électronégativité des atomes Mg et N sont, respectivement, 1.31 et 3.04. La différence d'électronégativité entre les atomes N et Mg ($\chi_N - \chi_{Mg} = 1.73$) indique que ce transfert de charge est attribué à la valeur d'électronégativité plus élevée de l'anion N par rapport à celle du cation Mg qui est moins électro-négatif.

Cela implique que les électrons seraient transférés des atomes Mg vers les atomes N. Ceci est évident comme le montre la figure IV.15. Le maximum de charge de liaison selon les deux états de spins majoritaires et minoritaires se déplace vers les sites des atomes d'azote. Ceci nous permet de conclure que la liaison dans ce composé possède un fort caractère ionique.

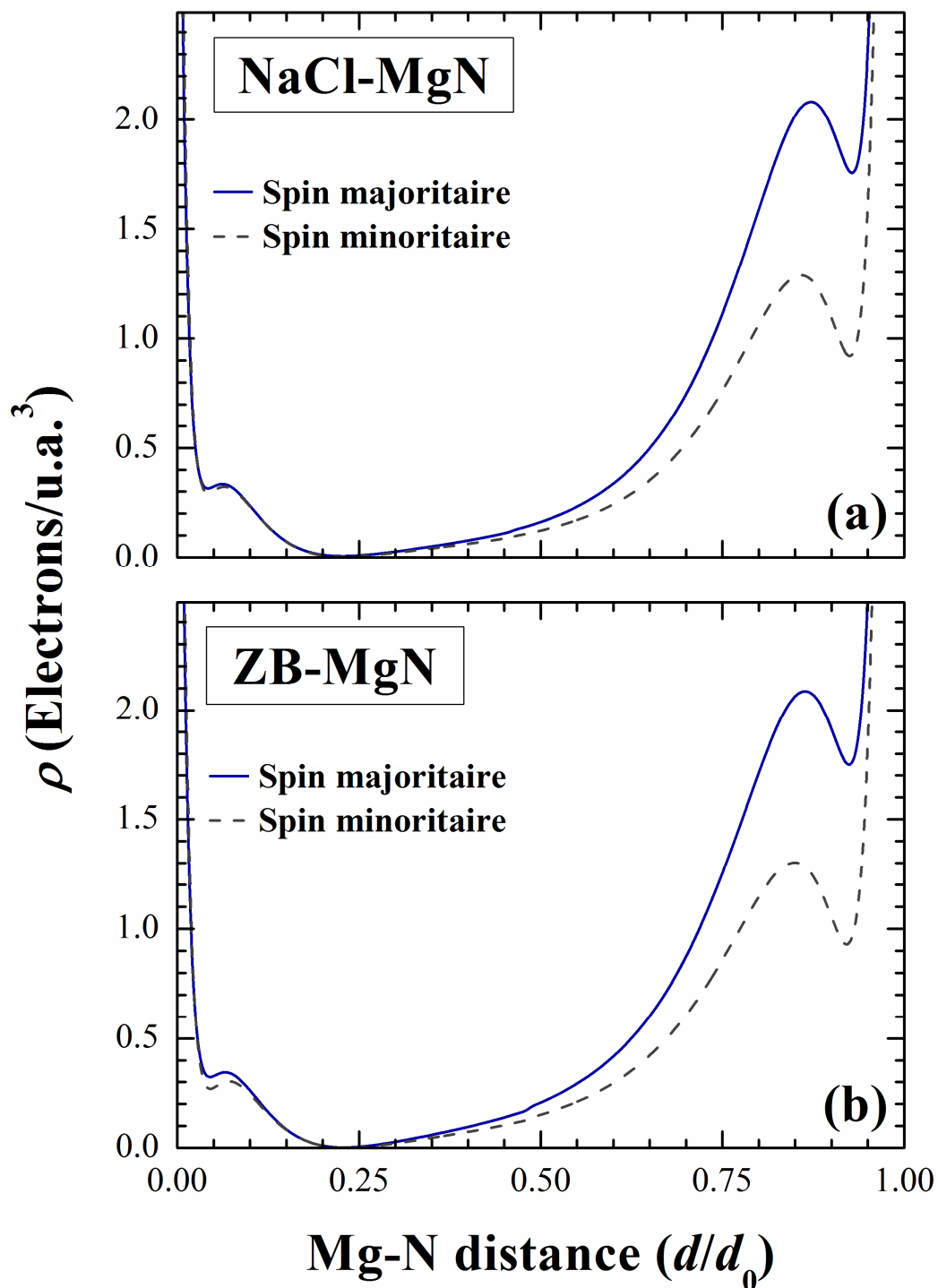


Fig. IV.15: Présentation en profil du calcul spin-polarisé de la densité de charge totale en utilisant GGA-PBESol le long de la direction de liaison du composé MgN dans les deux phases NaCl et ZB.

Pour visualiser l'effet de la polarisation de spin sur la densité de charge totale du composé MgN dans les deux phases NaCl et ZB, nous avons aussi calculé la densité de charge de spin (ou densité de charge magnétique) qui représente la différence entre les deux densités de charge obtenues dans les deux directions des spins majoritaires et minoritaires $\rho^\uparrow - \rho^\downarrow$.

Dans les deux figures IV.16 et IV.17, nous avons présenté en contours le calcul spin-polarisé de la densité de charge totale pour les états de spins majoritaires (ρ^\uparrow) et minoritaires (ρ^\downarrow), et la densité de charge de spin ($\rho^\uparrow - \rho^\downarrow$) dans les deux plans (100) et (1 $\bar{1}$ 0) des deux phases NaCl et ZB, respectivement, en utilisant GGA-PBEsol.

D'après les figures IV.16 et IV.17, nous avons remarqué qu'il n'y a pas de similarité entre les deux densités de charge des spins majoritaires et minoritaires, puisque la différence $\rho^\uparrow - \rho^\downarrow$ est différente de zéro, montrant ainsi une densité de charge magnétique nette. De plus, la distribution des densités de charge magnétique est plus dense autour des atomes d'azote. Ceci interprète le fait que le magnétisme dans le composé MgN provient principalement des atomes d'azote dans les deux phases NaCl et ZB.

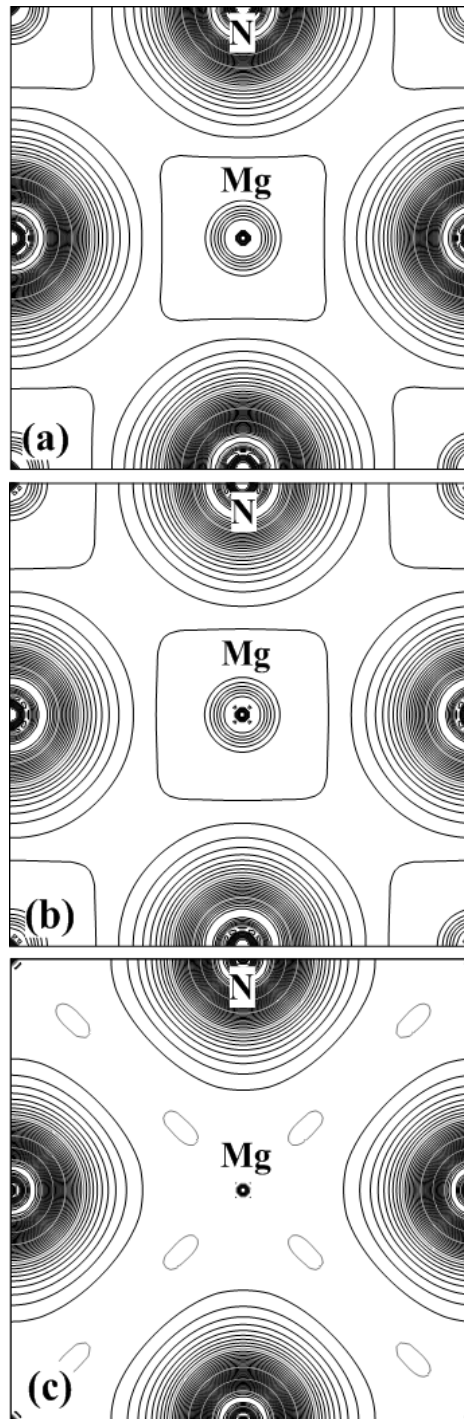


Fig. IV.16: Présentation en contour du calcul spin-polarisé de la densité de charge totale pour les états de spins (a) majoritaires et (b) minoritaires, et (c) la densité de charge de spin ($\rho_{\uparrow}-\rho_{\downarrow}$) dans le plan (100) du composé MgN dans la phase NaCl en utilisant GGA-PBEsol.

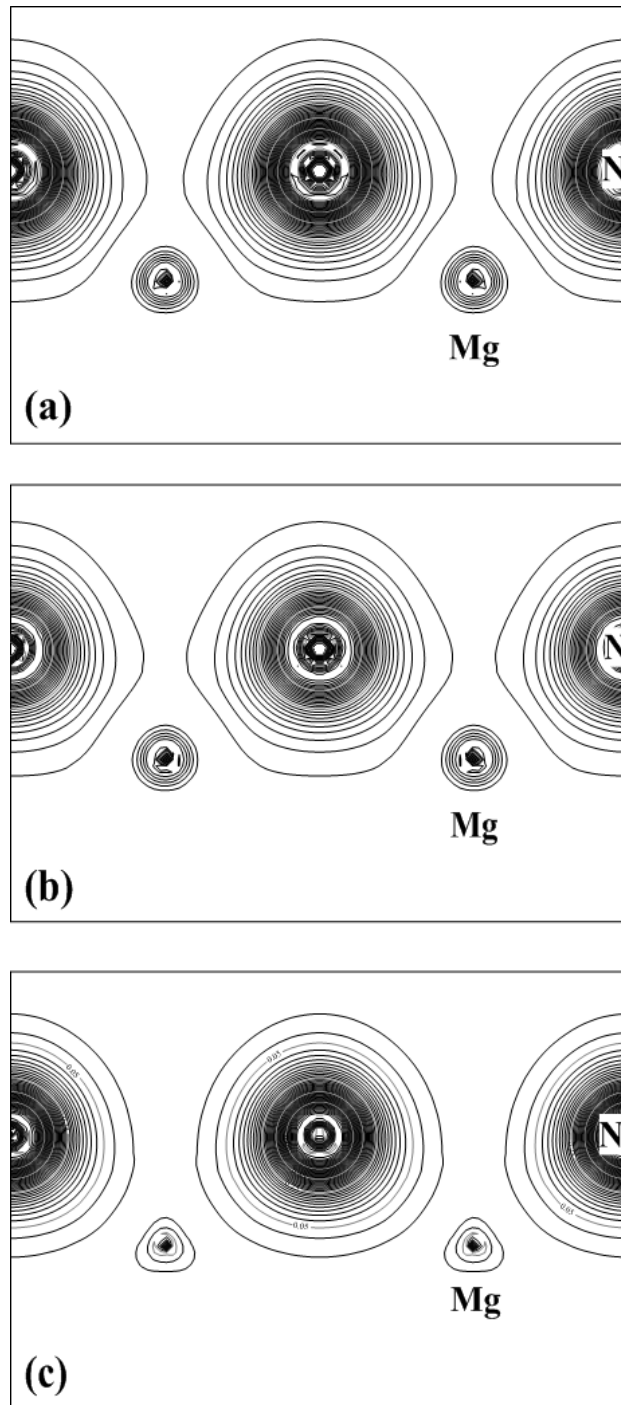


Fig. IV.17: Présentation en contour du calcul spin-polarisé de la densité de charge totale pour les états de spins (a) majoritaires et (b) minoritaires, et (c) la densité de charge de spin ($\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$) dans le plan $(1 \bar{1} 0)$ du composé MgN dans la phase ZB en utilisant GGA-PBEsol.

Conclusion générale

Dans ce travail de recherche, nous avons présenté une étude purement théorique basée sur des calculs de premier-principes dans le but d'explorer le caractère ferromagnétique, et demi-métallique dans des matériaux qui ne contiennent pas des électrons d des éléments de métaux de transition ou des électrons f des éléments de terres rares, en particulier, ceux de la famille II^A-V qui contiennent seulement des électrons p , le cas de notre composé binaire MgN.

A cet effet, nous avons choisi de travailler avec la méthode FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité en tenant compte de la polarisation du spin pour étudier les propriétés structurales, magnétiques, mécaniques, thermodynamiques et électroniques du composé MgN, en utilisant deux types d'approximations pour l'énergie d'échange et de corrélation, telles que l'approximation de gradient généralisée (GGA-PBEsol) et l'approximation GGA-PBEsol modifiée en remplaçant le potentiel d'échange par celui de Becke-Johnson modifiée (mBJ-GGA-PBEsol).

Dans un premier temps, nous avons présenté une étude sur la stabilité structurale, et magnétique du composé MgN dans les différentes phases (NaCl, CsCl, ZB, WZ, NiAs, tétragonale ($P4/nmm$), et orthorombique ($Pnma$)) en adoptant les deux configurations de spin, non spin-polarisée (NSP) et spin-polarisée (SP) pour chaque phase. Nous avons déterminé les paramètres de réseau, le module de compressibilité, sa dérivée et le moment magnétique total et par atomes pour chaque phase. Les propriétés structurales calculées sont comparables aux autres résultats théoriques disponibles.

Nous avons constaté que l'état fondamental ferromagnétique est la configuration la plus stable dans les phases NaCl, ZB, WZ, et orthorombique ($Pnma$). Nous avons aussi trouvé que la phase NaCl dans son état ferromagnétique est la plus stable parmi toutes les phases considérées.

Les constantes élastiques C_{ij} du pour composé MgN calculées dans les trois phases NaCl, ZB, et WZ répondaient bien aux critères de stabilité élastique. Cela indique que le composé MgN dans les phases considérées est mécaniquement stable. De plus, nous avons constaté que le composé MgN est ductile selon les critères de Pugh.

En considérant la dynamique des phonons du composé MgN dans les phases NaCl, ZB, et WZ, nous avons constaté que le composé MgN est dynamiquement stable dans les phases NaCl et ZB en raison de l'absence de modes imaginaires dans les courbes de dispersion des phonons. Le

composé MgN considéré dans phase WZ est dynamiquement instable en raison de la présence de modes imaginaires trouvés autour des branches de phonons acoustiques les plus basses au point Γ .

La courbe de dispersion des phonons du composé MgN dans la phase NaCl ne montre aucun gap entre les branches de phonons acoustiques et optiques. Par contre, la courbe de dispersion des phonons du composé MgN dans la phase ZB montre un large gap entre les branches de phonons acoustiques et optiques.

Finalement, dans le cadre de l'approximation quasi harmonique, nous avons procédé à l'étude des propriétés thermodynamiques du composé MgN à travers le calcul de la variation de la capacité calorifique, l'entropie, l'énergie interne, et l'énergie libre de vibration en fonction de la température. Nous avons montré que la capacité calorifique à volume constant C_v du composé MgN dans les phases NaCl et ZB augmente avec l'augmentation de la température et présente le même comportement que celui prédit par la loi de Dulong-Petit, dans la mesure où C_v augmente pour les températures inférieures à la température ambiante (300 K), puis tend vers la limite de Dulong-Petit ($\sim 50 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) pour se stabiliser vers les hautes températures. Nous avons remarqué que le composé MgN dans la phase NaCl est plus sensible à la variation de température que dans la phase ZB.

D'après nos résultats, nous avons trouvé que le composé MgN est un matériau ferromagnétique demi-métallique et présente un gap direct $\Gamma - \Gamma$ dans la direction des spins majoritaires dans les deux phases NaCl et ZB. L'utilisation de l'approximation mBJ-GGA-PBEsol relativement à l'approximation GGA-PBEsol a provoquée un changement total de la structure électronique du composé MgN dans les deux phases NaCl et ZB. Cette approximation a corrigée la valeur du gap fondamental et par conséquent la valeur du gap demi-métallique.

Nous avons obtenu que le magnétisme puisse être induit dans le composé MgN dans les deux phases NaCl et ZB, produisant un moment magnétique total de $1 \mu_B$. Le caractère magnétique dans ce composé est principalement attribué à l'orbitale $2p$ partiellement remplies des atomes d'azote.

Nous avons également expliqué la liaison chimique et le transfert de charge de spin du composé MgN dans les deux phases NaCl et ZB à travers l'analyse de la densité de charge de spin dans les deux directions des spins majoritaires et minoritaires en utilisant l'approximation GGA-PBEsol. Nous avons remarqué que ce composé est fortement ionique, et que la densité de spin est bien localisée au niveau des sites de l'atome N qui est plus électro-négatif que l'atome Mg.

Enfin, comprendre le ferromagnétisme de type p dans ce composé peut offrir de nouvelles possibilités pour le développement des matériaux magnétiques de type d^0 . Notre travail, est une contribution très modeste en comparaison avec ce qui peut réellement être accompli expérimentalement mais il a le mérite de pouvoir être un point de départ pour l'étude de la spintronique dans les nouveaux matériaux magnétiques. Les résultats obtenus nous encouragent à poursuivre ce travail. Une perspective intéressante sera d'aborder l'étude des multicouches magnétiques et des hétéro structures ou des super réseaux ferromagnétiques de type MgO/MgN.

Références

- [1] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, *Angewandte Chemie International Edition* 46 (2007) 668-699.
- [2] E.Y. Tsymbal, I. Zutic, *Handbook of spin transport and magnetism*, CRC press, 2011.
- [3] H. Sukegawa, Y. Miura, S. Muramoto, S. Mitani, T. Niizeki, T. Ohkubo, K. Abe, M. Shirai, K. Inomata, K. Hono, *Physical Review B* 86 (2012) 184401.
- [4] T. Nozaki, H. Kubota, A. Fukushima, S. Yuasa, *Applied physics express* 6 (2013) 053005.
- [5] I. Žutić, J. Fabian, S.D. Sarma, *Reviews of Modern Physics* 76 (2004) 323.
- [6] J.M.D. Coey, M. Venkatesan, *Journal of Applied Physics* 91 (2002) 8345-8350.
- [7] S. Wolf, D. Awschalom, R. Buhrman, J. Daughton, S. Von Molnar, M. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D. Treger, *Science* 294 (2001) 1488-1495.
- [8] E.Y. Tsymbal, O.N. Mryasov, P.R. LeClair, *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003) R109.
- [9] T.S. Santos, J.S. Moodera, ed. Tsymbal, EY and Zutic, I., *CRC Press, Boca Raton, FL* (2012) 251-266.
- [10] L. Guo, Y. Wang, J. Wang, S. Muraishi, T. Sannomiya, Y. Nakamura, J. Shi, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 394 (2015) 349-353.
- [11] N. Bannikova, M. Milyaev, L. Naumova, V. Proglyado, T. Krinitsina, T. Chernyshova, V. Ustinov, *The Physics of Metals and Metallography* 116 (2015) 156-161.
- [12] S. Bae, J.H. Judy, I.-F. Tsu, M. Davis, *Journal of Applied Physics* 94 (2003) 7636-7645.
- [13] S.I. Kiselev, J. Sankey, I. Krivorotov, N. Emley, R. Schoelkopf, R. Buhrman, D. Ralph, *Nature* 425 (2003) 380-383.
- [14] V. Serin, S. Andrieu, R. Serra, F. Bonell, C. Tiusan, L. Calmels, M. Varela, S. Pennycook, E. Snoeck, M. Walls, *Physical Review B* 79 (2009) 144413.
- [15] P. Freitas, R. Ferreira, S. Cardoso, F. Cardoso, *Journal of Physics: Condensed Matter* 19 (2007) 165221.

- [16] Z. Diao, D. Apalkov, M. Pakala, A. Panchula, Y. Huai, arXiv preprint cond-mat/0510204 (2005).
- [17] W.H. Butler, X.G. Zhang, T.C. Schulthess, J.M. MacLaren, Physical Review B 63 (2001) 054416.
- [18] M. Julliere, Physics Letters A 54 (1975) 225-226.
- [19] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélémy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaitre, A. Fert, Applied Physics Letters 82 (2003) 233-235.
- [20] W. Kim, K. Kawaguchi, N. Koshizaki, M. Sohma, T. Matsumoto, Journal of Applied Physics 93 (2003) 8032-8034.
- [21] S. Tsunegi, Y. Sakuraba, M. Oogane, K. Takanashi, Y. Ando, Applied Physics Letters 93 (2008) 112506.
- [22] Y. Sakuraba, J. Nakata, M. Oogane, H. Kubota, Y. Ando, A. Sakuma, T. Miyazaki, Japanese Journal of Applied Physics 44 (2005) L1100.
- [23] W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, K. Inomata, Applied Physics Letters 95 (2009) 182502.
- [24] N. Tezuka, N. Ikeda, S. Sugimoto, K. Inomata, Japanese Journal of Applied Physics 46 (2007) L454.
- [25] S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, Y. Lee, K. Miura, H. Hasegawa, M. Tsunoda, F. Matsukura, H. Ohno, Applied Physics Letters 93 (2008) 2508.
- [26] G. Gao, K. Yao, N. Li, Journal of Physics: Condensed Matter 23 (2011) 075501.
- [27] A. Droghetti, N. Baadji, S. Sanvito, Physical Review B 80 (2009) 235310.
- [28] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G.V. Engen, K.H.J. Buschow, Physical Review Letters 50 (1983) 2024-2027.
- [29] M. Torrichi, M. Ferhat, B. Bouhafs, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 414 (2016) 153-157.

-
- [30] M.I. Katsnelson, V.Y. Irkhin, L. Chioncel, A.I. Lichtenstein, R.A. de Groot, *Reviews of Modern Physics* 80 (2008) 315-378.
- [31] E. Rudberg, P. Salek, Y. Luo, *Nano Letters* 7 (2007) 2211-2213.
- [32] R.J. Borg, G.J. Dienes, *The physical chemistry of solids*, Academic Press, 1992.
- [33] B. Li, C.Y. Kao, J.W. Yoo, V.N. Prigodin, A.J. Epstein, *Advanced Materials* 23 (2011) 3382-3386.
- [34] R.G. Burns, *Mineralogical applications of crystal field theory*, Cambridge University Press, 1993.
- [35] J.-W. Yoo, C.-Y. Chen, H. Jang, C. Bark, V. Prigodin, C. Eom, A. Epstein, *Nature materials* 9 (2010) 638-642.
- [36] X. Wang, *Physical Review Letters* 100 (2008) 156404.
- [37] O. Volnianska, P. Bogusławski, *Physical Review B* 75 (2007) 224418.
- [38] O. Volnianska, P. Boguslawski, *Journal of Physics: Condensed Matter* 22 (2010) 073202.
- [39] G.Y. Gao, K.L. Yao, Z.L. Liu, J. Zhang, Y. Min, S.W. Fan, *Physics Letters A* 372 (2008) 1512-1515.
- [40] G.Y. Gao, K.L. Yao, *Applied physics letters* 91 (2007) 082512.
- [41] H. Sadouki, A. Belkadi, Y. Zaoui, S. Amari, K. Obodo, L. Beldi, B. Bouhaf, *International Journal of Computational Materials Science and Engineering* (2018) 1850015.
- [42] S. Benatmane, L. Beldi, H. Bendaoud, S. Mécabih, B. Abbar, B. Bouhaf, *Indian Journal of Physics* (2018) 1-12.
- [43] S. Benatmane, H. Bendaoud, L. Beldi, B. Bouhaf, S. Mécabih, B. Abbar, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 31 (2018) 2767-2776.
- [44] H. Benaissa, H. Bendaoud, S. Amari, K.O. Obodo, L. Beldi, B. Bouhaf, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2018).

- [45] H. Benaissa, S. Benatmane, S. Amari, K. Obodo, L. Beldi, H. Bendaoud, B. Bouhafs, Ferromagnetism in RaBi with Zinc-Blende and Wurtzite Structures: ab-initio Prediction, in: SPIN, vol 8, World Scientific, 2018, p. 1850008.
- [46] K. Kusakabe, M. Geshi, H. Tsukamoto, N. Suzuki, Journal of Physics: Condensed Matter 16 (2004) S5639.
- [47] M. Yogeswari, G. Kalpana, Computational Materials Science 54 (2012) 219-226.
- [48] R. Rajeswarapalanichamy, G. Sudhapriyanga, A.J. Cinthia, M. Santhosh, A. Murugan, Pressure induced structural and magnetic phase transition in magnesium nitrides MgN_x (x= 1, 2, 3): A first principles study, in: AIP Conference Proceedings, vol 1591, AIP, 2014, pp. 53-54.
- [49] B. Bialek, J.I. Lee, Solid State Communications 150 (2010) 2138-2141.
- [50] V. Mankad, S.K. Gupta, P.K. Jha, Results in Physics 2 (2012) 34-40.
- [51] G. Gao, B. Xu, Z.-Y. Chen, K. Yao, Journal of Alloys and Compounds 546 (2013) 119-123.
- [52] K. Özdogan, I. Galanakis, Journal of Advanced Physics 1 (2012) 69-77.
- [53] M. Sieberer, J. Redinger, S. Khmelevskiy, P. Mohn, Physical Review B 73 (2006) 024404.
- [54] R.R. Palanichamy, G.S. Priyanga, A.J. Cinthia, A. Murugan, A.A. Meenaatci, K. Iyakutti, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 346 (2013) 26-37.
- [55] L. Beldi, H. Bendaoud, K.O. Obodo, B. Bouhafs, S. Méçabih, B. Abbar, Computational Condensed Matter 17 (2018) e00336.
- [56] L. Beldi, H. Bendaoud, K. Obodo, B. Abbar, B. Bouhafs, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism (2018) 1-14.
- [57] P. Hohenberg, W. Kohn, Physical Review 136 (1964) B864-B871.
- [58] W. Kohn, L.J. Sham, Physical Review 140 (1965) A1133.
- [59] V. Mankad, S.K. Gupta, H.R. Soni, P.K. Jha, Journal of thermal analysis and calorimetry 107 (2012) 45-48.

- [60] S. Baroni, S. De Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, *Reviews of Modern Physics* 73 (2001) 515.
- [61] D. Kim, J. Hong, *Journal of the Korean Physical Society* 60 (2012) 430-435.
- [62] X.-P. Wei, Y.-D. Chu, X.-W. Sun, T. Sun, P. Guo, *Physica B: Condensed Matter* 463 (2015) 103-107.
- [63] R. Shabarah, *Half-Metallicity, Elasticity and Magnetic Moment of MgN: A first-Principles Study*, in: vol 1, Damietta University Publication, 2014.
- [64] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, L.D. Marks, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2018.
- [65] S.T. Weir, Y.K. Vohra, A.L. Ruoff, *Physical Review B* 33 (1986) 4221.
- [66] A.A. Adeleke, E. Jossou, Y. Yao, *Journal of Applied Physics* 122 (2017) 235902.
- [67] M. Born, R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* 389 (1927) 457-484.
- [68] D.R. Hartree, *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods*, in: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol 24, Cambridge Univ Press, 1928, pp. 89-110.
- [69] V. Fock, *Zeitschrift für Physik* 61 (1930) 126-148.
- [70] V. Fock, *Zeitschrift für Physik* 62 (1930) 795-805.
- [71] J.C. Slater, *Physical Review* 81 (1951) 385-390.
- [72] L.H. Thomas, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 23 (1927) 542-548.
- [73] E. Fermi, *Zeitschrift für Physik* 48 (1928) 73-79.
- [74] E. Wigner, *Physical Review* 46 (1934) 1002-1011.
- [75] D.M. Ceperley, B.J. Alder, *Physical Review Letters* 45 (1980) 566-569.
- [76] J.P. Perdew, A. Zunger, *Physical Review B* 23 (1981) 5048-5079.

-
- [77] L. Hedin, B.I. Lundqvist, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 4 (1971) 2064.
- [78] J.P. Perdew, Y. Wang, *Physical Review B* 45 (1992) 13244-13249.
- [79] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* 77 (1996) 3865-3868.
- [80] G. Lucas, Etude théorique à l'échelle nanométrique du carbure de silicium sous irradiation: modélisation classique et ab initio, in: Université de Poitiers, 2006.
- [81] P. Bagno, O. Jepsen, O. Gunnarsson, *Physical Review B* 40 (1989) 1997-2000.
- [82] V. Vanhoof, status: published (2006).
- [83] M. Ferhat, A. Zaoui, R. Ahuja, *Applied Physics Letters* 94 (2009) 142502.
- [84] J.C. Phillips, *Physical Review* 112 (1958) 685.
- [85] U. Von Barth, L. Hedin, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 5 (1972) 1629.
- [86] A.D. Becke, E.R. Johnson, *The Journal of Chemical Physics* 124 (2006) 221101.
- [87] F. Tran, P. Blaha, *Physical Review Letters* 102 (2009) 226401.
- [88] F. Tran, R. Laskowski, P. Blaha, K. Schwarz, *Physical Review B* 75 (2007) 115131.
- [89] J. Heyd, J.E. Peralta, G.E. Scuseria, R.L. Martin, *The Journal of Chemical Physics* 123 (2005) 174101.
- [90] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I.C. Gerber, J.G. Ángyán, *The Journal of Chemical Physics* 124 (2006) 154709.
- [91] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. Gerber, J. Ángyán, *The Journal of Chemical Physics* 125 (2006) 249901.
- [92] W.G. Aulbur, M. Städele, A. Görling, *Physical Review B* 62 (2000) 7121.
- [93] S.V. Faleev, M. Van Schilfgaarde, T. Kotani, *Physical Review Letters* 93 (2004) 126406.
- [94] M. Shishkin, G. Kresse, *Physical Review B* 75 (2007) 235102.
- [95] A. Becke, M. Roussel, *Physical Review A* 39 (1989) 3761.
- [96] A.V. Krukau, G.E. Scuseria, J.P. Perdew, A. Savin, *The Journal of Chemical Physics* 129 (2008) 124103.

-
- [97] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, *Physical Review B* 83 (2011) 195134.
- [98] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, *Physical Review B* 85 (2012) 155109.
- [99] D. Singh, *Physical Review B* 43 (1991) 6388-6392.
- [100] D.J. Singh, *Physical Review B* 44 (1991) 7451-7454.
- [101] O.K. Andersen, *Physical Review B* 12 (1975) 3060-3083.
- [102] D. Koelling, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 33 (1972) 1335-1338.
- [103] D. Koelling, G. Arbman, *Journal of Physics F: Metal Physics* 5 (1975) 2041.
- [104] T. Takeda, J. Kubler, *Journal of Physics F: Metal Physics* 9 (1979) 661.
- [105] D. Singh, H. Krakauer, *Physical Review B* 43 (1991) 1441-1445.
- [106] S. Goedecker, K. Maschke, *Physical Review B* 42 (1990) 8858-8863.
- [107] D.J. Singh, K. Schwarz, P. Blaha, *Physical Review B* 46 (1992) 5849-5852.
- [108] D.J. Singh, L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*, Springer, 2005.
- [109] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, *Solid State Communications* 114 (2000) 15-20.
- [110] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Physical Review B* 64 (2001) 195134.
- [111] D.R. Hamann, *Physical Review Letters* 42 (1979) 662-665.
- [112] K. Schwarz, P. Blaha, Description of an LAPW DF program (WIEN95), in: *Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials*, Springer, 1996, pp. 139-153.
- [113] K. Schwarz, P. Blaha, *Computational Materials Science* 28 (2003) 259-273.
- [114] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, *American Mineralogist* 81 (1996) 545-549.
- [115] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, *Physical Review Letters* 74 (1995) 1387-1390.

- [116] X.G. Wang, W. Weiss, S.K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, M. Scheffler, *Physical Review Letters* 81 (1998) 1038-1041.
- [117] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Physical Review Letters* 75 (1995) 3545-3548.
- [118] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Physical Review Letters* 100 (2008) 136406.
- [119] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Physical Review Letters* 102 (2009) 039902.
- [120] S. Chen, X. Gong, A. Walsh, S.-H. Wei, *Applied physics letters* 94 (2009) 041903-041903-041903.
- [121] D.J. Singh, *Physical Review B* 82 (2010) 155145.
- [122] D.J. Singh, S.S.A. Seo, H.N. Lee, *Physical Review B* 82 (2010) 180103.
- [123] K. Schwarz, P. Blaha, S. Trickey, *Molecular Physics* 108 (2010) 3147-3166.
- [124] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Physical Review B* 13 (1976) 5188-5192.
- [125] P.E. Blöchl, O. Jepsen, O.K. Andersen, *Physical Review B* 49 (1994) 16223.
- [126] R.P. Feynman, *Physical Review* 56 (1939) 340.
- [127] A. Togo, I. Tanaka, *Scripta Materialia* 108 (2015) 1-5.
- [128] F.D. Murnaghan, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 30 (1944) 244-247.
- [129] P. Haas, F. Tran, P. Blaha, *Physical Review B* 79 (2009) 085104.
- [130] M.S. Suleiman, D.P. Joubert, *physica status solidi (b)* 252 (2015) 2840-2852.
- [131] K. Obodo, N. Chetty, *Solid State Communications* 193 (2014) 41-44.
- [132] N.Y. Dzade, K.O. Obodo, S.K. Adjokatse, A.C. Ashu, E. Amankwah, C.D. Atiso, A.A. Bello, E. Igumbor, S.B. Nzabarinda, J.T. Obodo, *Journal of Physics: Condensed Matter* 22 (2010) 375502.
- [133] K.O. Obodo, C.N.M. Ouma, J.T. Obodo, M. Braun, *Physical Chemistry Chemical Physics* 19 (2017) 19050-19057.

- [134] B. Kuchta, L. Firlej, R. Etters, An Influence of the Pressure on Metastability of the HCP Phase of Solid Nitrogen, in: *Frontiers of High Pressure Research II: Application of High Pressure to Low-Dimensional Novel Electronic Materials*, Springer, 2001, pp. 251-261.
- [135] A.H. Reshak, M. Jamal, *Journal of Alloys and Compounds* 543 (2012) 147-151.
- [136] R. Hill, *Proceedings of the Physical Society. Section A* 65 (1952) 349.
- [137] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon Press, 1954.
- [138] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, *Computational Materials Science* 25 (2002) 478-492.
- [139] J. Haines, J. Leger, G. Bocquillon, *Annual Review of Materials Research* 31 (2001) 1-23.
- [140] S. Pugh, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 45 (1954) 823-843.
- [141] I. Frantsevich, F. Voronov, S. Bokuta, *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook* (1983) 60.
- [142] J. Wang, Y. Zhou, Z. Lin, *Acta Materialia* 55 (2007) 6019-6026.
- [143] C. Lee, X. Gonze, *Physical Review B* 51 (1995) 8610.
- [144] E. Uhl, *Journal of Solid State Chemistry* 43 (1982) 354-358.
- [145] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7ième ed.(Eds.) Dunod, in: Paris, 1998.
- [146] S. Baroni, P. Giannozzi, E. Isaev, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 71 (2010) 39-57.
- [147] M. Ferhat, A. Zaoui, M. Certier, J. Dufour, B. Khelifa, *Materials Science and Engineering: B* 39 (1996) 95-100.
- [148] M. Aouas, W. Sekkal, A. Zaoui, *Solid State Communications* 120 (2001) 413-418.
- [149] S. Ağduk, G. Gökoğlu, *Journal of Alloys and Compounds* 511 (2012) 9-13.
- [150] J. Li, Z. Zhang, Y. Sun, J. Zhang, G. Zhou, H. Luo, G. Liu, *Physica B: Condensed Matter* 409 (2013) 35-41.

- [151] E. Valerio, C. Grigorescu, S. Manea, F. Guinneton, W. Branford, M. Autric, *Applied surface science* 247 (2005) 151-156.
- [152] T. Roy, M.E. Gruner, P. Entel, A. Chakrabarti, *Journal of Alloys and Compounds* 632 (2015) 822-829.
- [153] L.T. Canham, *Applied physics letters* 57 (1990) 1046-1048.
- [154] O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi, *Surface science reports* 38 (2000) 1-126.
- [155] L. Pauling, *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry*, Cornell University Press, 1960.