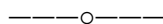


RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ DJILLALI LIABÈS DE SIDI-BEL-ABBÈS
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES



THÈSE DE DOCTORAT 3^{ème} CYCLE

PRÉSENTÉE PAR : M^{me} BENZAIDI IKRAM

DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIÈRE

FILIÈRE : PHYSIQUE

INTITULÉ DE LA FORMATION : CONCEPTS THÉORIQUES ET TECHNIQUES DE MODÉLISATION
EN SCIENCES DES MATÉRIAUX

Étude de la stabilité mécanique et thermodynamique des composés à base de métaux alcalins et alcalino-terreux par premiers principes

DEVANT LE JURY COMPOSÉ DE :

Président	Pr. BENHELAL Omar	Université de Sidi-Bel-Abbès
Examineurs	Pr. CHAHED Abbes	Université de Sidi-Bel-Abbès
	Dr. RIANE Houaria	Université de Mascara
Directeur de thèse	Pr. LAKDJA Abdelaziz	Université de Sidi-Bel-Abbès
Co-Directeur de thèse	Pr. ROZALE Habib	Université de Sidi-Bel-Abbès

Année universitaire 2017-2018

Remerciements

Je remercie "ALLAH" le tout puissant de nous avoir donné la force d'atteindre notre but.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Matière Condensée et Développement Durable (LMCDD) de l'université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbés.

Je commence par mon directeur de thèse, alors la j'exprime mon respect et ma considération la plus sincère à le professeur Lakdja Abdelaziz à l'université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbés qui a suivi pas a pas ce travail avec l'attention, la compétence et l'enthousiasme. Ses conseils et ses idées, tant du point de vue scientifique que technique, ainsi que ses qualités humaines ont su entretenir le dynamisme nécessaire à l'exécution de ce travail. Encore merci pour avoir confié ce sujet et je prie dieu de les souhaiter une longue vie, santé, bonheur et prospérité avec sa famille.

Je remercie vivement mon co-directeur le professeur Rozale Habib de l'université Djillali Liabès Bel Abbés pour son précieuse aide à travers les multiples discussions scientifiques, sa disponibilité et pour leur encouragement pendant mes étude.

Mes remerciements vont également à le Professeur Benhelal Omar de l'Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbés pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury et de juger ce travail, qu'il trouve l'expression

de mes profonds respects.

Je remercie le Professeur Chahed Abbas de l'Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès , d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury, qu'il trouve aussi l'expression de mes profonds respects.

Je remercie également le docteur, Riane Houaria de l'Université de Mascara, d'avoir l'honneur d'accepter d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.

J'aimerais exprimer ma reconnaissance à mes parents à Mohammed qui m'a donné la force de terminer ce travail à mes sœur Meriem, Asmaa et toute ma famille d'avoir contribué à l'aboutissement de ce travail en m'encourageant , et pour leurs aides, leurs disponibilités et leurs soutiens tout au long des mes études. Je leur suis très reconnaissant.

Table des matières

Remerciements	i
Introduction générale	1
1 Semi-conducteurs spintroniques	5
1.1 Introduction	5
1.2 Semi-conducteurs magnétiques dilués	9
1.2.1 Introduction	9
1.2.2 Impuretés magnétiques dans les semi-conducteurs : . .	10
1.3 Les demi-métaux :	12
2 Théorie de la fonctionnelle de la densité	15
2.1 Introduction	15
2.2 Les Approches à champ moyen	16
2.3 Les problèmes à N corps	17
2.4 L'Approximation de Born Oppenheimer	18
2.5 Le principe variationnel	20
2.6 Fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité . . .	21
2.6.1 Approximation de Hartree	21
2.6.2 l'approximation de Hartree-Fock	21
2.6.3 L'approximation de Thomas-Fermi	23
2.7 Fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité . . .	24

2.7.1	Premier Théorème de Hohenberg-khon : preuve que $E = E[\rho]$	25
2.7.2	Deuxième théorème de Hohenberg-Khon : principe variationnel	26
2.7.3	Équation de Kohn-Sham	27
2.7.4	La fonctionnelle d'échange-corrélation	31
	2.7.4.a. L'approximation de la densité locale (LDA) . . .	31
	2.7.4.b. L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)	32
2.8	Théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée (DFPT) . .	35
2.8.1	Les Phonons	38
	2.8.1.a. Approximation harmonique	38
	2.8.1.b. Approximation adiabatique	39
	2.8.1.c. Équation de mouvement des noyaux	40
3	Méthode du pseudopotentiel	43
3.1	Introduction	43
3.2	Les ondes planes	45
3.3	L'approximation du pseudopotentielle	47
	3.3.1 Le théorème de Phillips et Kleinman	48
	3.3.2 Exemples de pseudopotentiel	53
	3.3.3 Le pseudopotentiel à norme conservée	53
	3.3.4 Le pseudopotentiel ultra-doux (USPP)	54
4	Résultats et discussion	57
4.1	Introduction	57
4.2	Détails des calculs	59
4.3	Les propriétés structurales	62

4.4	Structure électronique et interactions magnétiques	66
4.5	Les propriétés élastiques	75
4.5.1	Détermination des constantes C_{ij}	76
4.5.2	Le module de cisaillement G	77
4.5.3	Le module de Young E et le coefficient de Poisson ν . .	78
4.5.4	Le comportement fragile et ductile	78
4.6	Les propriétés vibrationnelles	80
4.7	Les propriétés thermodynamiques	85
4.7.1	Variation des paramètres thermodynamiques en fonc- tion de la température	86
4.7.1.a.	L'énergie interne	86
4.7.1.b.	L'énergie libre	87
4.7.1.c.	La capacité thermique	90
4.7.1.d.	L'entropie	93
	Conclusion	97

Table des figures

1.1	La variation de la densité $D \uparrow$ spin up et $D \downarrow$ spin down avec énergie E_F de Fermi	8
2.1	Schéma général de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental.	30
2.2	Les différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des fonctions d'ondes	34
3.1	Le pseudopotentiel et la pseudo-fonction d'onde.	49
3.2	La procédure de génération d'un pseudopotentiel	52
4.1	Représentation des structures étudiées	58
4.2	les variation de l'énergie ΔE en fonction du nombre des points k par maille pour les deux composés	60
4.3	les variations de l'énergie E en fonction de $E_{cut-off}$ pour les deux composés	61
4.4	L'énergie totale en fonction du volume pour RbC . Les lignes pleines indiquent l'état FM alors que les pointillés désignent l'état AFM.	63
4.5	L'énergie totale en fonction du volume pour SrC . Les lignes pleines indiquent l'état FM alors que les pointillés désignent l'état AFM.	64

4.6	Structures de bandes des spins majoritaires et des spins minoritaires du composé RbC dans la structure B1.	68
4.7	Structures de bandes des spins majoritaires et des spins minoritaires du composé RbC dans la structure B3.	69
4.8	Structures de bandes des spins majoritaires et des spins minoritaires du composé SrC dans la structure B1.	70
4.9	Structures de bandes des spins majoritaires et des spins minoritaires du composé RbC dans la structure B3.	71
4.10	Représentation de spin.	72
4.11	Densités d'états totale des spins majoritaires et des spins minoritaires du composé RbC.	73
4.12	Densités d'états totale des spins majoritaires et des spins minoritaires du composé SrC.	74
4.13	les courbes de dispersion des phonons avec les projections de la densité d'état pour le composés RbC dans les phases B1 et B3.	83
4.14	les courbes de dispersion des phonons avec les projections de la densité d'état pour le composés SrC dans les phases B1 et B3.	84
4.15	Les variations de l'énergie interne et l'énergie libre en fonction de la température pour le composé RbC.	88
4.16	Les variations de l'énergie interne et l'énergie libre en fonction de la température pour le composé SrC	89
4.17	La variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température pour le composé RbC.	91
4.18	La variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température pour le composés SrC	92

4.19	La variations de l'entropie S en fonction de la température pour le composés RbC	94
4.20	Les variations de l'entropie S en fonction de la température pour le composés SrC	95

Liste des tableaux

4.1	Les paramètres structuraux, la différence d'énergie entre l'état ferromagnétique et anti-ferromagnétique, le moment magnétique total ainsi que l'état magnétique le plus stable des deux composés RbC et SrC dans les cinq phases.	65
4.2	Les constantes élastiques pour les composés RbC et SrC dans les structures B1 et B3 (en GPa).	77
4.3	Le module de cisaillement G_H , le module de Young E (en GPa), le coefficient de Poisson ν , le facteur d'anisotropie de Zener A , et le rapport B/G pour les deux composés RbC et SrC dans les deux structure B1 et B3.	79
4.4	les fréquences longitudinales et transversales des branches optiques et acoustiques aux axes Γ , X et L (en cm^{-1}).	85

Introduction générale

la spintronique, discipline nouvelle exploitant une propriétés magnétique, et quantique, de l'électron appelée spin, ce dernier est négligé par l'électronique traditionnelle. Elle pourrait permettre une miniaturisation plus poussé de circuits électroniques et la réalisation d'ordinateur quantique.

La découverte de la magnéto-résistance géante en 1988 par Albert Fert et P.Grunberg (Prix Nobel 2007) a suscité au sein de la communauté scientifique un très vif intérêt pour la spintronique. Elle promet en effet des performances encore non égalées en matière d'intégrabilité, de temps de commutation et de consommation. La manipulation simultanée du spin et de la charge des électrons requiert des matériaux innovants en vue de réaliser de nouveaux composants pouvant répondre aux contraintes de performance et de miniaturisation.

Parmi ces matériaux, les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) jouent un rôle important car ils permettent d'intégrer certains composants de la spintronique dans les technologies de la microélectronique classique, mais doivent surmonter un inconvénient majeur qui est celui d'être ferromagnétiques et fonctionner à température ambiante. Une des particularité des DMS est l'apparition de moments magnétiques localisés par le couplage électron-trou. Ceci mène à des propriétés intéressantes comme, l'augmentation du facteur g des porteurs de charge ou à des excitations nouvelles, comme les

polarons magnétiques.

Les semi-conducteurs magnétiques dilués ont été largement étudiés par les composés à base des métaux de transition où le moment magnétique provient de la couche d [1, 2]. Les avantages potentiels des dispositifs spintroniques sont une vitesse d'exécution plus élevée, une grande efficacité et une meilleure stabilité en plus de la faible consommation d'énergie nécessaire pour renverser un spin.

Les composés demi-métalliques ferromagnétiques ont suscité une grande attention dans ces dernières années pour son application dans le domaine spintronique. Dans ces composés, la structure de bande montre un caractère métallique dans partie des spins alors que l'autre partie des spins caractérise un semi-conducteur. Depuis la découverte de la propriété demi-métallique dans les alliages Heusler par Groot et al [3]. La recherche ne cesse de découvrir des nouveaux matériaux demi-métallique ; des phases zinc-blende (ZB) de MnAs, CrAs et CrSb ont été fabriquées avec succès sous forme de nanodots, films ultra-mince et multicouches, respectivement [4, 5]. Des calculs théoriques ont prédits que le CrSb dans la structure zinc blende est ferromagnétique demi métallique avec un moment magnétique de $3\mu_B$ [6].

Ces dernières années ont vu l'émergence d'une nouvelle classe de matériaux dans ce domaine, à savoir les d^0 -ferromagnétiques(ou sp-ferromagnétiques). cette nouvelle classe est basée sur des éléments de métaux alcalins et alcalino-terreux, où l'ordre magnétique est portée par la polarisation des états p-vides sans aucune contribution direct des électrons d . Parmi cette nouvelle classe des matériaux , les composés I-V, II-V and II-IV ont été largement étudiés.

Les composés à base des métaux alcalins et alcalino-terreux avec l'élément

du Carbone C comme le CaC, BaC et SrC sont prédits demi-métallique dans diverses structures avec un large gap demi-métallique (jusqu'à 0.83 eV)[7]. Récemment, les calculs du premier principe sur les composés à base d'azote : CaN, SrN, CsN and RbN ont confirmés le caractère demi-métallique ferromagnétique [45].

Ces travaux ont été focalisés sur l'origine du magnétisme, sans pour autant répondre à la question de stabilité. Dans la littérature on trouve uniquement un travail qui englobe une étude sur la stabilité élastique, thermodynamique et vibrationnelle des composés RbN et CsN [9].

Le but principal de ce travail est de fournir une étude complète de la stabilité structurale, électronique, élastique, dynamique et thermodynamique des composés RbC et SrC.

Le travail a été réalisé en utilisant la méthode des ondes planes pseudo-potentielle (PWPP), implémentée dans le code Quantum-ESPRESSO basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisée (GGA) paramétrisée par Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE).

Le manuscrit s'organise autour de quatre chapitres : Le premier chapitre contient une brève description de la spintronique, dans le second chapitre nous présenterons les concepts de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, dans le troisième chapitre nous donnerons un aperçu sur la méthode des ondes planes pseudopotentielle, dans le quatrième chapitre nous présenterons les résultats de nos calculs concernant la stabilité structurale des composés RbC, SrC et leurs propriétés électroniques, élastiques, dynamique et thermodynamiques.

Nous terminerons enfin par une conclusion générale, résumant les résultats les plus remarquables, tout en présentant les applications possible de ses composés RbC et SrC dans le future.

Chapitre 1

Semi-conducteurs spintroniques

1.1 Introduction

Des questions bien connues qui alimentent un large intérêt dans les nanosciences sont les suivantes : serait-il encore possible de réaliser de nouveaux progrès dans les technologies de l'information et de la communication simplement en continuant à miniaturiser les transistors dans les microprocesseurs et les cellules de mémoire à disque magnétiques et optiques ? Comment réduire la consommation d'énergie des composants afin d'économiser l'énergie et d'augmenter le temps de fonctionnement sur batterie [10] ?

Depuis les années 70, la miniaturisation en obéissant à la loi de Moore n'a cessé de conduire à une augmentation exponentielle de la quantité d'information qui peut être traitée, stockée et transmise par unité de surface du microprocesseur. Un circuit intégré moderne contient maintenant un milliard de transistors, chacun inférieure à 100 nm de taille, à savoir cinquante fois plus petit que le diamètre d'un cheveu humain [10]. Comme la taille des transistors diminue, l'augmentation de leur vitesse et leur prix chute. Malgré la série de succès que les laboratoires industriels ont marqués au cours des 40 dernières années en surmontant une barrière technique

et physique après l'autre, on a l'impression que dans un proche avenir un changement qualitatif nous attend maintenant en termes de méthodes de traitement des données, de stockage, d'encodage et de transmission [10]. Pour cette raison, les gouvernements de nombreux pays financent des programmes interdisciplinaires visant à assurer une participation au développement futur de la nanotechnologie.

Parmi les nombreuses propositions où prendre une telle recherche, le domaine de la "spintronique", c'est à dire l'électronique vise à la compréhension des phénomènes de spin électronique, et à proposer de concevoir des dispositifs et d'exploiter ces phénomènes, ce développement joue un rôle majeur. Le développement de plusieurs méthodes de lutte d'aimantation "intelligents" rendrait également possible de construire des transistors de spin, des dispositifs composés de deux couches de conducteurs ferromagnétiques séparées par un matériau non magnétique [10].

La spintronique exploite deux caractères de l'électron, sa charge et son spin, ce dernier est négligé par l'électronique traditionnelle. Elle s'est développée suite à la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988 par Albert Fert et Peter Grünberg (prix Nobel de Physique en 2007), dans des multicouches ferromagnétiques, séparées par de très fines couches non magnétiques, d'une épaisseur de quelques atomes pour chaque couche [11]. Quand on applique un champ magnétique, les aimantations des différentes couches s'alignent d'une configuration antiparallèle à une configuration parallèle, ce qui entraîne une très forte chute de la résistance. La GMR est aujourd'hui en plein développement. Elle est connue dans l'utilisation pour la lecture des disques durs. Elle a conduit à une augmentation considérable des densités de stockage d'information.

Parmi les diverses applications du phénomène de la spintronique citons la magnétorésistance tunnel (TMR) [12], qui est utilisée pour les mémoires magnétiques à accès aléatoires (MRAM) [13].

Les MRAM peuvent stocker les informations sur les configurations parallèles et antiparallèles d'une jonction tunnel magnétique (JTM).

Les JTMs sont composées par deux électrodes d'un matériau ferromagnétique, séparées par une couche de matériau isolant. Sous l'effet d'un champ magnétique les électrons dans les électrodes sont polarisés et traversent la barrière isolante par l'effet tunnel [14, 15].

Les matériaux ferromagnétiques utilisés doivent avoir la polarisation de spin la plus grande possible afin d'avoir la TMR la plus élevée. Les matériaux les plus utilisés sont les demi-métaux ferromagnétiques, puisqu'ils possèdent une forte polarisation de spin [16].

À température zéro absolu, l'énergie du niveau de Fermi ϵ_f représente le plus haut niveau d'énergie occupé dans la bande de conduction. Il y a un nombre égal de spin majoritaire (up) et de spin minoritaire (down), comme indiqué par la superficie égale des régions ombragées dans la figure 1.1. Le spin total de l'ensemble des électrons est donc nul. Chaque électron porte un moment magnétique μ_B , qui est orienté dans une direction opposée à la projection de spin. Ainsi, le moment magnétique net du matériau est égale à zéro.

Si le métal est à l'état ferromagnétique, l'interaction d'échange entre les électrons abaisse l'énergie de spin-down par rapport à l'énergie du spin-up. La densité de nombre d'états se modifie comme le montre la figure 1.1.

les densités d'états des électrons de spins majoritaire et minoritaire ($D \uparrow$

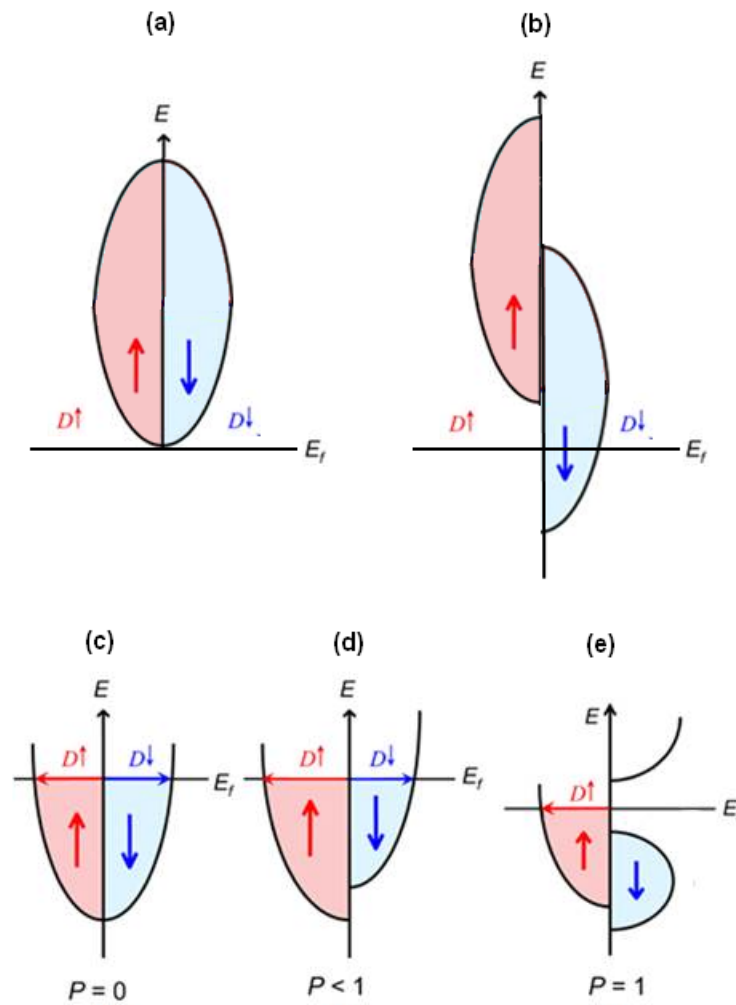


FIGURE 1.1 – La variation de la densité $D \uparrow$ spin up et $D \downarrow$ spin down avec énergie E_F de Fermi

et $D \downarrow$) sont représentées par des paraboles décalées en énergie. Ce décalage en énergie induit ce que Jullière [17] définit comme la polarisation P des matériaux ferromagnétiques :

$$P = \frac{(D \uparrow - D \downarrow)}{(D \uparrow + D \downarrow)} \quad (1.1)$$

Pour un métal, qui est paramagnétique, $P = 0$. P peut avoir une valeur maximale de +1 lorsque $D \downarrow = 0$ et une valeur minimale de -1 quand $D \uparrow$ est nulle. La création de la polarisation non-équilibre de spin dans un matériau non polarisée peut être faite de plusieurs façons. La façon la plus simple consiste à appliquer un champ magnétique transitoire à un métal paramagnétique. Depuis la susceptibilité paramagnétique d'un métal est petit, il nécessite un très haut champ magnétique pour créer une importante polarisation de spin. Une autre méthode consiste à injecter des électrons à partir d'un métal ferromagnétique en un métal normal par application d'un champ électrique.

1.2 Semi-conducteurs magnétiques dilués

1.2.1 Introduction

Il y a un grand intérêt actuel dans le domaine émergent de semi-conducteurs transfert de spin électronique (spintronique), qui cherche à exploiter le spin des porteurs de charge dans les semi-conducteurs. Il est fort probable que de nouvelles fonctionnalités pour l'électronique et la photonique peuvent être obtenus que si l'injection, le transfert et la détection de spin des porteurs peuvent être contrôlés au-dessus de la température ambiante.

Cette famille de produits inclut les semi-conducteurs standards, dans laquelle une partie d'atomes est substituée par ces éléments, qui produisent des moments magnétiques localisés dans semi-conducteur. Habituellement, les moments magnétiques proviennent de sous couche 3d ou 4f de métaux de transition ou de terre rares (lanthanides) respectivement.

En raison de la possibilité de contrôler et de sonder les propriétés magnétique par le sous-système électronique ou vice versa, DMS ont été employées avec succès pour traiter un certain nombre de questions importantes concernant la nature des différents effets de spin dans des environnements variés et à différentes échelles de longueur et de temps. Dans le même temps [10], DMS présentent une forte sensibilité au champ magnétique et à la température ainsi que de constituer des supports importants pour la génération de courants [10]. Ces propriétés, complémentaires aux deux semi-conducteurs non magnétique et des métaux magnétiques, ouvrent les portes pour l'application de DMS comme matériaux fonctionnels dans les appareils électronique de spin [10].

Des études approfondies de DMS a commencé dans les années 70, en particulier dans le groupe de Robert R. Galazka à Warsaw, lorsque Mn purifié a été utilisé pour développer des alliages II-IV à base de manganèse [18]. plus récemment, la recherche sur DMS ont été prolongées vers des matériaux contenant d'autre éléments magnétiques de Mn ainsi que de III-VI, IV-VI [19] et III-V [20] ainsi que les composés de groupe IV élémentaire semi-conducteurs et divers oxydes [21]. En conséquence, une variété de phénomène nouveaux ont été découverts, y compris les effets associés aux étroites bandes et des transformations de phase magnétiques, ce qui rend la ligne de démarcation entre les propriétés de DMS et semi-conducteurs magnétiques de plus en plus insaisissables[10].

1.2.2 Impuretés magnétiques dans les semi-conducteurs :

Un bon point de départ pour la description des DMS est le modèle Vonsovaskii, selon lequel les états électrons peuvent être divisés en deux

catégories [10] :

- Les états magnétiques d ou f .
- Bande construite des orbitales atomiques s , p , et parfois d .

Le premier donne lieu à la présence de moments magnétiques locaux et des transitions magnétiques. En effet, la constante de réseau DMS obéit à la loi de Vegard, et l'écart E_g entre la bande de valence et la bande de conduction dépend de X d'une manière qualitativement similaires à leurs homologues non-magnétiques, le caractère d'impuretés magnétiques dans les solides résultats d'une compétition entre (i) l'hybridation des états locaux, ce qui tend à l'électron délocalisés magnétiques et (ii) l'interaction coulombienne interne parmi les électrons localisés, ce qui stabilise le moment magnétique en accord avec la règle de Hund [10].

Depuis les propriétés magnétiques des semi-conducteurs ferromagnétiques sont fonction de la concentration de porteurs dans le matériau dans de nombreux cas, il sera alors possible d'avoir magnétisme électriquement ou optiquement contrôlé par le terrain déclenchement des structures de transistors ou excitation optique de modifier la densité de porteurs[10].

Depuis des décennies des composés semi-conducteurs III-V ont été appliquées en tant que dispositifs photoniques et micro-ondes, la découverte du ferromagnétisme premiers en $In_{1-x}Mn_xAs$ [22], puis dans $Ga_{1-x}Mn_xAs$ par Hideo Ohno et ses collaborateurs à Sendai[22] est venu comme une réalisation historique. Dans ces matières, les ions Mn fournissent spins localisés et fonctionnent comme des centres accepteurs qui fournissent des trous qui interviennent dans le couplage ferromagnétique entre les spins de Mn [23, 24, 25]. Dans un autre groupe technologique important des semi-conducteurs, dans les composés II-VI, les densités de spin et les transporteurs

peuvent être contrôlés indépendamment, comme dans le cas de matériaux IV-VI, dans lequel le ferromagnétisme à médiation de trou a été découvert par Tomasz Story et al. à Warsaw, déjà dans les années 80 [26].

Stimulé par les prédictions théoriques de l'auteur, les laboratoires de Grenoble et Warsaw, dirigés par Yves-François Merle d'Aubigné ont uni leurs efforts pour entreprendre des recherches approfondies, portant sur le ferromagnétisme induit dans les matériaux II-IV contenant Mn.

1.3 Les demi-métaux :

De Groot et ses collaborateurs [3] ont découvert le concept de demi-métal ferromagnétique dont la définition est relativement simple. C'est un matériau caractérisé par le fait qu'à un niveau de Fermi, il existe une seule population de spin, ainsi la conduction est assurée uniquement par des spins "up" (ou "down") : le courant est alors 100% polarisé en spin.

D'une manière plus éclairante, ils décrivent aussi un demi-métal comme un matériau magnétique métallique pour les spins majoritaires et semi-conducteur pour les spins minoritaires. Ils ont découvert cette propriété en faisant des calculs de bande sur les composés de la famille des Heusler et notamment sur le NiMnSb, faisant de ce composé le premier demi-métal prédit par un calcul de structure de bande [28].

L'année suivante les mêmes auteurs effectuent des mesures d'ellipsométrie sur des échantillons polycristallins de PtMnSb et NiMnSb dans des conditions d'ultravide [29]. Ils mettent en évidence un gap de conductivité optique pour les spins minoritaires qui est compatible avec la prédiction des calculs de structure de bande obtenue précédemment.

Cette découverte a permis de lancer une activité de recherche pour découvrir de nouveaux matériaux demi-métallique par calcul de structure de bande (CrO_2 [30], Fe_3O_4 [31], $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ [32], $Fe_xCo_{1-x}S_2$ [33], Co_2MnX ($X = Si, Ge$) [34], CuV_2S_4 et $CuTi_2S_4$ [35], $LaAVRuO_6$ ($A = Ca, Sr$ et Ba) [36], $CrAs$ [37]. Plusieurs familles cristallographiques sont représentées : demi-Heusler, manganites pérovskite à valence mixte, double pérovskite, composés de structure de zinc blende [38, 39].

La demi-métallicité a été étudiée dans les métaux alcalino-terreux à base de carbone SrC, CaC, BaC [7] par la méthode des ondes planes augmentées linéarisés (FP-LAPW). Les valeurs des moments magnétiques des composés SrC, CaC, BaC sont trouvées de l'ordre de $2\mu_B$.

Masaaki *etal* [41] ont étudié la demi-métallicité dans les métaux alcalino-terreux à base de l'azote CaN et SrN, qui sont caractérisée par des moments magnétiques entiers de l'ordre $1\mu_B$.

Les propriétés magnétiques des métaux alcalin à base de soufre NaS et KS ont été étudiées par G. Y. Gao et al, ils ont trouvé que ces composés présentent un caractère demi-métallique avec un moment magnétique égale à $1\mu_B$ [42].

De plus, Lakdja *etal*, ont prédit que les métaux alcalin à base de l'azote N de type RbN et CsN sont des demi-métaux ferromagnétique avec une polarization d'électron de conduction égale à 100 au niveau de fermi et d'un moment magnétique de l'ordre de $2\mu_B$ [40].

Cette découverte du ferromagnétique demi-métallique des matériaux a permis de lancer une activité de recherche pour découvrir des nouveaux matériaux demi-métallique Heusler et semi-Heusler à base des métaux alcalin et alcalino-terreux [$XCaZ$ ($X = Li, Na; Z = B, C$)] [43], [$XCsSr$ ($X = C, Si, Ge,$

and Sn)][44], [XRbCs (X=N, P and As)][9],[XCsbBa (X = C, Si, and Ge)][45].

Chapitre 2

Théorie de la fonctionnelle de la densité

2.1 Introduction

Les solides sont constitués de particules élémentaires : les ions et les électrons, à cause du nombre d'interaction très élevé entre les particules qui forment des systèmes à plusieurs corps, la résolution de Schrödinger devient ainsi extrêmement difficile. Pour cela les techniques et les approximations de calculs ne cessent de se développer depuis la première approximation faite par Dirac (1929)[27], dans le but de simplifier la résolution de l'équation caractéristique de ce système complexe.

C'est dans cet horizon que le développement de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) a été mis en évidence pour résoudre ce type de problèmes caractérisés par des systèmes pouvant contenir jusqu'à cent atomes par cellule unitaire. Ainsi toute l'information que l'on peut obtenir sur le système est contenue dans sa fonction d'onde [46]. Cette dernière peut être obtenue en

résolvant l'équation de schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (2.1)$$

Où E est l'énergie du système, H son hamiltonien et ψ sa fonction d'onde.

L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatique d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électron), ce sont ces interactions qui vont nous déterminer les propriétés de l'état fondamentale d'un matériau, l'opérateur hamiltonien sera tel que :

$$H_{total} = T_n + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e \quad (2.2)$$

où

T_n est l'énergie cinétique des noyaux,

V_{nn} : énergie potentielle d'attraction entre les noyaux,

V_{ne} : énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,

V_{ee} : énergie potentielle de répulsion entre les électrons,

T_e : énergie cinétique des électrons.

2.2 Les Approches à champ moyen

Dans cette approximation, on cherche à décrire le comportement d'un seul électron soumis à un potentiel électronique moyen qui reproduirait l'effet de tous les autres électrons sur cet électron. Ainsi toutes les méthodes mono-électroniques s'appuient sur le modèle de particules indépendantes

pour déduire une équation mono-électronique de la forme :

$$\left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(r_i) \right) \psi_i(r_i) = \varepsilon_i \psi_i(r_i) \quad (2.3)$$

$V_{eff}(r_i)$ est le potentiel effectif qui tient compte de l'interaction de l'électron considéré avec les noyaux d'une part et de l'interaction moyenne avec tous les autres électrons d'autre part. Dans le cadre de cette approche, nous citons : la DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) qui est un formalisme très utilisé [47].

2.3 Les problèmes à N corps

L'équation de schrödinger d'un système constitué par un ensemble d'électrons et de noyaux en interaction s'écrit :

$$\hat{H}_{tot} [\psi_{tot}(\{r_i\}, \{R_I\})] = E_{tot} \psi_{tot}(\{r_i\}, \{R_I\}) \quad (2.4)$$

La fonction d'onde total ψ_{tot} dépend des coordonnées de tous les électrons $\{r_i\}$ et de tous les noyaux $\{R_I\}$. \hat{H}_{tot} désigne l'opérateur hamiltonien qui tient compte de toutes les interactions dans le système. l'équation(2.4) s'écrit explicitement :

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(j \neq i)} \frac{1}{|R_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_I \sum_{J(I \neq J)} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} - \sum_i \sum_j \frac{Z_I}{|r_i - r_j|} \right) \psi_{tot} = E_{tot} \psi_{tot} \quad (2.5)$$

Les sommations sur i et j concernent les électrons et sur I et J concernent les noyaux.

M_I et Z_I désignent respectivement la masse et le numéro atomique du I^{me} noyau.

Les interactions intervenant dans l'équation (2.5) sont :

$-\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2$: énergie cinétique des électrons,

$\sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2$: énergie coulombienne d'interaction répulsive des électrons,

$\frac{1}{2}\sum_I \sum_{I(J \neq I)} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}$: énergie coulombienne d'interaction répulsive entre électrons

$\frac{1}{2}\sum_I \sum_{I(J \neq I)} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}$: énergie coulombienne d'interaction répulsive entre noyaux

$\sum_i \sum_j \frac{Z_I}{|r_i - r_j|}$: énergie coulombienne d'interaction attractive entre électrons et noyaux.

Nous sommes donc confrontés à résoudre un problème qui compte environ 10^{23} équations, ce qui est impossible, en effet il n'existe pas de solutions analytiques à cette équation ; par conséquent des approximations s'imposent.

2.4 L'Approximation de Born Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer [48, 49] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (2.5) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire. En Partant du principe que la masse de proton est 1836 fois supérieure à celle de l'électron, ce dernier se déplace beaucoup plus rapidement que les noyaux, de ce fait l'énergie cinétique des noyau est dans un premier temps négligeable, c'est -à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Les électrons réagissent donc instantanément au mouvement des noyaux, alors

que ces derniers de par leur inertie ne ressentent le mouvement moyen des électrons. Donc la fonction d'onde du système peut s'écrire sous la forme du produit de deux fonctions d'ondes séparées :

$$\psi_{tot}(\{r_i\}, \{R_I\}) = \psi_N(\{R_I\}) \cdot \psi_{el}(\{r_i\}, \{R_I\}) \quad (2.6)$$

$\psi_N(\{R_I\})$ étant la fonction d'onde des noyaux, $\psi_{el}(\{r_i\}, \{R_I\})$ est la fonction d'onde électronique des électrons. Elles dépend des coordonnées r_i de tous les électrons et aussi de la configuration instantanée des noyaux pour lesquels les coordonnées apparaissent comme paramètres.

Donc l'équation (2.5) s'écrit sous la forme d'un système d'équation :

$$\left\{ -\sum_I \frac{1}{M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_I \sum_{J(J \neq I)} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \right\} \psi_N(\{R\}_{eq}) = E_N \psi_N(\{R\}_{eq}) \quad (2.7)$$

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(j \neq i)} \frac{i}{|r_i - r_j|} - \sum_i \sum_j \frac{Z_I}{|r_i - r_j|} \right\} \psi_{el}(\{r_i\}) = E_{el} \psi_{el}(\{r_i\}) \quad (2.8)$$

L'équation (2.7) décrit le système des noyaux, alors que l'équation (2.8) décrit le comportement du système d'électrons en présence des noyaux figés dans leurs position d'équilibres. L'énergie du système totale E_{tot} , est exprimée sous la forme d'une somme de l'énergie électronique E_{el} et nucléaire E_N :

$$E_{tot} = E_{el} + E_N$$

L'approximation de Born-Oppenheimer, traite le problème à N-corps comme un gaz d'électrons baignant dans un potentiel créé par les noyaux. La résolution de l'équation (2.7) est aisée car cette équation ne contient qu'une seul variable (les noyaux), mais ce n'est pas le cas pour l'équation (2.8) qui compte deux variables (électronique et nucléaire) d'où l'utilité d'employer

d'autres simplifications.

2.5 Le principe variationnel

Pour essayer de résoudre l'équation de Schrödinger d'un système polyélectronique, plusieurs approches ont été développées, parmi elles, la méthode dite des variations qui s'énonce comme suit :

Soit un système dont l'hamiltonien est H . Si l'on considère une fonction ψ convenable normalisée à l'unité qui satisfait aux conditions aux limites du problème étudié, on a l'inégalité :

$$\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau \geq E_0 \quad (2.9)$$

Où E_0 est l'énergie de l'état fondamentale du système. Par suite, cette propriété nous permet seulement d'accéder à une valeur supérieure à E_0 .

Pour obtenir la fonction d'onde du système à l'état fondamental (ψ_{fond}) on recherche à trouver l'énergie correspondante (E_{fond}) qui obéit à ce principe variationnel. Autrement dit, dans le cas où la fonction d'onde (ψ_{test}) n'est pas celle de l'état fondamental, il lui correspondra une énergie (E_{test}) supérieure à celle de l'état fondamental (ψ_{fond}). La stratégie pour accéder à l'énergie de l'état fondamentale et donc à sa fonction d'onde se résume à minimiser la fonctionnelle $E[\psi]$.

2.6 Fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité

2.6.1 Approximation de Hartree

Cette approximation a été proposée par Hartree en 1928 [50, 51] avec des arguments intuitifs. Son idée repose sur l'approximation du champ moyen, en effet lorsqu'un électron se trouve dans un solide, il est soumis à l'action du champ de tous les noyaux et de tous les autres électrons. Supposons qu'à l'aide d'un champ appliqué nous réussissons à créer à tout instant à l'emplacement de l'électron considéré un champ identique à celui produit par tous les autres électrons. Pour Hartree ce champ qui représente une énergie ne dépend que des coordonnées de l'électron considéré. Il déduit que ce champ non seulement détermine le mouvement de l'électron considéré, mais en est à son tour fonction, ce qui conduit à l'appeler champ self-consistent.

Malheureusement le système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit et manque de précisions car l'énergie calculée par la méthode de Hartree est plus petite que celle du système réel d'une valeur appelée d'échange. Cette dernière exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde, c'est-à-dire le fait de permuter deux électrons de leurs positions [52], car les électrons sont des fermions et ils obéissent donc à la statistique de Fermi-Dirac.

2.6.2 l'approximation de Hartree-Fock

Le principal défaut de l'équation de Hartree est qu'elle ne tient pas compte le principe d'exclusion de Pauli et donc le déterminant de Slater. Ainsi pour

corriger l'approche de Hartree, une nouvelle approximation a vu le jour, c'est l'approximation de Hartree-Fock [53, 54]. C'est une description dans laquelle les électrons sont des particules indépendantes obéissant au principe d'exclusion de Pauli (deux électrons ne peuvent pas être dans un même état quantique). En 1930 Slater et Fock ont introduit l'antisymétrie de la fonction d'onde et ils ont justifié cette méthode par le principe variationnel.

Dans cette méthode on cherche à déterminer la fonction d'onde de l'état fondamental sous forme d'un déterminant «déterminant de Slater [55]» construit sur des fonctions d'ondes individuelles, ces dernières sont en fait inconnues et la méthode consiste à les déterminer de manière à minimiser l'énergie totale.

$$\psi(\vec{r}_1\vec{s}_1, \vec{r}_2\vec{s}_2, \dots, r_{Ne}\vec{s}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{Ne!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{s}_1) & \psi_1(\vec{r}_2\vec{s}_2) & \dots & \psi_1(r_{Ne}\vec{s}_{Ne}) \\ \psi_2(\vec{r}_1\vec{s}_1) & \psi_2(\vec{r}_2\vec{s}_2) & \dots & \psi_2(r_{Ne}\vec{s}_{Ne}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(\vec{r}_1\vec{s}_1) & \psi_N(\vec{r}_2\vec{s}_2) & \dots & \psi_N(r_{Ne}\vec{s}_{Ne}) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

Où \vec{s} représente le spin.

L'approximation de Hartree-Fock est donc une méthode variationnelle dans laquelle on cherche les fonctions d'onde individuelles qui conduisent à l'énergie la plus basse. Dans la pratique, on part d'un jeu de X fonctions d'ondes individuelles qui permettent de calculer un potentiel moyen auquel sont soumis les électrons. Ce dernier permet de calculer de nouvelles fonctions d'ondes individuelles qui sont réinjectées dans le cycle de calcul jusqu'à ce

que la convergence soit atteinte, c'est ainsi que l'approximation de Hartree-Fock est dite méthode du champ auto-cohérent. Néanmoins même avec cette approximation, l'énergie obtenue pour l'état fondamental est toujours supérieure à l'énergie que l'on obtiendrait si l'on était capable de résoudre exactement l'équation de Schrödinger.

Cette différence d'énergie est appelée énergie de corrélation représente essentiellement la contribution due à la répulsion coulombienne entre les électrons qui n'est pas contenue dans le potentiel effectif.

On peut dès lors représenter un électron comme une particule entourée d'une zone d'exclusion pour les électrons de même spin (trou de Fermi) et le potentiel d'échange n'en est que la manifestation énergétique. L'énergie du système calculée dans l'approximation de Hartree-Fock ne coïncide pas avec l'énergie réelle, en effet l'absence autour de chaque électron, d'une zone d'exclusion pour les électrons de spin contraire (trou de coulomb) entraîne une surestimation des répulsions inter-électroniques. La manifestation énergétique du trou de coulomb est appelée énergie de corrélation. Il faut donc considérer un électron comme une particule entourée d'une zone d'échange et de corrélation.

2.6.3 L'approximation de Thomas-Fermi

Dans la théorie de Thomas-Fermi [47, 56] toutes les contributions énergétiques dans l'hamiltonien du système, sont exprimées en fonction de la seule variable, la densité $\rho(r)$. En effet dans le cas d'un système sans spin, la densité $\rho(r)$ ne dépendra que de trois variables, alors que pour un système décrit par sa fonction d'onde à plusieurs électrons, pour N électrons cette fonction

dépendrait de $3N$ variables (le cas de l'approximation de Hartree-Fock), d'où l'intérêt de l'utilisation de la densité $\rho(r)$.

2.7 Fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité

Une fonctionnelle est une fonction qui dépend de toutes les valeurs que prend une autre fonction. C'est donc une fonction d'une fonction.

Alors que les méthodes Hartree-Fock conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde (ψ), pour la méthode DFT l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système (ρ).

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) a été développée en 1964 par Hohenberg et Kohn [57] et complétée en 1965 par Kohn et Sham [58]. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions et fournit une base théorique principale pour le calcul de structure de bande. L'idée fondamentale de la DFT, est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système fermé (formé de noyaux et d'électrons), sont calculées en fonction de la densité électronique, ainsi l'équation de Schrödinger sera dans ce cas résolue en ne faisant intervenir que l'observable ρ définie dans l'espace physique R^3 . Ainsi, en 1998, Walter Kohn fut récompensé du prix Nobel de Chimie pour son développement de la Théorie de la fonctionnelle de la densité [59].

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité [59, 60] est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [57]; qui s'énoncent comme suit :

2.7.1 Premier Théorème de Hohenberg-khon : preuve que

$$E = E[\rho]$$

La densité électronique du système dans son état fondamental non dégénéré, détermine de manière unique, le potentiel externe $v_{ext}(r)$. Ainsi on connaissant le nombre exact d'électrons N du système et par la suite le potentiel externe $v_{ext}(r)$, nous pouvons alors déterminer de façon unique l'hamiltonien et accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental [57, 61, 62]

$$\rho(r) = N \int \psi_{GS}^*(\vec{r}, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi_{GS}(\vec{r}, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d^3\vec{r} d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_N \quad (2.11)$$

GS pour (Ground-State : état fondamental).

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$,
 $E = E[\rho(r)]$,

en séparant les termes qui dépendent du système (N, V_{ext}) de ceux qu'ils ne le sont pas, nous obtenons :

$$\begin{aligned} E[\rho(r)] &= T_{el}[\rho(r)] + V_{el-el}[\rho(r)] + V_{noy-el}[\rho(r)] \\ &= F_{HK}[\rho(r)] + \rho(r)v_{ext}(r)dr \end{aligned}$$

et

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_{el}[\rho(r)] + V_{el-el}[\rho(r)]$$

D'après ce théorème, la variable de base du problème n'est plus nécessairement la fonction d'onde; c'est désormais la densité électronique

$\rho(r)$.

Ceci conduit à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn.

2.7.2 Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn : principe variationnel

Pour s'assurer qu'une densité donnée correspond à l'état fondamental recherché, Hohenberg et Kohn ont énoncé que pour un potentiel extérieure v_{ext} , l'énergie $E[\rho_{test}]$, associée à toute densité d'essai, satisfait les conditions de limites nécessaires, c'est le second théorème de Hohenberg et Kohn :

$$\rho_{test}(r) \geq 0 \quad \int \rho_{test}(r) dr = N(r) \quad (2.12)$$

L'énergie $E[\rho_{test}]$, est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental, $E[\rho_{fond}]$

Ce théorème correspond au principe variationnel, exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité, $E[\rho]$ et non d'une fonction d'onde $E[\psi]$, nous pouvons ainsi obtenir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \psi_{test} | \hat{H} | \psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E[\rho_{fond}] = \langle \psi_{fond} | \hat{H} | \psi_{fond} \rangle \quad (2.13)$$

La DFT propose que, si l'on connaît la forme de la fonctionnelle, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. Ainsi ces deux théorèmes démontrent la validité

de la méthode des fonctionnelles de la densité en justifiant l'existence de la fonctionnelle d'énergie 1^{er} et sa propriété variationnelle (2^{me} théorème).

Tout le problème réside donc maintenant dans la formulation de cette fonctionnelle $E[\rho]$. Il faut noter que l'expression qu'on a précédemment introduit F_{HK} (de Hohenberg et Kohn), est qualifiée d'universelle étant donné qu'elle ne dépend que du système électronique.

2.7.3 Équation de Kohn-Sham

En s'appuyant sur le fait que les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont valides quel que soit le système, Kohn et Sham ont eu l'idée [58], de considérer un système fictif de N électrons indépendants, dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction.

Les équation de Kohn-Sham permettant d'obtenir la densité de charge et l'énergie de l'état fondamental, seulement si l'on connaît de manière précise la fonctionnelle d'échange et corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$.

Ils ont ainsi transféré tous ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit, E_{XC} :

$$E_{XC} = (T_{el} - T_{el}^{ind}) + (V_{el-el} - V_{el-el}^{ind}) = T_{el}^{dep} + V_{el-el}^{ncla} \quad (2.14)$$

Les équation de Kohn et Sham se présentent de la manière suivant :

- La première équation donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$\rho(r) \longrightarrow V^{eff}[\rho(r)] = V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr + V_{XC} \quad (2.15)$$

- La deuxième équation utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les φ_i :

$$V^{eff}[\rho(r)] \longrightarrow \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{eff}[\rho(r)]\right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (2.16)$$

- La troisième et dernière équation montre comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde monoélectronique :

$$\varphi_i(r) \longrightarrow \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (2.17)$$

D'après le théorème 1, le potentiel effectif (V_{eff}) comprend le potentiel externe (V_{ext}), la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction et le potentiel d'échange et corrélation (V_{XC}), ce dernier est défini par :

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (2.18)$$

Bien que la DFT c'est révélée une théorie efficace et exacte dans la mesure où la densité qui minimise l'énergie totale est aussi la densité du système des N électrons en interaction [63] qui composent le système physique ; elle est néanmoins incapable de déterminer ce potentiel d'échange et corrélation, ainsi pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

Avant de citer quelques approximations qui traitent cet effet d'échange et de corrélation, on propose un schéma qui résume la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental dans la figure 2.1

Dans la procédure auto-cohérente, on commence par une estimation

initiale de la densité de charge $\rho_0(r)$, ce qui permet d'évaluer le potentiel effectif. la résolution des équations de Kohn et Sham de type :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V^{eff}(r) \right) \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.19)$$

Nous permettra d'obtenir les orbitales de Kohn-Sham sur la base desquelles une nouvelle densité de charge est calculée. Cette procédure est répétée jusqu'à ce la convergence soit atteint.

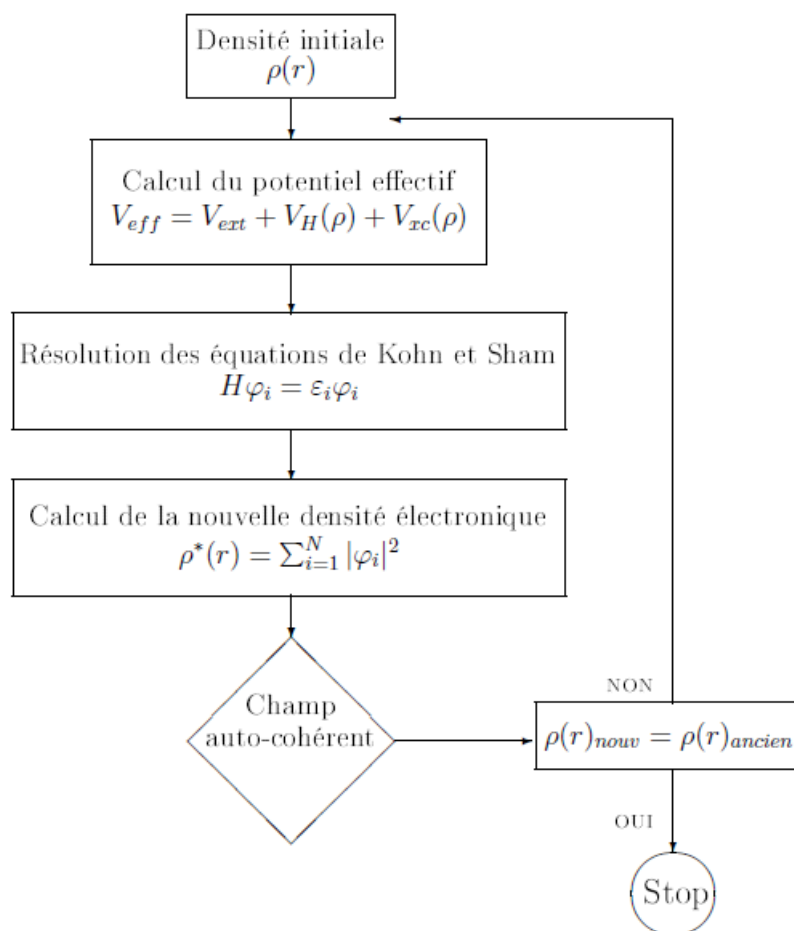


FIGURE 2.1 – Schéma général de la procédure d’auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l’état fondamental.

2.7.4 La fonctionnelle d'échange-corrélation

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte des effets suivants :

- L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Cet effet est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie de la fonction d'onde représentée par le déterminant de Slater.

- L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électronique résultant de la répulsion inter-électronique coulombienne, cet effet est négligé dans la théorie de Hartree-Fock.

- La différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel.

Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

2.7.4.a. L'approximation de la densité locale (LDA)

Pour déterminer l'énergie d'échange et de corrélation, Kohn et Sham ont utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) [64, 65], qui traite tout système comme étant localement homogène, ainsi la LDA est appliquée à des systèmes dont on suppose que la densité électronique ne varie pas trop, Kohn et Sham ont donc un développement pour l'énergie E_{XC} sous la forme :

$$E_{XC}[\rho(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r)]dr + \int [|\rho(r)|]^2\varepsilon_{xc}[\rho(r)]dr + \dots \quad (2.20)$$

La LDA stipule que l'énergie d'échange et corrélation peut s'obtenir en divisant le système en volumes infinitésimaux. Chaque contribution d'un volume élémentaire à l'énergie d'échange et corrélation est égale à l'énergie d'échange et corrélation d'un même volume constitué d'un gaz homogène d'électrons ayant la même densité que le système dans ce volume. La LDA suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ est purement locale :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_{homog\ne}[\rho(r)] \quad (2.21)$$

L'utilisation de la LDA est restée limitée en physique du solide jusqu'à la fin des années 70. C'est les travaux de Zunger et Freeman en (1977) [66, 67, 68, 69] et ceux de Moruzzi et al.(1978)[70] qui ont montré que l'utilisation de cette approximation en physique du solide, permet d'avoir une bonne précision dans la détermination des propriétés des matériaux [71].

2.7.4.b. L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)

A la différence de la LDA, la GGA consiste à considérer que l'énergie ε_{xc} n'est plus une fonction locale de la densité mais dépend également de l'amplitude de son gradient, c'est-à-dire, dépendant aussi de la densité dans les volumes voisins afin de représenter les régions où la fluctuation est grande, est ainsi améliorer la vision de la localité de la densité :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f[\rho(\vec{r}) \nabla \rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2.22)$$

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules.

La GGA conduit également à une augmentation significative des valeurs de paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds (métaux de transition).

On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celle de Perdew et al (1991)[72] et Perdew et al (1996) [73] et les versions les plus courantes sont celles de Perdew et Wang [74] et Perdew [75].

Les différents types des méthodes de calculs et des approximations dans le cadre de la DFT pour les différents termes de l'équation de Kohn et Sham ; l'énergie cinétique, le potentiel externe, le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation, ainsi que la base de projection des $\varphi_i(r)$, sont regroupés dans la figure 2.2.

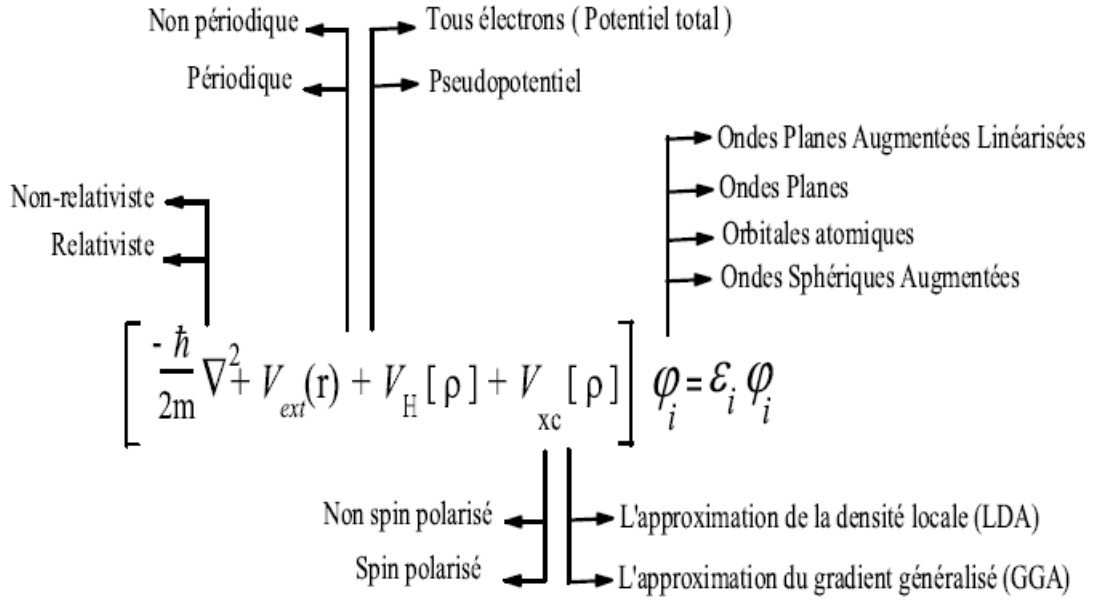


FIGURE 2.2 – Les différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des fonctions d'ondes

2.8 Théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée (DFPT)

les propriétés vibrationnelles d'un solide ont un grand impact sur ses caractéristiques physiques, comme par exemple l'évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température.

La méthode DFPT est une méthode bien établie pour l'étude *ab initio* de la dynamique des réseaux des solides [76, 77]. permet de calculer les réponses du système à des perturbation, elle est basée sur l'extension perturbative de la DFT. Les relations entre les propriétés électroniques et les propriétés de lattice dynamique d'un système sont importantes, non pas comme question principale, mais comme des relations uniquement exploitées dans les calculs des propriétés du réseau dynamique d'un système donné. Dans cette section nous allons étudier le même système précédent mais en lui appliquant une petite perturbation externe au potentiel qui est caractérisé par le paramètre λ .

Ce nouveau problème est décrit par l'équation de Schrodinger suivante [78]

$$H(\lambda) | \phi(\lambda) \rangle = E(\lambda) | \phi(\lambda) \rangle \quad (2.23)$$

Dans la théorie des perturbations le potentiel externe est donné par :

$$V_{ext}(\lambda) = V_{ext}^{(0)} + \lambda V_{ext}^{(1)} + \lambda^2 V_{ext}^{(2)} + \dots \quad (2.24)$$

Et la même chose s'applique aux autres quantités physiques (énergie, densité électronique, la fonction d'onde électronique,...) [79]

$$X(\lambda) = X^{(0)} + \lambda X^{(1)} + \lambda^2 X^{(2)} + \dots \quad (2.25)$$

Dans ce contexte, voyons comment peut-on déterminer les dérivées successives de l'énergie totale de notre système, directement relié aux autres quantités qui nous intéressent par la résolution de l'expansion de l'équation (2.23) pour les différents ordres.

Dans cette section, nous allons voir les principaux résultats de la théorie des perturbations pour un système d'électrons indépendants les uns des autres. Deux approches perturbatrices existent :

L'une utilise les équations de Sternheimer [80], et l'autre est basés sur le principe vibrationnelle.

De manière intéressante, nous noterons que le cas de la fonction d'onde l'expansion λ n'est pas unique. En effet on a nous la liberté de définir le facteur de phase de $\varphi(\lambda)$, et on aura :

$$\tilde{\varphi}(\lambda) = e^{i \cdot f(\lambda)} \varphi(\lambda) \quad (2.26)$$

Cette équation est solution de l'équation (2.23), indépendamment de la fonction réel $f(\lambda)$ est appelée «gauge».

- L'approche variationnelle

Quand on applique la théorie des perturbations sur une quantité sur laquelle on peut appliquer le principe variationnelle, comme c'est le cas pour l'énergie totale, deux théorèmes de perturbation variationnelle peuvent être dérivés :

1. Le principe variationnelle peut être appliqué sur chaque ordre de perturbation et sa va nous donné

$$E^{2n} = \min_{\varphi^{(n)}} \left\{ \tilde{E}_{(\lambda)} \left[\sum_{i=0}^{n-1} \lambda^i \varphi_0^i + \lambda^n \varphi^n \right] \right\}^{2n} \quad (2.27)$$

2. A $(2n + 1)$ on aura :

$$E^{2n+1} = \left\{ \tilde{E}_{(\lambda)} \left[\sum_{i=0}^n \lambda^i \varphi_0^i \right] \right\}^{2n+1} \quad (2.28)$$

Elle étudie l'énergie à l'ordre supérieur à $(2n + 1)$ qui peut être exprimée par une expression qui requiert une fonction d'onde d'un ordre supérieur à n [79].

On est dans le cas du système de Kohn-Sham et donc on va voir le problème déjà discuté des électrons indépendants, la recherche des états fondamentaux peuvent être formulés par la minimisation des expressions variationnelles :

$$E^0 = \min_{\psi_\alpha^{(0)}} \left\{ \sum_{\alpha}^{\infty} \langle \psi_\alpha^{(0)} | H^{(0)} | \psi_\alpha^{(0)} \rangle \right\} \quad (2.29)$$

Sous une contrainte :

$$\langle \psi_\alpha^{(0)} | \psi_\beta^{(0)} \rangle = \delta_{\alpha\beta} \quad (2.30)$$

Et cela quand : $\forall \alpha, \beta \in \infty$

L'approche variationnelle de la théorie des perturbations est basée sur l'extension de l'équation précédente. La seconde dérivée de l'énergie et la fonction d'onde de premier ordre peuvent être déterminées par la minimisation

de l'expression variationnelle [80].

$$E^{(2)} = \min_{\psi_\alpha^{(1)}} \left\{ \sum_\alpha \left[\langle \psi_\alpha^{(1)} | (H - \epsilon_\alpha)^{(0)} | \psi_\alpha^{(1)} \rangle + \langle \psi_\alpha^{(0)} | H^{(2)} | \psi_\alpha^{(0)} \rangle + \langle \psi_\alpha^{(0)} | H^{(1)} | \psi_\alpha^{(1)} \rangle + \langle \psi_\alpha^{(1)} | H^{(1)} | \psi_\alpha^{(0)} \rangle \right] \right\} \quad (2.31)$$

Sous une contrainte :

$$\langle \psi_\alpha^{(1)} | \psi_\beta^{(0)} \rangle + \langle \psi_\alpha^{(0)} | \psi_\beta^{(1)} \rangle = 0 \quad (2.32)$$

Et cela quand : $\forall \alpha, \beta \in \infty$

2.8.1 Les Phonons

On a deux hypothèses du calcul, les approximations harmoniques et adiabatiques. Ils sont formulées dans la cadre de la mécanique quantique pour les dynamiques atomique et électronique.

2.8.1.a. Approximation harmonique

Cette approximation consiste que le mouvement des noyaux reste confiné au voisinage de leur position d'équilibre et l'évolution de l'énergie totale dans un cristal périodique autour de ça position d'équilibre pour des petites variations est donnée par [81, 82, 83, 84, 85].

$$E_{e+i}^{harm}(\{\Delta\tau\}) = E_{e+i}^0 + \sum_{ak\alpha} \sum_{bk'\beta} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E_{e+i}}{\partial \tau_{k\alpha}^a \partial \tau_{k'\beta}^b} \right) \Delta \tau_{k\alpha}^a \Delta \tau_{k'\beta}^b \quad (2.33)$$

$\partial \tau_{k\alpha}^a$: est le déplacement le long de la direction α de l'atome k possédant un acell a.

Dans le cas de petit déplacement atomique (approximation harmonique), on peut écrire que :

$$C_{k\alpha,k'\beta}(a,b) = \left(\frac{\partial^2 E_{e+i}}{\partial \tau_{k\alpha}^a \partial \tau_{k'\beta}^b} \right) \quad (2.34)$$

$C_{k\alpha,k'\beta}(a,b)$: sont des coefficients qui portent le nom de constantes de forces inter atomique.

2.8.1.b. Approximation adiabatique

Cette approximation considère que la réponse des électrons au mouvement nucléaire est adiabatique, c'est-à-dire la fonction d'onde dépend implicitement des positions nucléaires et elle est déformée progressivement lors de leurs variations et résout l'équation du mouvement des noyaux.

L'approximation de Born Oppenheimer consiste à dissocier le mouvement quantique des noyaux de celui des électrons [48], ce qui nous permet d'écrire l'énergie du système comme une fonction de l'ensemble de toutes les coordonnées nucléaires $\vec{R} \equiv \{\vec{R}_I\}$. L'hamiltonien décrivant les mouvements des noyaux s'écrit :

$$H_N = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial R_I^2} + E(\vec{R}) \quad (2.35)$$

Où \vec{R}_I est la coordonnée du i -ième noyau de masse M_I , et $E(\vec{R})$ est l'énergie de l'état fondamental du système d'électrons se déplaçant dans le champ créé par les noyaux fixes en \vec{R}_I .

L'hamiltonien de ce système d'électrons, qui dépend de manière paramétrique des positions ioniques, s'écrit :

$$H(\vec{R}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.36)$$

Où $E_n(\vec{R}) = \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i - Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$ est l'énergie d'interaction électrostatique entre les noyaux $E(\vec{R})$ est la plus petite valeur propre de l'hamiltonien $E(\vec{R})$ et c'est aussi la valeur propre de l'équation de Schrödinger avec l'hamiltonien $E(\vec{R})$.

2.8.1.c. Équation de mouvement des noyaux

Le calcul des modes propres de vibration des noyaux nécessite la résolution de l'équation de mouvement des noyaux dans leurs position d'équilibre τ_k donné par : [81, 82, 83, 84, 85]

$$M_{k\alpha} \frac{\partial^2 \Delta \tau_{k\alpha}^a}{\partial t^2} = -\frac{\partial^2 E_{e+i}^{harm}}{\partial \tau_{k\alpha}^a} \quad (2.37)$$

Cette équation possède des solutions de la forme :

$$\Delta \tau_{k\alpha}^a(t) = \eta_m^a(k\alpha) e^{-i\omega_m t} \quad (2.38)$$

$$\Delta \tau_{k\alpha}^a(t) = \eta_{mq}(k\alpha) e^{iqR_\alpha} e^{-i\omega_m t} \quad (2.39)$$

Notre présence dans un milieu périodique, nous incite à utiliser le transformé de Fourier des constantes de la force interatomique de l'équation (2.34) donné

par :

$$\bar{C}_{k\alpha,k'\beta}(a, b) = \frac{1}{N} \sum_{ab} C_{k\alpha,k'\beta}(a, b) e^{iq(R_a - R_b)} = \sum_b C_{k\alpha,k'\beta}(0, b) e^{iqR_b} \quad (2.40)$$

N : est le nombre des mailles élémentaires existant dans notre cristal qui vérifient les conditions aux limites de Born-Von Karman. Cette dernière quantité nous relie à la matrice dynamique par :

$$\bar{D}_{k\alpha,k'\beta}(q) = \frac{\bar{C}_{k\alpha,k'\beta}(a, b)}{(M_k M_{k'})^{\frac{1}{2}}} \quad (2.41)$$

$$\gamma = \sqrt{M} \eta \quad (2.42)$$

On arrive à un problème aux valeurs propres défini par :

$$\sum_{k'\beta} \bar{D}_{k\alpha,k'\beta}(q) \gamma_{mq}(k'\beta) = \omega_{mq}^2 \gamma_{mq}(k\alpha) \quad (2.43)$$

Cette dernière est dite équation dynamique du cristal.

ω_{mq} est la fréquence d'onde correspondante au vecteur d'onde q .

γ_{mq} sont les vecteurs propres associés.

Ces derniers sont généralement normalisés en utilisant la relation

$$\langle \gamma | \gamma \rangle = 1$$

η_{mq} Correspond aux déplacements des atomes dans l'espace réel qui obéissent à la loi de normalisation $\langle \eta | \eta \rangle = 1$.

La matrice de la masse correspondante est définie par $M = M_k \delta_{kk'}$.

La connaissance de la matrice des constantes des forces interatomique donnée par l'équation (2.34) est nécessaire pour faire le calcul des phonons. Cette équation apparait comme une dérivée de deuxième ordre de l'énergie totale qui respecte les déplacements atomiques globaux, cela est traduit par :

$$\tilde{C}_{k\alpha,k'\beta}(q) = 2E_{e+i,-q,q}^{\tau_{k\alpha}^* \tau_{k'\beta}} \quad (2.44)$$

$$\sum_{k'\beta} \tilde{C}_{k\alpha,k'\beta}(q) \eta_{mq}(k'\beta) = M_q \omega_{mq}^2 \eta_{mq}(k\alpha) \quad (2.45)$$

E_{e+i} est la contribution des électrons et celle de l'énergie électrostatique entre les noyaux à notre système. De même, la matrice $\tilde{C}_{k\alpha,k'\beta}$ peut être scindée en deux parties qui correspondent à la contribution des électrons et celle des noyaux. Cette approche est dite approche de la réponse linéaire.

Chapitre 3

Méthode du pseudopotentiel

3.1 Introduction

La DFT est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Afin de résoudre l'équation de Kohn et Sham d'un système, il est nécessaire de choisir une base de fonctions pour exprimer les fonctions d'onde, et une méthode pour définir la forme du potentiel. Il existe plusieurs méthodes. Parmi les méthodes de premier principe les plus utilisées on trouve la méthode du pseudopotentiel. Cette méthode on permet de déterminer l'énergie total d'un système donné, puis d'en déduire différentes propriétés physiques.

La majeure partie des propriétés physiques d'un atome sont dues aux recouvrements des fonctions d'onde des électrons les moins localisées, essentiellement les électrons situés dans la bande de valence. Par contre, les électrons les plus proches du noyau, appelés électron de « coeur », extrêmement localisées, ne participent pas aux liaisons chimiques et sont faiblement perturbés par le potentiel effectif de Kohn-Sham. Ces électrons sont décrit par des fonctions d'ondes ayant de grandes variations d'amplitude, nécessitant un grand nombre d'ondes planes et donc des ressources informatiques

importantes. De ce fait on va considérer que les électrons de coeur restent dans leur état fondamental, comme dans l'atome isolé. L'approximation des pseudo-potentiels consiste à considérer que les électrons de valence sont en interaction avec le potentiel créé par le noyau et les électrons de coeur .

Les états propres de l'équation de Kohn et Sham pour une particule indépendante, dans un système où les électrons baignent dans un potentiel effectif $V_{eff}(r)$, sont donnés par :

$$H_{eff}(r)\varphi_i(r) = \left[\frac{-\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (3.1)$$

Dans un cristal, le potentiel effectif est périodique et peut être développé en séries de Fourier sommées sur tous les vecteurs G du réseau réciproque :

$$V_{eff}(r) = \sum_G V_{eff}(G)\exp(iG.r) \quad (3.2)$$

Nous pouvons écrire l'énergie potentielle sous la forme :

$$V_{eff}(G) = \frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} V_{eff}(r)\exp(-iG.r)dr \quad (3.3)$$

Où Ω_{cell} est le volume de la maille primitive.

Dans cette méthode les électrons de cœur sont peu affectés par les potentiels des noyaux environnants.

3.2 Les ondes planes

les ondes planes dans un cristal sont représentées par les fonctions d'onde de Blokh [86]. Ces fonctions d'onde satisfont aux conditions aux limites périodiques :

$$\varphi_{j,k}(r) = \exp(ik \cdot r) u_{j,k}(r) \quad (3.4)$$

Où

$$\Delta V_{eff}(r) = \Delta V_{eN}(r) \int \frac{\Delta \rho(r')}{|r' - r|} dr' + \Delta \rho(r) \frac{\delta E_{xc}(r)}{\delta \rho(r)} \quad (3.5)$$

Où $V_{eN}(r)$ est le potentiel électron-noyau et $E_{xc}(r)$ est l'énergie d'échange-corrélation.

La résolution de l'équation (3.5) à développer les orbitales de Kohn et Sham $\varphi_{j,k}(r)$ dans une base de fonctions d'ondes.

$$\varphi_{j,k}(r) = \sum_G C_{j,k}(G) \Phi_{G,k}(r) \quad (3.6)$$

Les fonctions d'ondes $\Phi_{G,k}(r)$ sont développées dans un espace à dimensions infinies, ceci signifie que G devrait être en principe infini.

Du point de vue de leurs simplicités, les ondes planes s'avèrent être un choix judicieux, elles sont spécialement appropriées pour les systèmes périodiques et leurs transformées de Fourier fournissant une dérivation simple du théorème de Bloch.

Les fonctions propres s'écrivent :

$$\varphi_{j,k}(r) = \sum_G C_{j,k}(G) \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i(k + G)r) = \exp(ikr) \frac{1}{N_{cell}} u_{j,k}(r) \quad (3.7)$$

Où $\Omega = N_{cell} \Omega_{cell}$, avec N_{cell} nombre de cellule unité, Ω volume du cristal, G

est le vecteur du réseau réciproque et j est l'indice de bandes. La composante périodique $u_{j,k}(r)$ peut s'écrire comme la somme des composantes de Fourier :

$$u_{j,k}(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{cell}}} \sum_G C_{j,k}(G) \exp(iGr) \quad (3.8)$$

Les coefficients $C_{j,k}(G)$ et les énergies de bandes ε_{jk} résultent de la résolution numérique de l'équation :

$$\sum_{G'} \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} |k + G|^2 \delta_{G,G'} + V_{eff}(G - G') \right] C_{j,k}(G) = \varepsilon_{jk} C_{j,k} G' \quad (3.9)$$

Où k est le vecteur de la zone de Brillouin, G et G' sont des vecteurs du réseau réciproque et $V_{eff}(G - G')$ est la transformée de Fourier du potentiel de Kohn et Sham.

Suite au théorème de Bloch, la fonction d'onde en chaque point k peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. Pour représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients de Fourier $C_{j,k}(G)$ diminuent avec l'augmentation de $|k + G|$. En conséquence, la base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique $E_{cut-off}$ (énergie de coupure).

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) |k + G|^2 \leq E_{cut-off} \quad (3.10)$$

La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie de coupure. La valeur de l'énergie de coupure doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui

signifie que le choix de $E_{cut-off}$ détermine le degré d'exactitude du calcul. Le nombre d'ondes planes pris en compte dans le calcul est donc :

$$N_{PW} \simeq N_K \times \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut-off}^{3/2} \quad (3.11)$$

Où N_k est le nombre de vecteurs k à l'aide desquels la zone de Brillouin est échantillonnée, et Ω est le volume de la cellule de simulation. Un développement des fonctions d'ondes sur une base d'ondes planes possède de nombreux avantages.

3.3 L'approximation du pseudopotentielle

La résolution de l'équation de Kohn et Sham revient à déterminer le potentiel effectif, ce potentiel est exprimé à l'aide de l'approximation du pseudopotentiel. L'idée du pseudopotentiel a été développée par Phillips et Kleinman à la fin des années 1950 [87], et par Heine et Cohen 1970 [88] et Yin et Cohen 1982 [89]. Cette idée consiste à remplacer le vrai potentiel ionique provenant des noyaux et des électrons de cœur par un potentiel effectif peu profond, agissant seulement sur les électrons de valence (l'effet d'électrons de cœur est remplacé par un pseudopotentiel effectif). Ce potentiel effectif doit conserver les propriétés de diffusion des électrons par l'atome dont il remplace le potentiel.

L'approximation du pseudopotentiel consiste à regrouper les électrons de cœur avec leur noyau en un ion de cœur dont les états électroniques resteront inchangés, quelque soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé. Cette approximation permet de développer les fonctions d'ondes de valence sur un nombre réduit d'ondes planes.

L'application primordiale dans la structure électronique, consiste à remplacer le potentiel fort de Coulomb, provenant des noyaux et des effets d'électrons du cœur étroitement liés, par un potentiel ionique effectif agissant sur un ensemble des pseudofonctions d'onde, plutôt que sur les vraies fonctions d'onde de valence.

Le potentiel ionique $V_{e-n}(r)$ provenant des noyaux et des électrons de cœur est remplacé par un pseudopotentiel $V_{ps}(r)$, qui agit sur un ensemble des pseudo-fonctions d'ondes $\Phi_{ps}(r)$ qui remplacent les vraies fonctions d'ondes $\psi(r)$, et ayant les mêmes états propres dans l'équation de Kohn et Sham. Au-delà de la région de cœur, le pseudopotentiel se réduit au potentiel ionique, de façon à ce que la pseudo-fonction d'onde soit égale à la vraie fonction d'onde, ce qui s'écrit par la condition :

$$\begin{cases} V_{ps} = V(r) \\ \phi_{ps} = \psi(r) \end{cases} \quad \|r\| > r_c$$

3.3.1 Le théorème de Phillips et Kleinman

Les origines du théorème de Phillips Kleinman [90]-[91] reviennent de la méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW). D'après cette méthode la fonction d'onde est orthogonale aux états du cœur [90].

$$|\psi_{AE}\rangle = |\phi_{op}\rangle + \sum_i C_i |\phi_{c_i}\rangle \quad (3.12)$$

A partir de la condition d'orthogonalité entre les orbitales de cœur et de valence on a :

$$\langle \phi_{c_{ij}} | \psi_{AE} \rangle = 0 \quad \text{et} \quad -C_i = \langle \phi_{c_i} | \phi_{op} \rangle$$

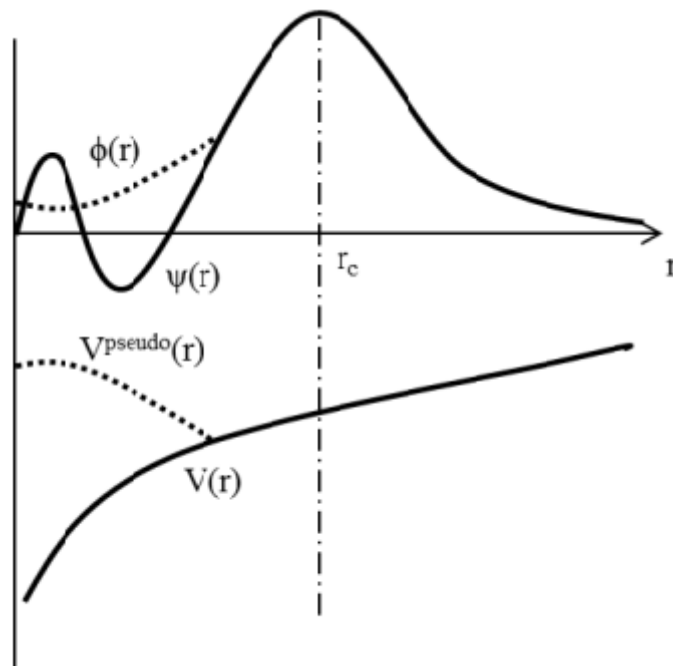


FIGURE 3.1 – Le pseudopotentiel et la pseudo-fonction d'onde.

La fonction d'onde est de la forme :

$$|\psi_{AE}\rangle = |\phi_{op}\rangle - \sum_i |\phi_{c_i}\rangle \langle \phi_{c_i} | \phi_{op} \rangle \quad (3.13)$$

Les fonctions d'onde doivent satisfaire à l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H = \frac{p^2}{2m} + V_c \quad (3.14)$$

Avec V_c le potentiel attractif du cœur.

La fonction du cœur ϕ_{c_i} et l'énergie E_{c_i} sont respectivement la fonction propre et la valeur propre de l'hamiltonien du cœur H :

$$H|\phi_{c_i}\rangle = E_{c_i}|\phi_{c_i}\rangle \quad (3.15)$$

Ainsi l'hamiltonien de valence H , s'écrit :

$$H|\phi_{op}\rangle = E|\phi_{op}\rangle \quad (3.16)$$

L'équation de Schrödinger devient donc :

$$H|\phi_{op}\rangle - \sum_i E_{c_i}|\phi_{c_i}\rangle\langle\phi_{c_i}|\phi_{op}\rangle + E|\phi_{c_i}\rangle\langle\phi_{c_i}|\phi_{op}\rangle = E|\phi_{op}\rangle \quad (3.17)$$

Cette équation devient :

$$H|\phi_{op}\rangle + |(E - E_i)\phi_{c_i}\rangle\langle\phi_{c_i}|\phi_{op}\rangle = E|\phi_{op}\rangle \quad (3.18)$$

Où on reconnaît que :

$$V_r(r) = \sum_i (E - E_i)|\phi_{c_i}\rangle\langle\phi_{c_i}| \quad (3.19)$$

Où $V_r(r)$ est un potentiel répulsif de faible portée et la valeur propre E est l'énergie réelle correspondante à la fonction d'onde réelle ψ_{AE} .

L'équation de Schrödinger est donnée sous la forme :

$$[H + V_r(r)]|\phi_{op}\rangle = E|\phi_{op}\rangle \quad (3.20)$$

qui nous intéresse s'écrit :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V_c(r) + V_r(r) \right] |\phi_{op}\rangle = E|\phi_{op}\rangle \quad (3.21)$$

On obtient donc :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V_{ps}(r) \right] |\phi_{op}\rangle = E|\phi_{op}\rangle \quad (3.22)$$

Avec :

$$V_{ps}(r) = V_c(r) + V_r(r) \quad (3.23)$$

Le pseudopotentiel $V_{ps}(r)$ est la somme d'un potentiel attractif de longue portée $V_c(r)$ et d'un potentiel répulsif de faible portée $V_r(r)$.

Les pseudopotentiels de premier principe générés suivent le schéma suivant :

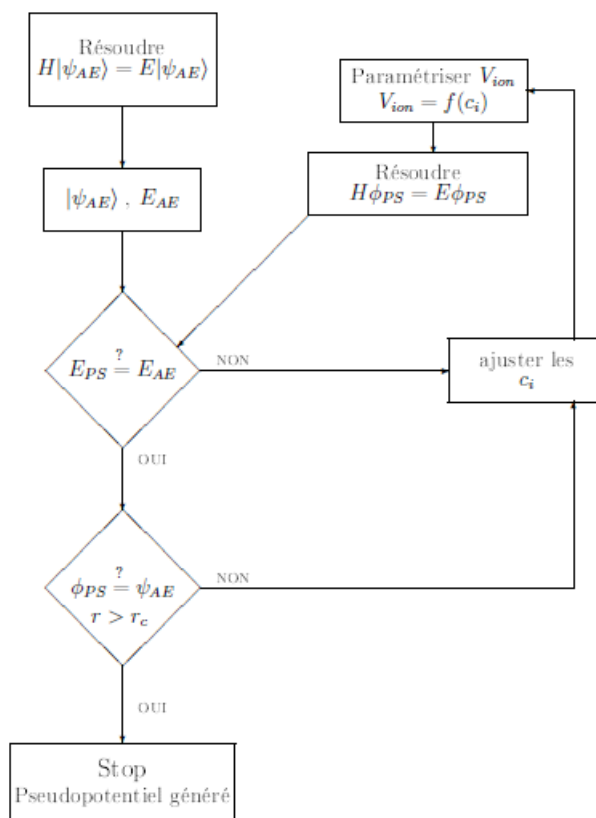


FIGURE 3.2 – La procédure de génération d'un pseudopotentiel

3.3.2 Exemples de pseudopotentiel

Il existe quatre grands types des pseudopotentiels, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients :

1. Les pseudopotentiels à norme conservée introduits par Hamman et al [?].
2. Les pseudopotentiels ultra-doux introduits par Vanderbilt [93].
3. Les pseudopotentiels dual-space Gaussian introduit par Geodecker et al [94].
4. Les pseudopotentiels projetés PAW, qui ne conservent pas la norme [95] .

3.3.3 Le pseudopotentiel à norme conservée

Les caractéristiques nécessaires à la construction d'un pseudopotentiel à norme conservée ont été proposées par Hammam et al. en 1979 [92]. Ce pseudopotentiel doit satisfaire quatre propriétés :

1. Les valeurs propres d'un pseudo-potential doivent reproduire les valeurs propres de l'atome dans la configuration de référence.
2. Les fonction d'onde tout-électron et les pseudo-fonctions d'ondes doivent être identiques au-delà du rayon de coupure R_c

$$\psi_k^v(\vec{r}) = \phi_k^v(\vec{r}) \quad (3.24)$$

3. Les dérivées logarithmiques du pseudo-potential et du potentiel tout-électron au rayon de coupure R_c doivent concordé.

$$\left. \frac{\partial \ln \psi^v(\vec{r}, \varepsilon^v)}{\partial r} \right|_{r=R_c} = \left. \frac{\partial \ln \phi^v(\vec{r}, \varepsilon^v)}{\partial r} \right|_{r=R_c} \quad (3.25)$$

4. Le pseudo-potential à été construit à norme conservée (norm-conserving

pseudo-potential), ce qui veut dire que l'intégrale radiale de la pseudo densité de charge donnera la même densité totale à l'intérieur du rayon de coupure que la charge tout-électron.

$$\left\langle \phi_k^v(r) \mid \phi_k^v(r) \right\rangle = \left\langle \psi_k^v(r) \mid \psi_k^v(r) \right\rangle \quad (3.26)$$

Donc l'intégrale de la densité électronique dans la sphère de rayon R_c pour les deux fonctions d'onde est la même.

3.3.4 Le pseudopotentiel ultra-doux (USPP)

Il existe un autre formalisme de pseudopotentiels, dits ultradoux (ultra-soft), qui diffère par la suppression de la contrainte de conservation de la charge dans la région de coeur. La première génération de pseudopotentiels ultradoux a été proposée par Vanderbilt [93]. Leur intérêt principal réside dans la convergence plus rapide par rapport aux pseudopotentiels à norme conservée avec un nombre d'ondes planes inférieur et une énergie de coupure également inférieure.

Vanderbilt a remplacé la condition d'orthogonalité des fonctions d'onde par une condition générale :

$$\langle \psi_i \mid S(\{R_I\}) \mid \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3.27)$$

Où la matrice S dépend des positions des atomes et s'exprime de la manière suivante :

$$S(\{R_I\}) = I + \sum_{nm,l} q_{nm,l} |\beta_n^l\rangle \langle \beta_m^l| \quad (3.28)$$

$$q_{nm} = \int dr Q_{nm}(r) \quad (3.29)$$

Où I représente la matrice identité.

Les fonctions $Q_{nm}(r)$ sont appelées fonctions d'augmentation et sont strictement localisées dans la région du cœur. Elles constituent la donnée supplémentaire nécessaire pour caractériser pleinement un pseudopotentiel de Vanderbilt.

La densité électronique tient compte de cette augmentation par une reformulation adéquate :

$$\rho(r) = \sum_i \left\{ |\psi_i(r)|^2 + \sum_{nm,l} Q_{nm}^I(r) \langle \psi_i | \beta_n^I \rangle \langle \beta_m^I | \psi_i \rangle \right\} \quad (3.30)$$

Elle se compose ainsi d'une partie non-localisée et nécessite peu d'ondes planes, à laquelle s'ajoute, à travers les fonctions $Q_{nm}^I(r) = Q_{nm}(r - R_I)$, une contribution localisée et développée sur un grand nombre d'ondes planes.

D'autre part, deux énergies de référence sont considérées pour chaque moment orbital, afin d'éviter l'apparition des états fantômes précédemment cités et d'augmenter la transférabilité des pseudopotentiels. Ceux-ci sont donc associés à deux fois plus de projecteurs que les pseudopotentiels à norme conservée ($N_\beta^V = 2N_\beta^{NC}$).

Cette modification de la densité n'a pas d'influence sur l'expression formelle de l'énergie. Il n'en va pas de même pour sa dérivée fonctionnelle, qui est affectée par la présence des fonctions d'augmentation dans la densité

électronique. En effet, à cause d'elles, on a maintenant :

$$\frac{\delta \rho(r')}{\delta \psi_i^*(r)} = \psi_i(r') \delta(r' - r) + \sum_{nm,I} Q_{nm}^I(r') \beta_n^I(r) \langle \beta_m^I | \psi_i \rangle \quad (3.31)$$

Donc :

$$\frac{\delta E_{tot}}{\delta \psi_i^*}(r) = \int dr' \frac{\delta E_{tot} \delta \rho(r')}{\delta \rho(r) \delta \psi_i r} \quad (3.32)$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_{tot}}{\delta \psi_i^*}(r) &= \int dr' \frac{\delta E_{tot} \delta \rho(r')}{\delta \rho(r) \delta \psi_i r} \\ &= V_{eff}^{pp}(r) \psi_i(r) + \sum_{nm,I} \beta_n^I(r) \langle \beta_m^I | \psi_i \rangle \int dr' V_{eff}^{pp}(r') Q_{nm}^I(r') \end{aligned}$$

Où V_{eff}^{pp} est le potentiel effectif.

Les équations de Kohn-Sham doivent être modifiées en conséquence et prendre en compte les conditions d'orthogonalités générales, elles deviennent :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + \sum_{nm} D_{nm}^I | \beta_n^I \rangle \langle \beta_m^I | \right] | \psi_i \rangle = \epsilon_i S | \psi_i \rangle \quad (3.33)$$

Avec :

$$D_{nm}^I = D_{nm}^0 + \int dr V_{eff}^{pp}(r) Q_{nm}^I(r) \quad (3.34)$$

La définition des coefficients D_{nm}^I permet de regrouper les contributions du potentiel non-local et des fonctions d'augmentation en un seul terme. On remarque que, puisque ces coefficients sont définis à partir du potentiel effectif, ils dépendent des fonctions d'onde, et devront être mis à jour à chaque pas lors de la résolution auto-cohérente des équations de Kohn et Sham [97].

Chapitre 4

Résultats et discussion

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus sur les propriétés électroniques, magnétiques, élastiques vibrationnelles et thermodynamiques des composés RbC et SrC. Pour définir la structure la plus stable, on a calculé l'énergie total pour les différentes structures à savoir les structures NaCl (B1), CsCl (B2), Zinc Blende (B3), NiAs et Wurtzite, ces structures sont illustrés sur la figure 4.1. Pour les cinq phases, on a aussi considéré les trois phase non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et anti-ferromagnétique (AFM) afin de trouver l'état magnétique le plus stable. l'ensemble de ces calculs on été effectués en utilisant l'approximation (GGA-PBE) associée à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La première partie dans ce chapitre consiste à déterminer la structure et la phase magnétique la plus stable. La seconde consiste à étudier les propriétés électroniques à savoir la structure de bande et la densité d'état, enfin on étudiera la stabilité mécanique et vibrationnelle à travers les propriétés élastiques et les dispersions des phonons. Pour les propriétés physiques, on s'est focalisé sur la structure NaCl (B1), qui est la plus stable, ainsi que la structure Zinc Blende (B3) pour sont intérêt technologique.

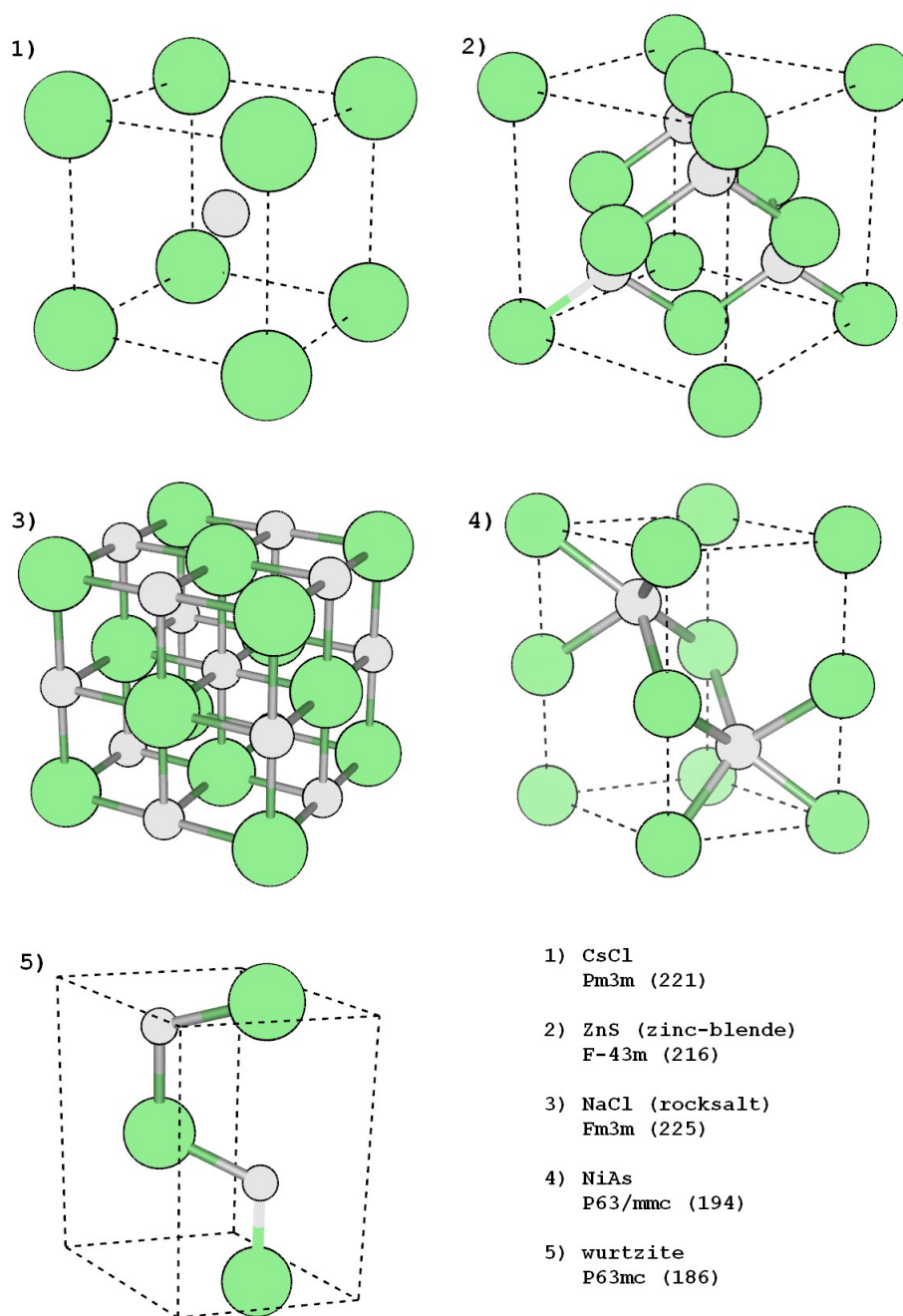


FIGURE 4.1 – Représentation des structures étudiées

4.2 Détails des calculs

Les calculs des composés binaires RbC et SrC ont été effectués en utilisant la méthode du pseudo potentiel basée sur la théorie de la fonctionnel de la densité (DFT)[98], implémentée dans le code Quantum-ESPRESSO [99]. Le potentiel d'échange-corrélation (XC) est traité par l'approximation du gradient généralisé de Perdew, Burke and Ernzerhof (GGA-PBE)[73]. Pour le type du pseudopotentiel, on a utilisé un pseudopotentiel ultra-doux de Vanderbilt [96] qui réduit considérablement le nombre d'ondes planes.

La première étape de ce travail consiste à déterminer les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul, à savoir le nombre de points k dans la première zone de Brillouin et l'énergie de coupure $E_{cut-off}$ qui doit être ajustée afin d'obtenir la précision souhaitée sur les calculs. Nous avons effectué le calcul de convergence de l'énergie totale E_{tot} des composés RbC et SrC en fonction du nombre de points k dans la première zone de Brillouin et en fonction du paramètre de coupure $E_{cut-off}$. Ces résultats sont présentés sur les figure 4.2, 4.3, ils montrent qu'une énergie $E_{cut-off}$ égale à 45 Ry est suffisante. L'intégration des points k sur la zone de Brillouin est effectuée par la technique de Monkhorste-pack [116] avec une maille $10 \times 10 \times 10$ donnant 94 point k spéciaux. Ces paramètres sont utilisés pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, mécaniques, dynamiques et thermodynamiques des deux composés.

Pour la détermination des constantes élastiques, nous avons utilisé une maille $14 \times 14 \times 14$ afin d'améliorer la précision sur l'énergie.

Les calculs des dispersion des phonons sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée DFPT [101, 102]. Elle est basée sur une

technique qui permet de calculer les réponses du système aux perturbations externes dans le cadre de la théorie de la fonctionnel de la densité avec un potentiel de perturbation. Nous avons utilisé une maille $4 \times 4 \times 4$ des points- q dans la zone de Brillouin pour obtenir les constantes des forces inter-atomiques réelles. les matrices de l'espace réciproque et les fréquences de vibration peuvent être obtenues par la transformée de Fourier dans la zone de Brillouin.

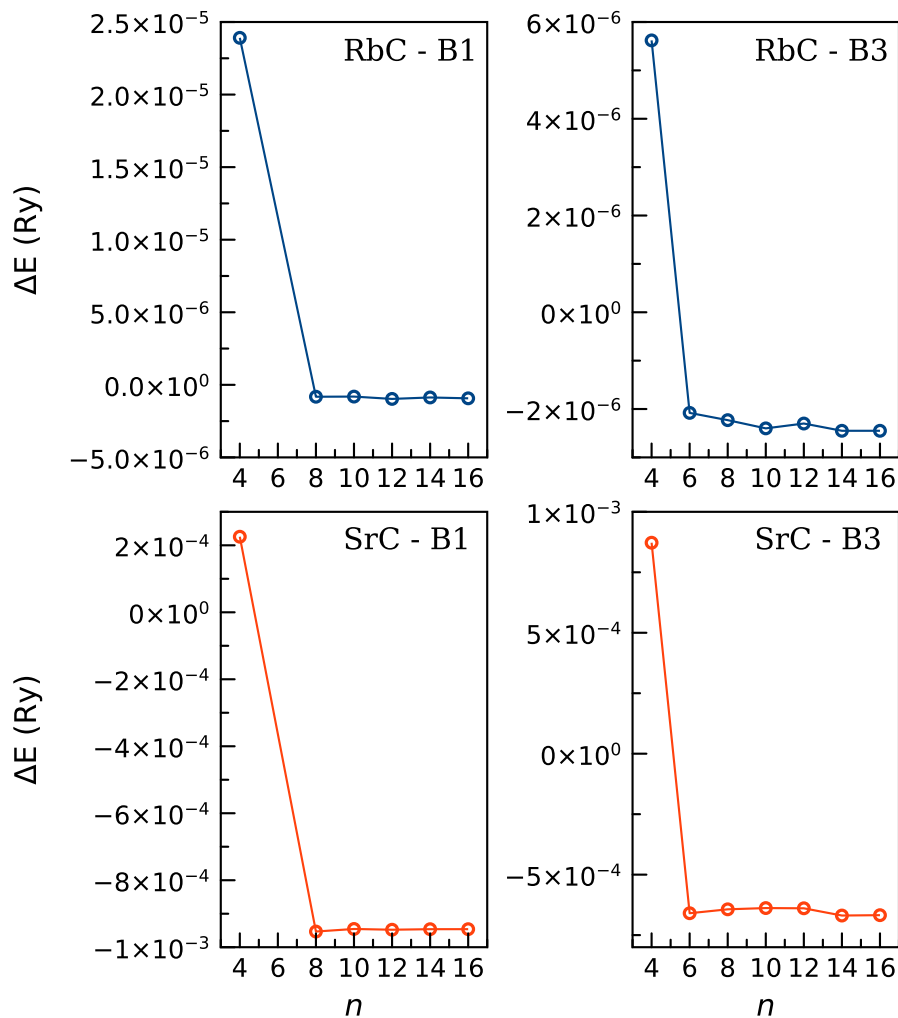


FIGURE 4.2 – les variation de l'énergie ΔE en fonction du nombre des points k par maille pour les deux composés

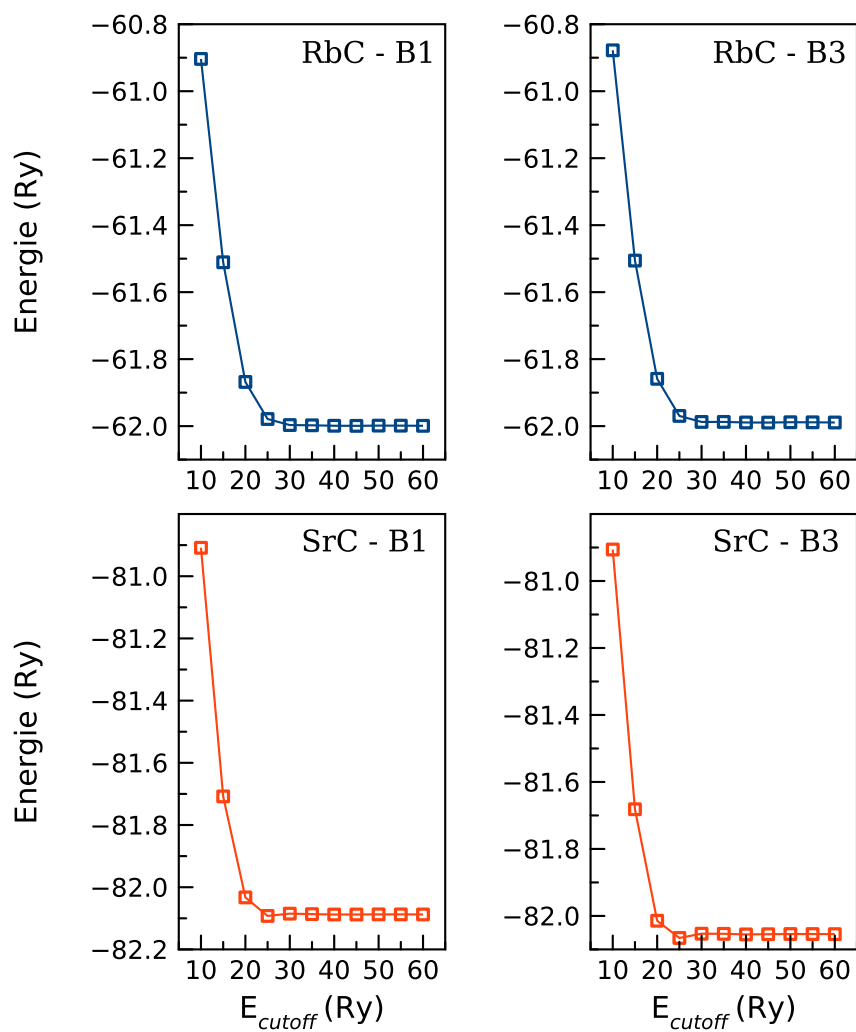


FIGURE 4.3 – les variations de l'énergie E en fonction de $E_{cut-off}$ pour les deux composés

4.3 Les propriétés structurales

La structure cristalline et la phase magnétique la plus stable de chacun des composés binaires que nous étudions ont été déterminées après avoir étudié différentes possibilités. Nous avons calculé la variation de l'énergie totale du système pour chaque binaire en fonction du volume et donc des paramètres structuraux, pour différents types de structures cristallines et les phases magnétiques, à savoir les phases ferromagnétique et antiferromagnétique. L'énergie totale pour les deux composés RbC et SrC dans les différentes structures NaCl, CsCl, ZB, NiAs et Wurtzite a été calculée en variant le volume dans le but de déterminer les paramètres d'équilibre du réseau (a_0) et le module de compressibilité (B_0), ainsi que sa dérivée (B'_0). Les valeurs obtenues ont été ajustées par l'équation d'état de Murnaghan [103] donnée par :

$$E(V) = E_0(V) + \frac{B_0 V}{B'(B' - 1)} \left[B \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (4.1)$$

Où (B_0) et (B'_0) sont respectivement le module de compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport au volume, V_0 le volume d'équilibre et E_0 l'énergie de l'état fondamentale. Le paramètre du réseau a_0 correspondant à l'état fondamentale est déduite à partir du volume V_0 et le module de compression (B_0) est déterminé par :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (4.2)$$

Pour la structure Wurtzite, L'optimisation s'effectue en calculant l'énergie total en fonction des trois variables u , (c/a) et V et en procédant de la manière suivante :

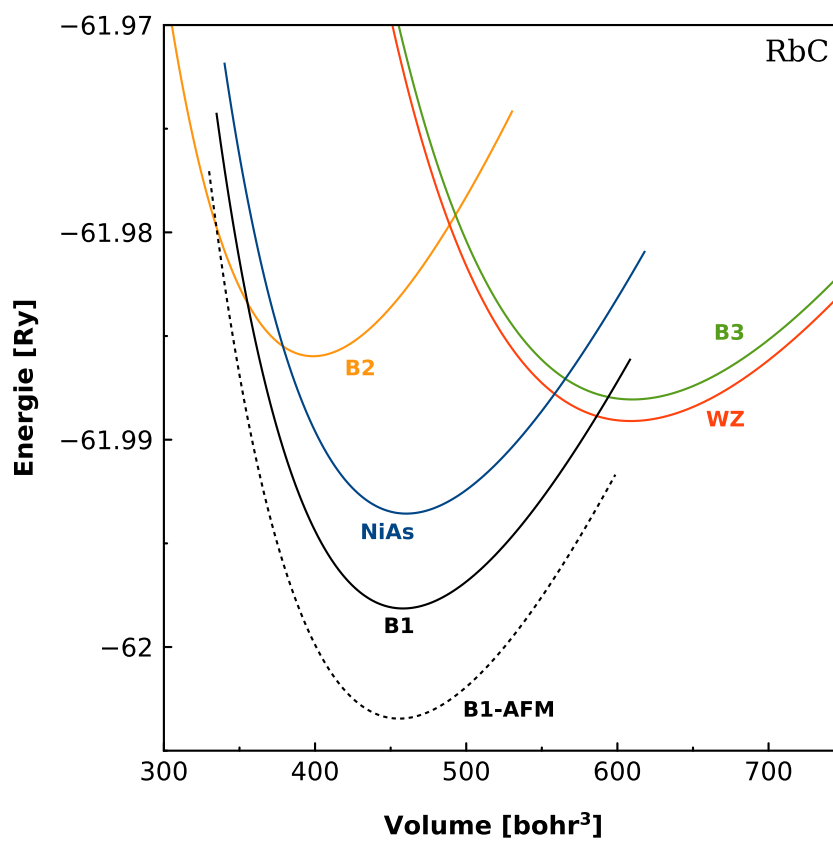


FIGURE 4.4 – L'énergie totale en fonction du volume pour RbC .
Les lignes pleines indiquent l'état FM alors que les pointillés désignent l'état AFM.

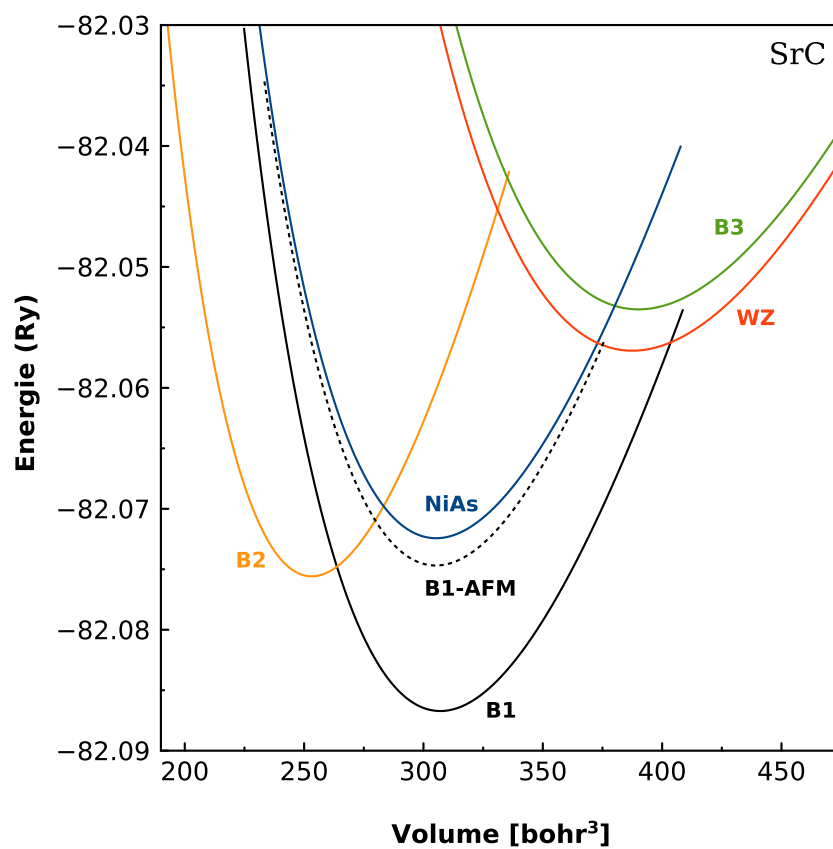


FIGURE 4.5 – L'énergie totale en fonction du volume pour SrC .
Les lignes pleines indiquent l'état FM alors que les pointillés désignent l'état AFM.

TABLE 4.1 – Les paramètres structuraux, la différence d'énergie entre l'état ferromagnétique et anti-ferromagnétique, le moment magnétique total ainsi que l'état magnétique le plus stable des deux composés RbC et SrC dans les cinq phases.

	Phases	a (en Å)	c/a	u	B (en GPa)	B'	$E_{AFM}-E_{FM}$ (en meV)	m_{abs} (en $\mu\beta$)	état magnétique
RbC	B1	6.46	-	-	12.20	4.30	-72.25	3.00	AFM
		6.49 ^a	-	-	-	-	-	3.00 ^a	-
	B2	3.79	-	-	15.18	4.63	-296.18	3.00	AFM
	B3	7.15	-	-	8.09	4.13	-43.66	3.00	AFM
	NiAs	4.44	1.75	-	11.38	4.41	-74.17	3.00	AFM
	wz	5.04	1.61	0.379	8.11	4.16	-34.92	3.00	AFM
SrC	B1	5.67	-	-	44.9	3.77	163.65	2.00	FM
		5.68 ^a	-	-	-	-	-	2.00 ^a	FM
	B2	3.35	-	-	57.47	4.07	-	0.00	NM
	B3	6.14	-	-	32.12	3.80	242.24	2.00	FM
	NiAs	3.88	1.79	-	43.46	3.87	86.80	2.00	FM
	wz	4.35	1.61	0.382	32.31	3.77	220.20	2.00	FM

^a[104]

En premier lieu, on a déterminé le paramètre interne u d'équilibre pour un volume, et un rapport (c/a) arbitraires. En deuxième lieu, on utilise le paramètre interne u d'équilibre pour déterminer le rapport (c/a) à volume constant en ajustant les valeurs calculées avec une équation polynomiale. En utilisant ensuite les paramètres $(c/a)_{eq}$ et u_{eq} on optimise le volume d'équilibre v_0 .

Les figure 4.4 et 4.5 représentent les variations de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés RbC et SrC, dans les cinq structures et pour les deux configuration magnétiques FM et AFM. Les paramètres structural obtenues ainsi que la différence d'énergie entre l'état FM est AFM sont indiqués dans le tableau 4.1.

les résultats indiquent que la structure NaCl est la plus stable pour les deux composés et sont en bon accord avec d'autres résultats théorique réalisés avec d'autre méthode. D'autre part, l'état antiferromagnétique est la plus stable pour le composé RbC dans toutes les structures ,alors que le composés SrC est stable dans l'état ferromagnétique, sauf dans la phase CsCl où il est non magnétique.

4.4 Structure électronique et interactions magnétiques

les résultats indiquent que la structure la plus stable des deux composés SrC et RbC est la structure NaCl (B1). On s'est intéressé aussi à la structure Zinc Blende (B3) du fait de l'intérêt technologique et donc nous étudions les propriétés électronique et magnétique dans les deux structures NaCl et ZB dans l'état ferromagnétique.

Afin de mieux comprendre le phénomène du magnétisme dans les composés binaires RbC et SrC, nous avons calculé leurs structures des bandes électroniques dans l'état ferromagnétique. Les structures des bandes des spin majoritaires et des spin minoritaires des deux composés RbC et SrC dans les deux structures B1 et B3 sont présentées dans les figures 4.6, 4.7, 4.8 et 4.9

Nous avons utilisé 51 point suivant les axes R, Γ, X, M pour la structure B1, et 121 points suivant les axes L, Γ, X, W, K pour la structure B3. D'après les figures de la structure de bande, on voit clairement une énergie gap pour le composé RbC dans les deux parties de spin et pour les deux phases. On conclue qu'il présente un caractère semi-conducteur. Pour le SrC la partie majoritaire des spin présente un gap tandis qu'il y a une présence de bande au niveau de Fermi, ce qui signifie qu'il est demi-métallique ferromagnétique dans les deux phases B1 et B3. Pour les deux composés binaires RbC et SrC le gap est direct au point $\Gamma \rightarrow \Gamma$ car le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction pour les spin majoritaire et les spin minoritaire se trouvent au même point Γ dans les deux structures NaCl et ZB.

Le magnétisme est un phénomène qui provient des charges en mouvement. Trois sources sont à l'origine du moment magnétique dans un atome : l'état quantique de spin d'électrons, le mouvement orbital autour du noyau d'électrons et l'état quantique de spin du noyau. Le moment magnétique de spin représente le moment magnétique associé au moment cinétique de spin d'une particule, où le moment magnétique de spin de l'électron est appelé magnéton de Bohr μ_B . Le spin de l'électron a un effet utile dans

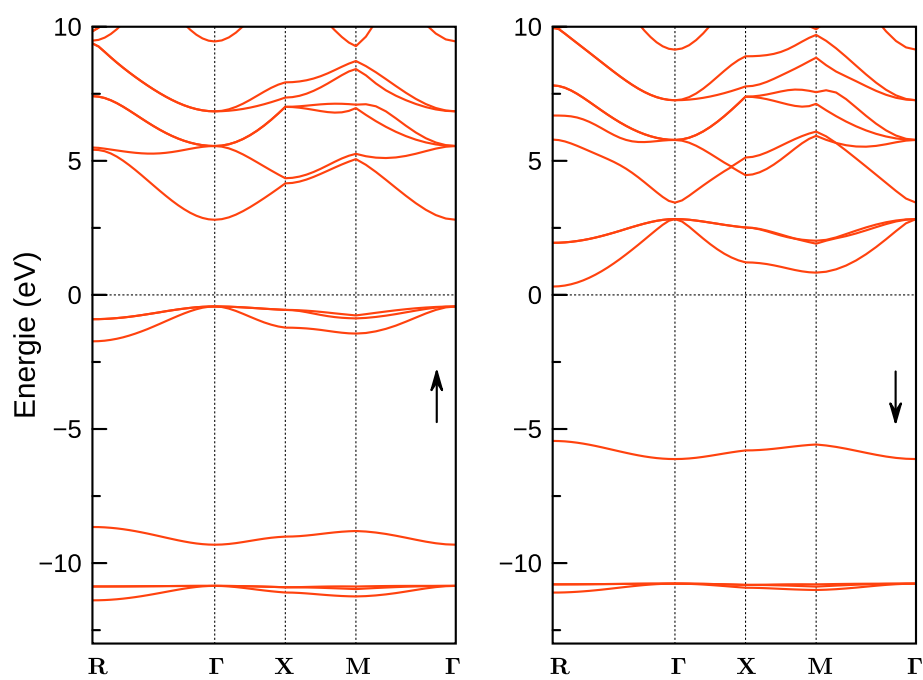


FIGURE 4.6 – Structures de bandes des spins majoritaires et des spins minoritaires du composé RbC dans la structure B1.

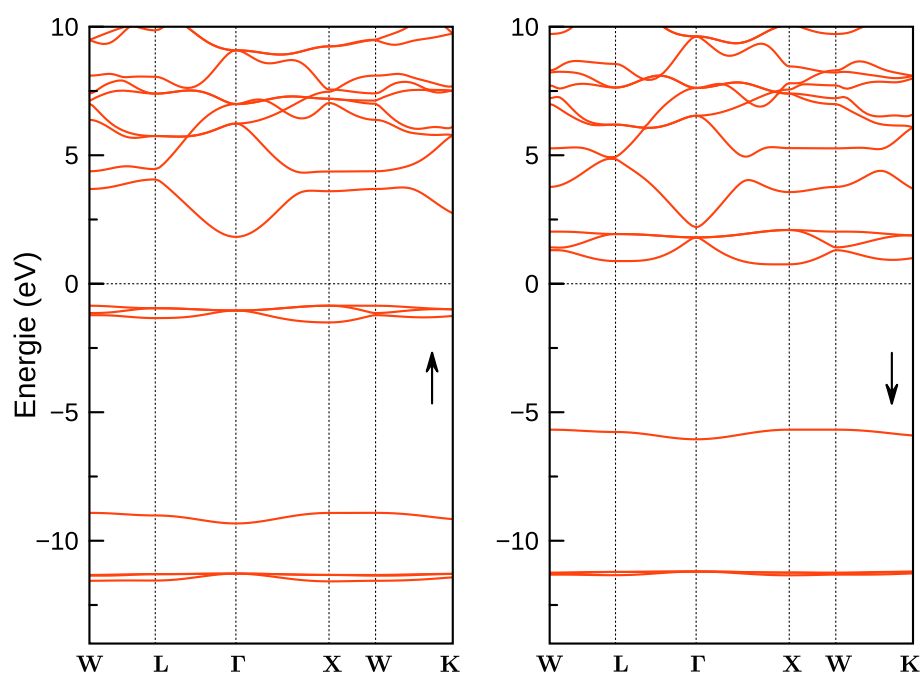


FIGURE 4.7 – Structures de bandes des spins majoritaires et des spins minoritaires du composé RbC dans la structure B3.

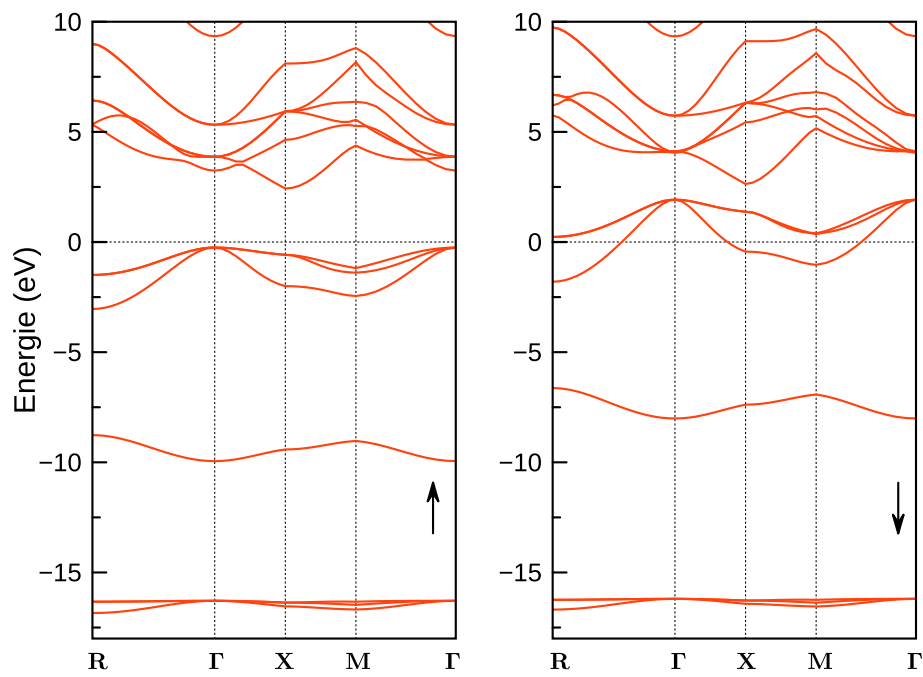


FIGURE 4.8 – Structures de bandes des spins majoritaires et des spins minoritaires du composé SrC dans la structure B1.

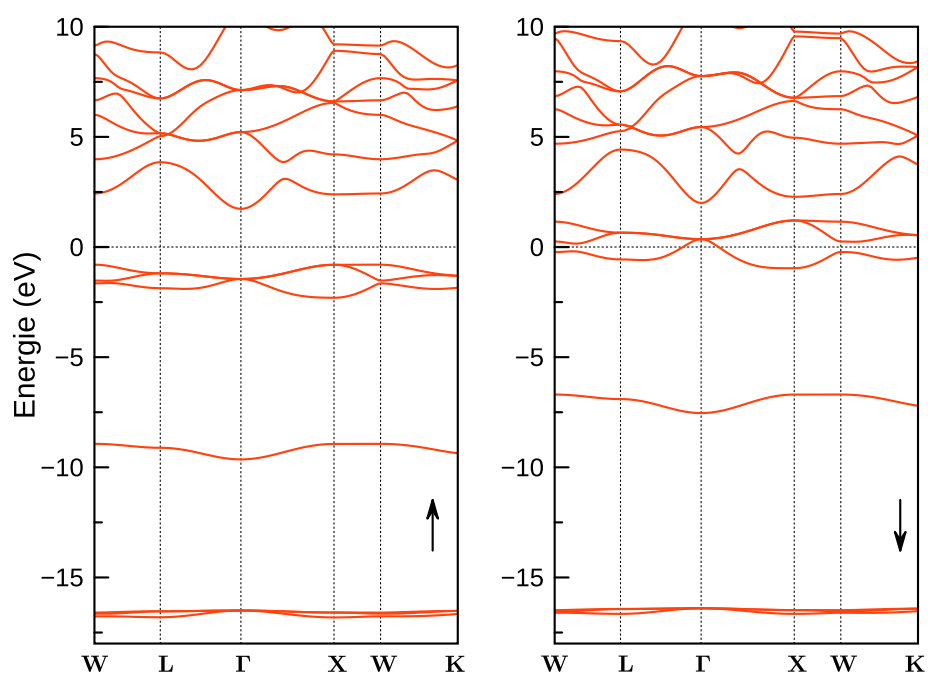


FIGURE 4.9 – Structures de bandes des spins majoritaires et des spins minoritaires du composé RbC dans la structure B3.

le magnétisme, et la manipulation des courants de spin dans des nanocircuits développe à un nouveau domaine de recherche : la spintronique. Dans le matériau ferromagnétique, les moments magnétiques des atomes

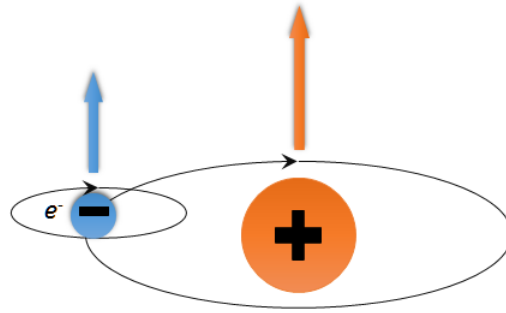


FIGURE 4.10 – Représentation de spin.

interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement les uns par rapport aux autres. La densité électronique au niveau de Fermi est différente suivant les deux directions de spin. En effet, ce déséquilibre des populations induit une polarisation de spin au niveau de Fermi, qui est responsable du moment magnétique permanent observé dans ces matériaux.

Afin de mieux comprendre l'origine du magnétisme, nous avons calculés la densité d'état totale et partielle de spin. leurs graphes sont affichés dans les figures 4.11 et 4.12. En complément de ce qui a été dit précédemment, les états présents aux niveau de Fermi sont les états p du Carbone ce qui indique une polarisation totale. Les pics présents entre -10 et -5 eV dérivent des états s du cation. Ces éléments confirment l'hybridation sp des deux composés. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux précédents sur

les composés de carbures [104]. Pour le composé RbC cette hybridation implique un électron de l'état $5s^1(\text{Rb})$ et deux électrons de l'état $2p^2(\text{C})$ ces trois électrons sont distribués sur six bandes énergétiques donnant ainsi un moment magnétique correspondant au nombre de trous qui égale à $3\mu_B$. Pour le composé SrC, l'hybridation sp implique deux électrons de l'état $5s^2(\text{Sr})$ et deux électrons de l'état $2p^2(\text{C})$ ces quatre électrons sont répartis sur six bandes donnant ainsi deux trous correspondant à $2\mu_B$. Le tableau 4.1 donne les moments magnétiques totaux des composés RbC et SrC. Les moments magnétiques totaux calculés sont entiers et sont respectivement de l'ordre de $2\mu_B$ et $3\mu_B$ pour les composés SrC et RbC, respectivement.

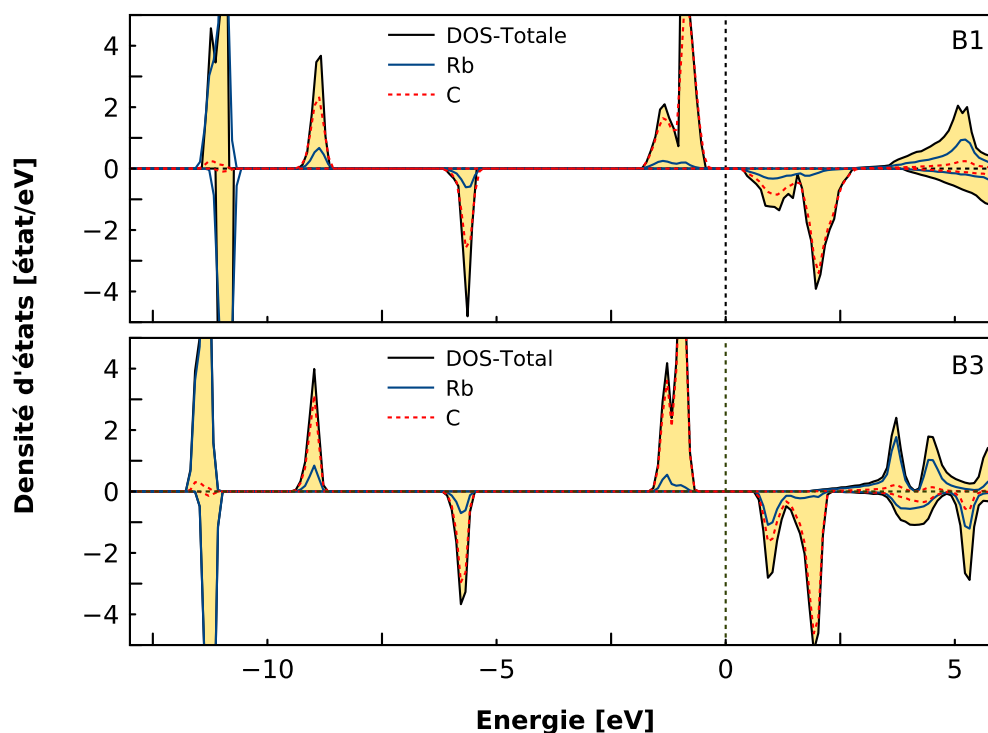


FIGURE 4.11 – Densités d'états totale des spins majoritaires et des spins minoritaires du composé RbC.

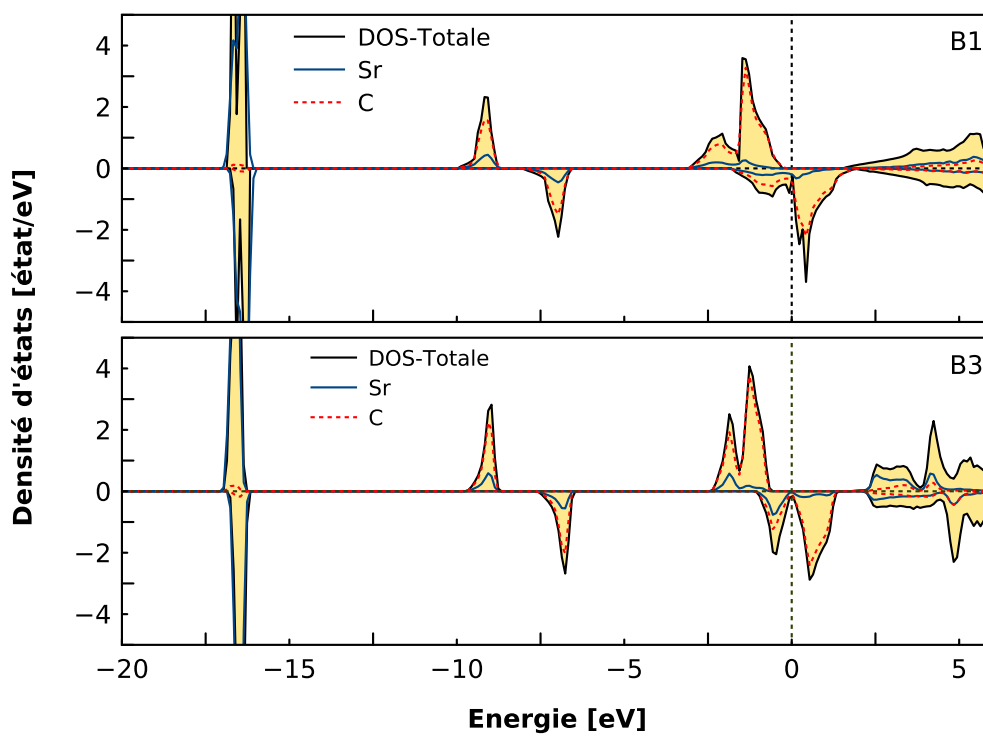


FIGURE 4.12 – Densités d'états totale des spins majoritaires et des spins minoritaires du composé SrC.

4.5 Les propriétés élastiques

Lorsqu'un cristal est soumis à des forces extérieures, il peut se déformer. Un cristal élastique reprend spontanément sa forme de départ lorsque les contraintes extérieures sont supprimées. Un cristal soumis à une contrainte se déforme de manière linéaire. Lorsque les déformations et les contraintes sont assez faibles, la déformation est proportionnelle à la contrainte appliquée, dans ce cas on peut exprimer une relation linéaire entre la contrainte et la déformation, c'est la loi de Hook [105] :

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (4.3)$$

Où σ_{ij} est le tenseur des contraintes, ε_{kl} est le tenseur des déformations et C_{ijkl} sont les constantes élastiques.

Les constantes élastiques permettent de définir la stabilité mécanique du matériau face à la déformation appliquée. Les cristaux à symétrie cubique possèdent seulement trois modules d'élasticité indépendants à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} . Les conditions de stabilité mécanique de ces cristaux sont exprimées en fonction des constantes élastiques comme suit [106] :

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (4.4)$$

$$C_{11} - C_{12} > 0 \quad (4.5)$$

$$C_{44} > 0 \quad (4.6)$$

4.5.1 Détermination des constantes C_{ij}

Les constantes élastiques peuvent être calculées à partir de l'énergie totale sous l'effet d'une contrainte donnée. Les constantes élastique sont calculés dans le but de déterminer la rigidité du cristal pour les petites déformation. Dans cette section, nous nous sommes concentrés sur les constantes élastiques des structure NaCl et Zinc Blend.

Pour obtenir les trois constantes C_{11} , C_{12} , C_{44} des systèmes cubiques, on utilise la méthode direct. Trois déformation sont nécessaire, une contrainte uniaxiale $(\delta, 0, 0, 0, 0, 0)$, une contrainte hydrostatique $(\delta, \delta, \delta, 0, 0, 0)$, une contrainte rhombohédrique à volume constant $(0, 0, 0, \delta, \delta, \delta)$ suivant la direction est (111). Ici, δ est la variable de contrainte unique exprimée en notation de Voigt.

La constante C_{11} est obtenu directement à partir d'une contrainte uniaxiale $(\delta, 0, 0, 0, 0, 0)$, C_{12} est donné à partir du module de rigidité $B = (C_{11} + 2C_{12}/3)$, par une contrainte hydrostatique $(\delta, \delta, \delta, 0, 0, 0)$ et la constante de cisaillement C_{44} est obtenue à partir d'une contrainte rhombohédrique à volume constant $(0, 0, 0, \delta, \delta, \delta)$. Les trois constantes C_{ij} sont paramétrées par une seule variable δ et l'énergie totale $E(\delta)$ est calculée pour un nombre de petites valeurs de δ , l'énergie résultante E_δ est ajustée à un polynôme en δ . Les calculs sont effectués pour 21 valeurs de δ dans l'intervalle $[-0.01, 0.01]$ pour les contraintes uniaxiales et hydrostatiques. Cependant pour la déformation de cisaillement, 21 points sont calculés dans l'intervalle $[-0.02, 0.02]$. Les valeurs des constantes C_{ij} calculées sont regroupées sur le tableau 4.2.

D'après ces résultats, toutes les conditions de stabilité mécaniques sont vérifiés dans les deux phases pour les deux composés. Les valeurs montrent

aussi que la valeur du module de rigidité déjà calculée vérifie la condition $C_{12} < B < C_{11}$. Malheureusement, aucune donnée expérimentale des constantes élastiques des composés RbC et SrC n'a été rapportée dans la littérature pour permettre une comparaison avec nos résultats. pour le RbC nous remarquons que la faible valeur de C_{44} ,indique une faible résistance à la déformation du cisaillement.

TABLE 4.2 – Les constantes élastiques pour les composés RbC et SrC dans les structures B1 et B3 (en GPa).

	C_{11}	C_{12}	C_{44}
RbC			
B1	26.2	5.00	6.60
B3	10.1	7.20	4.50
SrC			
B1	87.3	26.8	25.6
B3	35.0	32.4	9.30

Parmi les grandeurs élastiques qui peuvent être déduites des trois constantes élastiques on trouve le module de cisaillement G , le module de Young E et le coefficient de Poisson ν

4.5.2 Le module de cisaillement G

Cette quantité ne peut être calculée directement à partir des C_{ij} , mais elle peut être obtenue à partir du deux valeurs limite G_R (limite inférieure) [107] et G_V (limites supérieure) [108]. Hill a prouvé que le module G_H [109] peut être la moyenne des deux limites, c-à-d :

$$G_H = (G_V + G_R)/2 \quad (4.7)$$

4.5.3 Le module de Young E et le coefficient de Poisson ν

Nous avons également calculé le module de Young E , et le coefficient de Poisson ν qui sont fréquemment mesurés dans les matériaux polycristallins, en étudiant leur dureté. Ces quantités sont liées au module de compressibilité B et au module de cisaillement G par les équations suivantes [110] :

$$E = \frac{9BG_H}{3B + G_H} \quad (4.8)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G_H}{2(3B + G_H)} \quad (4.9)$$

4.5.4 Le comportement fragile et ductile

Afin de prévoir le comportement fragile et ductile des matériaux, S.F. Pugh [111] introduit en 1954 le rapport entre le module de compressibilité de la phase polycristalline (B/G). Pugh[112] a proposé une simple relation empirique reliant les propriétés plastique des matériaux avec leur module d'élasticité. Le module de cisaillement G représente la résistance à la déformation plastique, tandis que le module de compressibilité B représente la résistance à la rupture. Un ratio élevé de B/G peut alors être associé à la ductilité alors qu'une faible valeur correspondrait à une nature plus fragile. La valeur critique qui sépare les matériaux ductiles et fragiles est environ 1.75, c'est-à-dire si $B/G > 1.75$, le matériau se comporte d'une manière ductile, autrement le matériaux est fragile.

D'après le tableau 4.3, on constate que les valeurs obtenues pour le coefficient de Poisson ν des deux composés RbC et SrC vont de 0.23 à 0.43 qui sont compris dans l'intervalle des valeurs standard qui vont de 0.23 à 0.5,

cela indique des forces centrale inter atomique dans les deux structures NaCl (B1) et Zinc Blende (B3).

Un autre paramètre importante, le module de Young E qui indique le degré de plasticité [113], les valeurs prédites sont élevés indiquent que les deux composés sont des matériaux rigides et que le SrC est plus rigide que le RbC. Le facteur d'Anizotropie de Zener A qui est égale à l'unité pour les composés isotropes, indique l'étendue de l'anisotropie élastique. Selon les valeurs obtenues, les composés SrC et RbC présentent une forte anisotropie dans la phase Zinc Blende (B3).

Enfin, le rapport B/G confirme les propriétés polyvalentes des composés étudiés. La valeur critique entre la ductilité et la fragilité est de 1.75 . les valeurs obtenues du rapport B/G indiquent que les deux matériaux RbC et SrC sont fragile dans la phase NaCl (B1) et ductile dans la phase Zinc Blende (B3).

TABLE 4.3 – Le module de cisaillement G_H , le module de Young E (en GPa), le coefficient de Poisson ν , le facteur d'anisotropie de Zener A , et le rapport B/G pour les deux composés RbC et SrC dans les deux structure B1 et B3.

	G_H	E	ν	A	B/G
RbC					
B1	7.986	19.63	0.23	0.62	1.51
B3	2.862	7.68	0.34	3.10	2.85
SrC					
B1	27.37	68.75	0.26	0.85	1.72
B3	4.39	12.62	0.43	7.15	7.57

4.6 Les propriétés vibrationnelles

Dans la physique de la matière condensée l'étude des phonons prend une part importante, c'est qu'ils jouent un rôle important dans un grand nombre de propriétés physiques des solides dont la capacité calorifique, la conductivité thermique et la conductivité électrique. Dans un cristal, les atomes vibrent autour de leurs positions d'équilibre sous l'effet de la température. Le phonon est une quasi-particule caractérisée par un vecteur d'onde k et une pulsation ω , qui est un quantum d'énergie avec un mode normal de vibration (un mode dans lequel chaque élément d'un réseau vibre à la même fréquence) d'une fréquence ν qui cède ou absorbe de l'énergie, il ne peut le faire que par paquets d'énergie $h\nu$, h étant la constante de Planck. Pour un cristal à plusieurs atomes, il existe deux types de phonons : Les phonons acoustiques pour lesquels les atomes vibrent en phase, correspondant aux ondes sonores dans le cristal et Les phonons optiques pour lesquels les atomes vibrent en opposition de phase, ils sont appelés optiques parce que dans les cristaux ioniques ils sont très facilement excités par des ondes lumineuses.

Pour une maille élémentaire qui contient N atomes, on a $3N$ branches selon la relation de dispersion des phonons, trois de ces branches sont acoustiques et le reste $3N-3$ sont des branches optiques. On a 4 branches : longitudinale acoustique (LA), transversale acoustique (TA), longitudinale optique (LO), et transversale optique (TO).

Il est possible d'avoir accès à ces phonons par les méthodes de calcul de l'énergie totale en utilisant la matrice dynamique de la cellule élémentaire.

La matrice dynamique est donnée par [114] :

$$D(k; \alpha, \beta) = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} \sum_m C(0, \alpha; m, \beta) \exp \{-2\pi i k \cdot [R(0, \alpha) - R(m, \beta)]\} \quad (4.10)$$

Avec, $C(0, \alpha; m, \beta)$ la matrice des constants des forces, M la masse de l'atome et m le nombre des mailles primitives. La diagonalisation de la matrice dynamique $D(k)$ pour une valeur de k donnée permet d'obtenir les valeurs propres (relation de dispersion) et les modes propres de vibration :

$$\omega^2(k, j)e(k, j) = D(k)e(k, j) \quad (4.11)$$

En trouvant les valeurs propres $\omega^2(k, j)$ qui correspondent aux fréquences des phonons et des vecteurs propres de vibration $e(k, j)$ [115]. A partir de la connaissance de la matrice dynamique, il est possible de reconstruire les courbes de dispersion des phonons en utilisant des techniques basées sur le choix d'une grille de MP [116] de points k suffisamment fine pour assurer une bonne convergence. Le calcul de ces courbes offre une vue complète des stabilités dynamiques, pour donner l'état fondamental.

Nous avons déterminé les courbes de dispersion et les densités d'états partielles des phonons des composés binaires RbC et SrC. Les courbes de dispersion des phonons le long des directions de symétrie de la première zone de Brillouin pour la structure NaCl et la structure Zinc Blende pour les deux composés RbC et SrC sont affichés dans les figures 4.13, 4.14. Les densité d'états (DOS) des phonons correspondantes sont également présentées dans les figures 4.13, 4.14.

On remarque que les formes des spectres de dispersion des phonons

de RbC et SrC sont qualitativement similaires les unes aux autres, puisque toutes les cellules primitives des matériaux d'intérêt contiennent deux atomes, les nombres des modes de vibration correspondants sont six, dont trois sont des modes acoustiques et les trois sont des modes optiques, dont deux correspondent à des vibrations transversales (TO) et une vibration longitudinale (LO) pour chaque type de mode. En raison de la différence de masse, les régions optiques et acoustiques sont séparées pour chaque binaire RbC et SrC dans les deux structures NaCl et zinc blend, la séparation entre les deux régions optique et acoustique pour le SrC supérieure à celle pour le RbC. Nous voyons également dans les figures que les branches optiques longitudinales (LO) et les branches optiques transversales (TO) sont dégénérées et dispersifs pour les deux composés RbC et SrC.

Un écart entre les branches peut être clairement vu dans la DOS, le pic aigu dans la DOS résulte de la planéité de la branche transversale optique (TO). Dans la région de haute fréquence, qui appartient à des modes des phonons optiques, la principale contribution aux DOS des phonons vient de l'atome du Carbone (C), alors que dans la région basse fréquence qui appartient à des modes des phonons acoustiques est dominé par le mouvement des atomes Rubidium (Rb) ou Strontium (Sr).

comme on le voit sur les figures la condition générale pour la stabilité des composés RbC et SrC est confirmée dans les deux structures, tous les modes de vibration ont une fréquence réelle et finie, les résultats trouvés des fréquences longitudinales et transversales sont également rapportés dans le tableau 4.4.

L'analyse des courbes de dispersion prédit la représentation irréductibles de

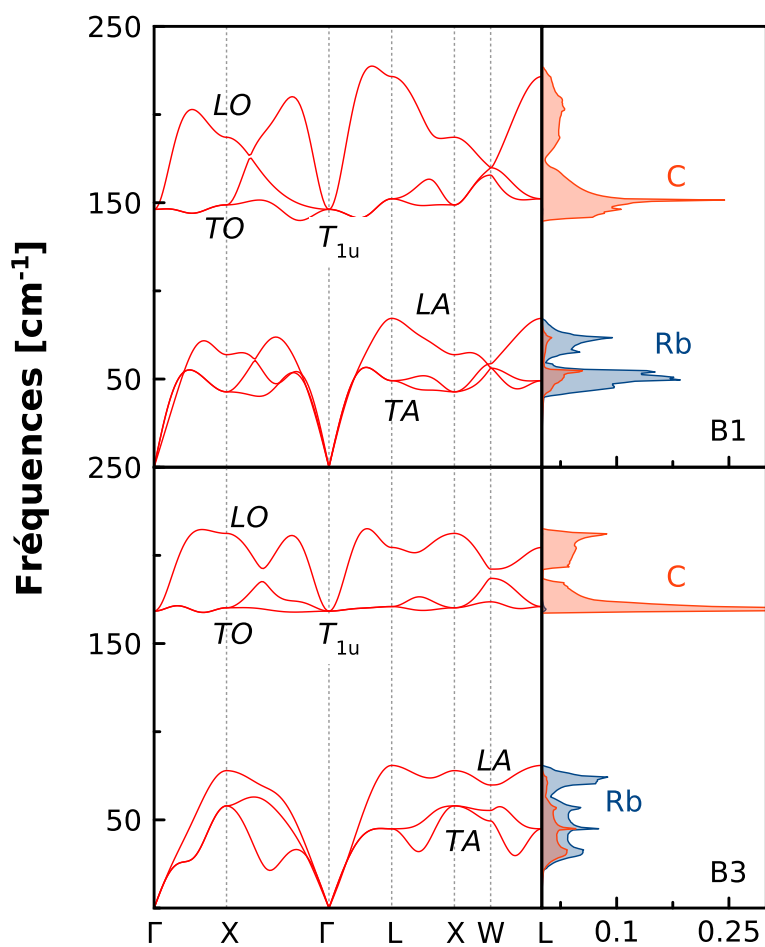


FIGURE 4.13 – les courbes de dispersion des phonons avec les projections de la densité d'état pour le composés RbC dans les phases B1 et B3.

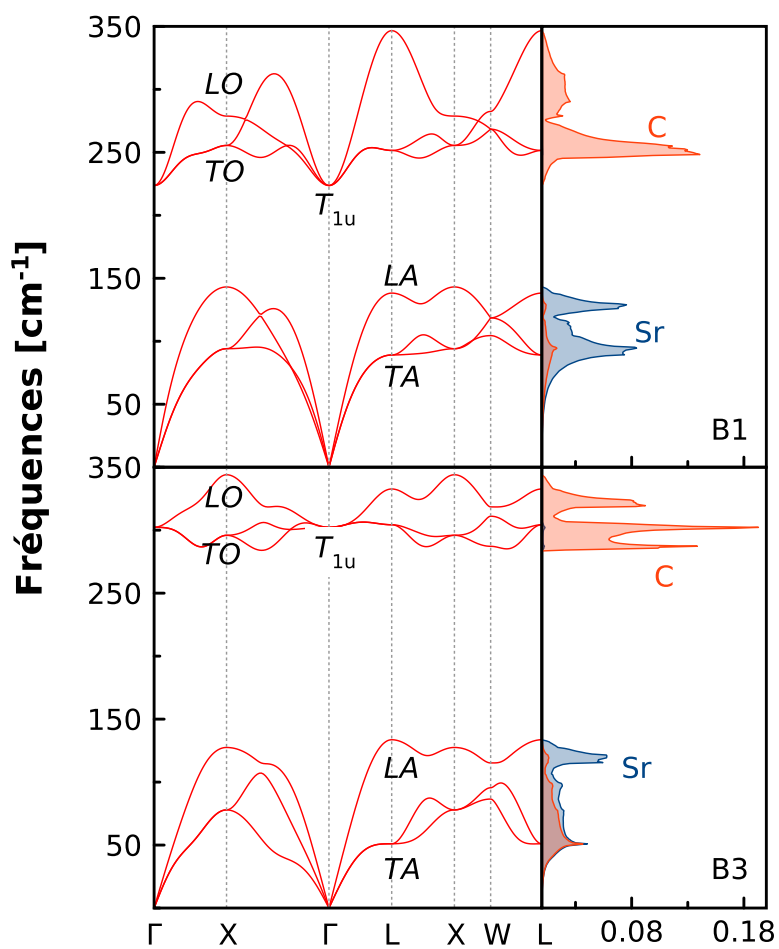


FIGURE 4.14 – les courbes de dispersion des phonons avec les projections de la densité d'état pour le composés SrC dans les phases B1 et B3.

la zone de Brillouin pour les modes acoustiques et optiques donne :

$$\Gamma = \Gamma_{1u}(acoustic) + \Gamma_{1u}(optic) \quad (4.12)$$

pour les modes optiques, le mode Γ_{1u} est infrarouge en $(146.21, 168.38)cm^{-1}$ pour le composé RbC dans la structure NaCl (B1) et la structure Zinc Blende (B3), respectivement. Pour le composé SrC le mode Γ_{1u} est infrarouge en $(223.74, 302.28)cm^{-1}$ dans les deux phase NaCl (B1) et Zinc Blende (B3) respectivement.

TABLE 4.4 – les fréquences longitudinales et transversales des branches optiques et acoustiques aux axes Γ , X et L (en cm^{-1}).

	Γ_{1u}	$X_{TA/LA}$	$L_{TA/LA}$	$X_{TO/LO}$	$L_{TO/LO}$
RbC					
B1	146.21	42.74/63.83	49.07/84.42	148.76/187.11	152.22/221.56
B3	168.38	57.94/77.93	44.93/80.88	170.27/212.86	170.96/204.48
SrC					
B1	223.74	94.08/143.12	89.10/138.24	255.47/278.78	251.50/346.61
B3	302.28	77.94/127.50	51.02/133.62	295.94/344.02	304.32/332.72

4.7 Les propriétés thermodynamiques

les propriétés thermodynamiques jouent un rôle très important dans la compréhension de la réponse thermique due aux vibrations des atomes du solide qui est étudiée la variation des grandeurs physiques en fonction de la température. Nous avons étudié la variation de l'énergie interne, l'énergie libre de vibration, la capacité thermique et l'entropie dans la structure NaCl et la structure Zinc Blend en se basant sur l'approximation quasi-harmonique (QHA)[117].

L'approximation harmonique se développe sur le modèle des phonons harmoniques de dynamique du réseau. Le modèle des phonons harmoniques indique que toutes les forces interatomiques sont purement harmoniques, mais un tel modèle est insuffisant pour expliquer la dilatation thermique, car la distance d'équilibre entre les atomes dans un tel modèle est indépendante de la température c'est-à-dire l'influence de la température sur la géométrie du système est négligeable. Pour résoudre ce problème, il est nécessaire d'utiliser l'approximation quasi-harmonique, Cette dernière garde la simplicité du comportement harmonique, et tient compte des effets anharmoniques, à travers les effets externes, telle que la pression.

Pour l'étude des propriétés thermodynamiques on a fixé à 1000K comme limite de la température afin d'éviter les effets anharmoniques.

4.7.1 Variation des paramètres thermodynamiques en fonction de la température

4.7.1.a. L'énergie interne

L'énergie interne est une fonction d'état due à la vibration des atomes autour de leur position d'équilibre. Elle est correspondant aux énergie cinétique que l'on peut assimiler à l'agitation thermique des particules et à toutes les énergies potentielles d'interaction comme les énergies de liaison chimique et aux énergies d'interaction entre les nucléons.

Dans l'approximation quasi-harmonique l'énergie interne est donnée par [118, 119] :

$$\Delta E = \frac{\hbar}{2} r \int_0^{\infty} \omega \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2K_B T}\right) g(\omega) d\omega \quad (4.13)$$

Où r est le nombre de degrés de liberté dans la cellule unitaire, K_B est la constante de Boltzmann, ω est la fréquence des phonons, $g(\omega)$ est la densité d'états des phonons.

4.7.1.b. L'énergie libre

En thermodynamique l'énergie libre F ou l'énergie de Helmholtz est une fonction d'état extensive dont la variation qui permet d'obtenir le travail dans une transformation réversible à température constante.

Dans l'approximation quasi-harmonique l'énergie libre de vibration est donnée par [118, 119] :

$$\Delta F = rK_B \int_0^{\omega_{max}} \ln \left(2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2K_B T} \right) g(\omega) d\omega \quad (4.14)$$

Les variations de l'énergie interne et l'énergie libre en fonction de la température pour les deux composés RbC et SrC dans la structure NaCl sont illustrées sur les figures 4.15, 4.16 tel que les deux composés présentent une tendance similaire dans la structure Zinc Blende.

Nos résultats suggèrent que l'énergie interne augmente linéairement avec l'augmentation de la température alors que l'énergie libre diminue. On constate que à $t = 0K$, les valeurs des énergie libre et interne ne s'annule pas. Ceci est due aux mouvement des atomes à température nulle (zero-motion). Elle prennent les valeurs : $\Delta F^0 = \Delta E^0 = (4.06 \text{ et } 4.19)Kj/mol$ pour RbC dans la structure NaCl et la structure Zinc Blende, respectivement, et $\Delta F^0 = \Delta E^0 = (6.66 \text{ et } 6.95)Kj/mol$ pour le SrC dans les phase NaCl et Zinc Blende respectivement.

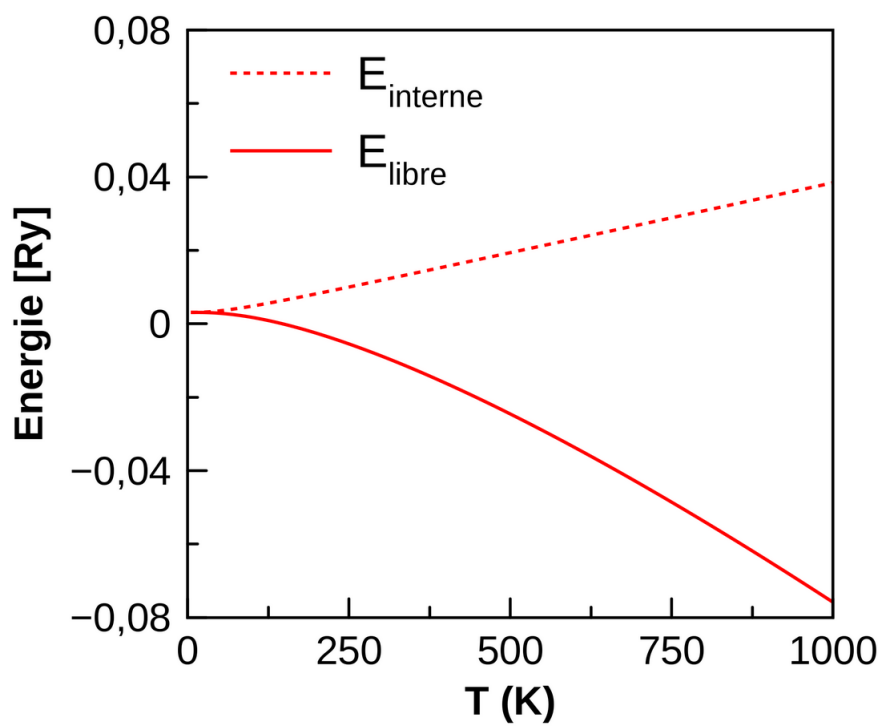


FIGURE 4.15 – Les variations de l'énergie interne et l'énergie libre en fonction de la température pour le composé RbC.

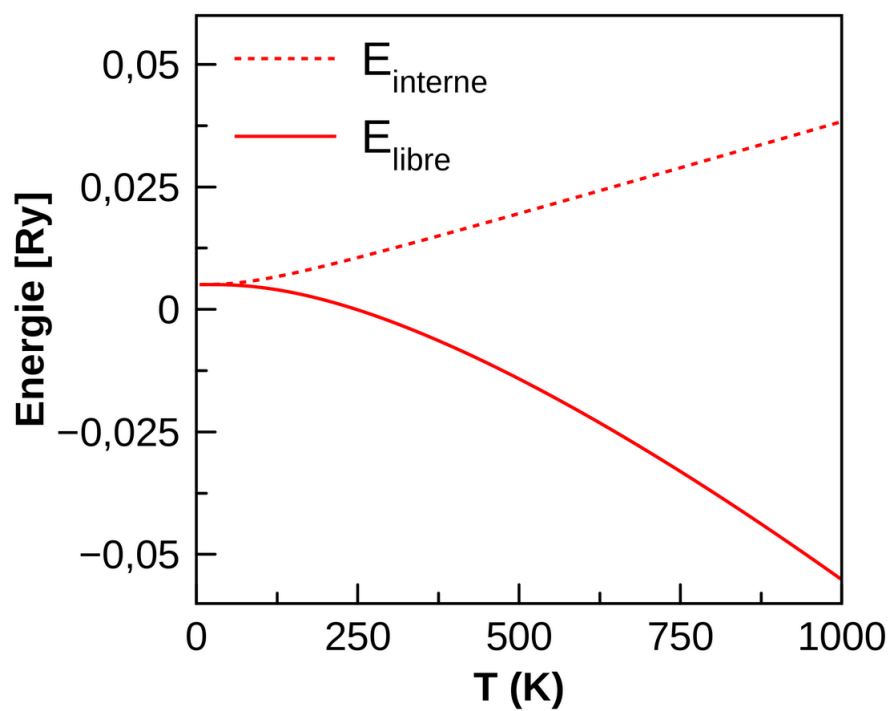


FIGURE 4.16 – Les variations de l'énergie interne et l'énergie libre en fonction de la température pour le composé SrC

4.7.1.c. La capacité thermique

la capacité thermique, représente l'énergie thermique qu'il faut apporter à un corps pour augmenter sa température exprimée en Joul/K.mol

Dans l'approximation quasi-harmonique la capacité thermique est donnée par [118, 119] :

$$C_V = rK_B \int_0^\infty \left(\frac{\hbar\omega}{K_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right) - 1 \right]^2} g(\omega) d\omega \quad (4.15)$$

Les variations de la capacité thermique C_v en fonction de la température pour les composés RbC et SrC sont illustrées sur les figures 4.17,4.18.

Pour des températures inférieures à 200K, la chaleur spécifique C_v augmente rapidement avec la température, et au de là de cette valeur elle augmente lentement avec la température et converge vers une valeur limite. Cette valeur, connue sous le nom de la limite de DeLong-Petit, est égale à 50 J/K.mol pour les deux composés, ce qui correspond à $3R \times n = 6R$ où ($n = 2$) est le nombre d'atome par cellule unitaire, et $R = 8314\text{J/Kmol}$ est la constante des gaz parfait.

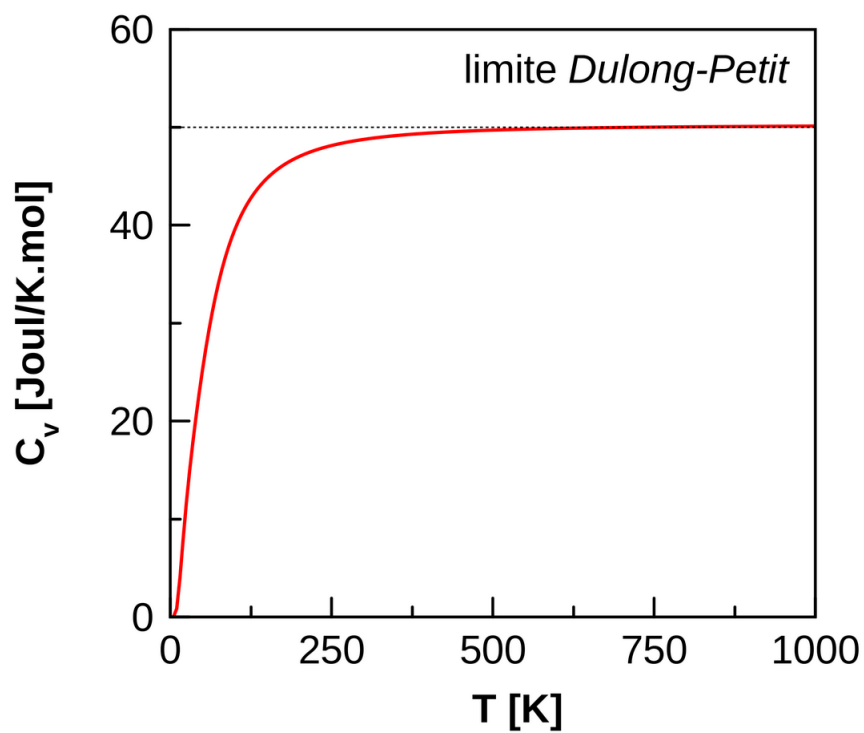


FIGURE 4.17 – La variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température pour le composé RbC.

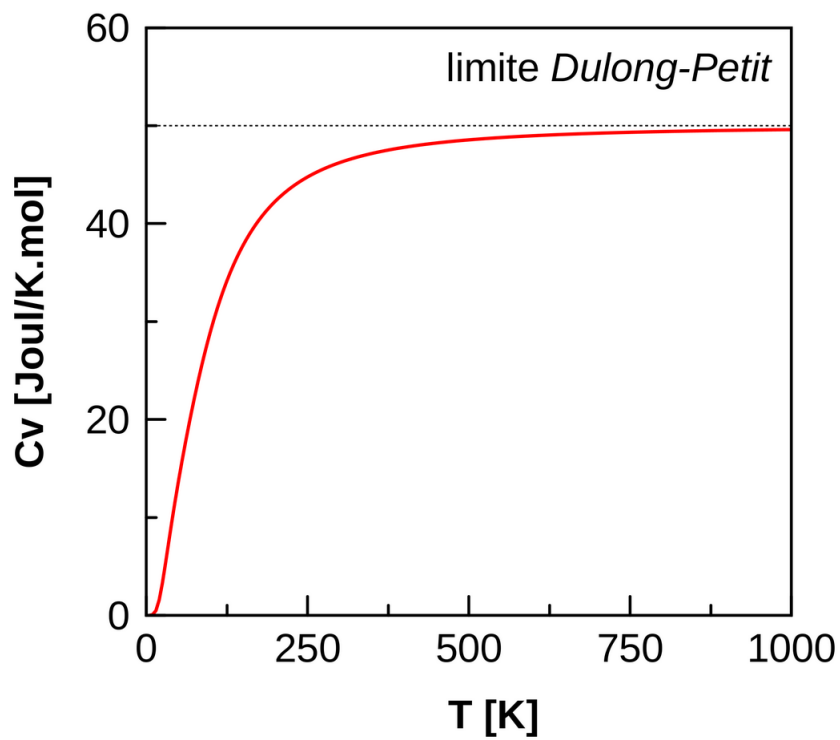


FIGURE 4.18 – La variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température pour le composés SrC

4.7.1.d. L'entropie

En thermodynamique, l'entropie est une fonction d'état extensive notée S , exprimée en Joule/K.mol

l'entropie mesure le degré de désordre d'un système : plus l'entropie est élevée, moins ses éléments sont ordonnés liés entre eux capables de produire des effets mécaniques.

Dans l'approximation quasi harmonique l'entropie est donnée par [118, 119] :

$$\Delta S = rK_B \int_0^\infty \left\{ \left(\frac{\hbar\omega}{2K_B T} \right) \left[\coth \frac{\hbar\omega}{2K_B T} - 1 \right] - \ln \left[1 - \exp \frac{\hbar\omega}{2K_B T} \right] \right\} g(\omega) d\omega \quad (4.16)$$

Les variations de l'entropie S en fonction de la température pour les deux composés RbC et SrC sont illustrées respectivement sur les figures 4.19, 4.20. On peut constater sur les figures que l'entropie S augmente rapidement avec la température, elle prend une valeur finie à basse température lorsque la grandeur de la masse des constituants s'approche et change graduellement avec la température.

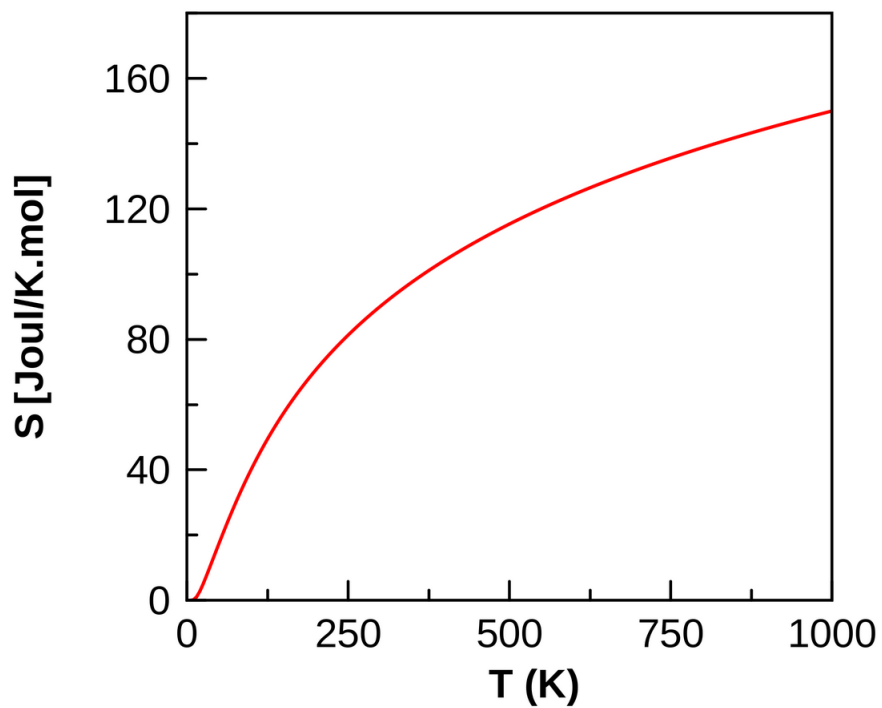


FIGURE 4.19 – La variations de l'entropie S en fonction de la température pour le composés RbC.

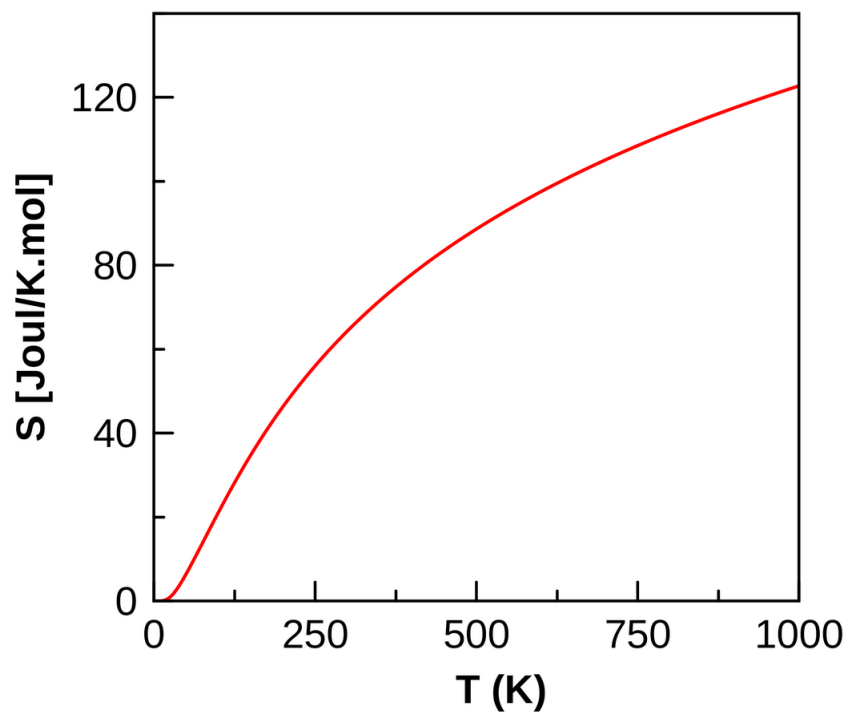


FIGURE 4.20 – Les variations de l'entropie S en fonction de la température pour le composés SrC.

Conclusion

Dans notre travail nous avons étudié les propriétés des composés à base des métaux alcalin et alcalino-terreux RbC et SrC. Les calculs des propriétés structurales, électroniques, élastiques vibrationnelles et thermodynamiques des composés SrC et RbC sont effectués en utilisant la méthode du pseudo-potentiels dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée (DFPT), qui est utilisée pour déterminer les propriétés dynamiques et vibrationnelles des composés.

L'étude a porté en premier lieu sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des deux composés. Nous avons fait une étude systématique de la stabilité des composés RbC et SrC dans les structures suivantes : NaCl, CsCl, Zinc Blende, NiAs et wurtzite. Nous avons aussi pris en considération les trois phases nom magnétique, ferromagnétiques et antiferromagnétiques pour chaque structure. Moyennant le calcul de l'énergie totale, on a trouvé la phase la plus stable pour les deux composés. Les résultats montrent que le SrC est ferromagnétique dans la structure NaCl tandis que le RbC est antiferromagnétique.

Nos calculs de la structure électronique des composés RbC et SrC indiquent la présence d'un gap direct au point Γ . Le composé RbC est un semiconducteur à gap direct, tandis que le SrC est un demi-métal ferromagnétique. Les résultats indiquent que le moment magnétique prend des valeurs entières

correspondant à $2\mu_\beta$ et $3\mu_\beta$ pour le SrC et le RbC, respectivement. cette valeurs est due à la polarisation des états p du carbone au niveau de Fermi dérivant de l'hybridation sp présente dans ces composés.

Pour une bonne description du comportement mécanique des composés RbC et SrC, nous avons calculé les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} . Les critères de la stabilité mécanique sont vérifiés dans la structure B1 (la plus stable) ainsi que dans la structure B3. D'autres grandeurs élastiques ont été calculées telles que le module de Young E , le module de Cisaillement G et le coefficient de Poisson ν , Le facteur Zener Anizotropie A . Les résultats contribuent à la compréhension de la rigidité de ces deux composés.

Pour la partie des phonons, les spectres présentent des fréquences positives sans valeurs imaginaires, ce qui confirment la stabilité dynamiques.

Les grandeurs thermodynamiques ont été déterminées en utilisant l'approximation quasi-harmonique (QHA). Afin d'explorer le comportement thermodynamique des composés RbC et SrC, nous avons étudié la variation de l'énergie interne, l'énergie libre de vibration, la capacité thermique à volume constante, l'entropie, en fonction de la température. En effet à basse température, la capacité thermique croit linéairement en fonction des valeurs croissantes de la température, tandis qu'à haute température elle converge vers la limite de Dulong-Petit. l'énergie interne augmente linéairement avec l'augmentation de la température alors que l'énergie libre diminue. De plus, l'entropie croit en fonction des valeurs croissantes de la température, et devient positive. Ces résultats confirment de plus en plus la stabilité thermodynamique de ces composés.

Bibliographie

- [1] H. Ohno, Science 281, 951 (1998)
- [2] H. Ohno, Science 281, R29 (1998)
- [3] R.A. de Groot, F. M. Mueller, p. G. V.Engen, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50, 2024 (1983).
- [4] M. Shirai, T. Ogawa, I. Kitagawa, and N. Suzuki, J. Magan. Magan. Mater. 177-181, 1383 (1998).
- [5] M. I. Katsnelson, V. Yu. Irkhin, L. Chioncel, A. I. Lichtenstein, R. A. de Groot, Rev. Mod. Phys. 80, 315-378 (2008).
- [6] Bang-Gui Liu Phys. Rev. B 67, 172411 (2003).
- [7] G. Y. Gao, K. L. Yao, E. Sasioglu, L.M. Sandratskii, Z.L. Liu, J.L. Jiang, Phys. Rev. B 75, 174442 (2007)
- [8] A. Lakdja, computational materials science 89 (2013) 278-291
- [9] A. Lakdja, computational materials science 89 (2014) 1-5
- [10] Dietl, T. Semiconductor Spintronics. Lect. Notes Phys. 712, 1-46, (2007).
- [11] O. Benzencenet, Propriétés et couplage d'échange dans le système modèle : $\text{Co}/\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (0001). Thèse doctorat. Université Paris-VI (2008).
- [12] I. Žutić, J. Fabian and S. Das Sarma, Rev. Mod. Phys, 76, 323 (2004)
- [13] J. Bernos, Élaboration de jonctions tunnel magnétiques et de jonction métal/oxyde/semiconducteur pour l'étude du transport et de la

- précession du spin d'électrons chauds. Thèse doctorat. Université de Henri Poincaré-Huncy1 (2010).
- [14] S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Min Lee, F. Matsukura, Y. Ohno, T. Hanyu and H. Ohno, IEEE Transact. Electr. Devic, 54, 5, 991-1002 (2007)
- [15] T. Fix, Couches minces de Sr_2FeMoO_6 élaborées par ablation laser pour des jonctions tunnel magnétiques. Thèse doctorat. Université Louis Pasteur Strasbourg I (2006).
- [16] M. Besse, Étude d'un demi-métal : Sr_2FeMoO_6 Caractérisation du matériau massif et croissance de couches minces. Thèse doctorat. l'Unité Mixte de Recherche CNRS/ Thales (2003).
- [17] M. Julliere. "Tunneling between ferromagnetic films", Phys. Lett. A, 54 3 (1975), 225-226.
- [18] Galazka, R. "Semimagnetic semiconductors". Edinburgh : in Proceedings 14th International Conference on Physics of Semiconductors, ed. by B. Wilson (IoP, Bristol, 1978), P. 133, (1978).
- [19] G. Bauer, W. Pascher, W. Zawadzki. 703, Semicond.Sci.Technol.7, (1992).
- [20] F. Matsukura, H. Ohno, T. Dietl. Handbook of Magnetic Materials 14, 1-87. (2002)
- [21] W. Prellier, A. Fouchet, B. Mercey. J.Phys. Condens. Matter 15, R1583, (2003).
- [22] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye. 363, Appl. Phys. Lett. 69, (1996).
- [23] T. Dietl, A. Haury, Y. Merle d'Aubigne, Phys. Rev. B 55, 3347(R), (1997).
- [24] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, Y. Sugawara. Phys.Rev. B 57, R2037, (1998).

-
- [25] T. Jungwirth, W. Atkinson, B. Lee, A. MacDonald. *Phys. Rev. B* 59, 9818, (1999).
- [26] T. Story, R.R. Galazka, R.B. Frankel, P.A. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* 56, (1986).
- [27] P.A.M. Dirac, *Proc. Roy. Soc (London)* 123, 714 (1929).
- [28] Emmanuel Faver-Nicolin, thèse de doctorat, Université Grenoble I - Joseph Fourier (2003)
- [29] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. V. Engen, and K. H. J. Buschow *J. Appl. Phys.* 55, 2151 (1984)
- [30] K. Schwarz, *J. Phys. F : Met. Phys* 16 L211 (1986)
- [31] K. A. Shaw, E. Lochner, D. M. Lind, R. C. Dibari, P. Stoyanov, B. Singer, *J. Appl. Phys* 79, 5841 (1996)
- [32] W. E. Pickett and D. J. Singh. *Phys. Rev. B* 53, 1146 (1996)
- [33] I. I. Mazin *Appl. Phys. Lett* 77, 3000 (2000)
- [34] S. F. Cheng, B. Nadgomy, K. Bussmann, E. E. Carpenter, B. N. Das, G. Trotter, M. P. Raphael et Harris, *Ieee transactions*, 37(4), 2176 (2001)
- [35] Min Sik Park, S. K. Kwon, and B. I. Min *Phys. Rev. B* 64, 100403(R) (2001)
- [36] J. H. Park, S. K. Kwon, and B. I. Min *Phys. Rev. B* 65, 174401 (2002)
- [37] Iosif Galanakis and Phivos Mavropoulos. *Phys. Rev. B* 67, 104417 (2003)
- [38] X-H. Xie, Y-Q Xu, and B-G Liu, *Phys. Rev. Lett* 91, 037204 (2003)
- [39] H. Shoren, F. Ikemoto, K. Yoshida, N. Tanaka, and K. Motizuki, *Physica E* 10, 242 (2001)
- [40] Abdelaziz lakdja, *comput. Mater. Sci.* 89 (2014)
- [41] Masaaki Geshi, Koichi Kusakabe, Hitose Nagara, and Naoshi Suzuki *Phys. Rev. B* 76, 054433 (2007)

- [42] G.Y. Gao, K.L. Yao, M.H. Song, Z.L. Liu 323 (2011)
- [43] Benabboun R, Mesri D, Tadjer A, Lakdja A and Benhelal O (2015),
Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. Vol. 28(9), pp.
2881-2890.
- [44] Rozale H, Khetir M, Amar A, Lakdja A, Sayede A and Benhelal O (2014),
Superlattices and Microstructures. Vol. 74, pp. 146-155.
- [45] Lakdja A, Rozale H, Chahed A and Benhelal O (2013), Journal of Alloys
and Compounds. Vol. 564, pp. 8-12.
- [46] Henri Alloul, Physique des électrons dans les solides, Tome I : structure
de bandes, supraconductivité et magnétisme, Les éditions de l'école
polytechnique (2007).
- [47] L.H.Thomas, Proc.Cambridge Philos.Soc.23,542 (1927).
- [48] M. Born and J.R. Oppenheimer, Ann. Phys.84, 457, (1927).
- [49] Richard M. Martin, Electronic Structure Basic Theory and Practical
Methods, Cambridge University Press, (2004).
- [50] D.R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. 24, 89, 11, 426 (1928).
- [51] D.R. Hartree, The calculation of atomic structures, Wiley, New York,
(1957).
- [52] C.C. Tannoudji, B. Diu, F. Laloe, Mécanique quantique II, Hermann
(1986)
- [53] D.R. Hartree and W. Hartree, Proc. Roy. Soc. (London) A154, 588, (1936).
- [54] C.Ngo et H.Ngo, Introduction à la physique quantique, Dunod, (2005).
- [55] J.C. Slater, Phys. Rev, 34, 1293 (1929), 38, 38, (1931).
- [56] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).

-
- [57] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964)
- [58] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965)
- [59] W. Kohn, *Rev.Mod. Phys.* 71, 1253 (1999)
- [60] D. Singh, *Planes waves, pseudopotentiels and the LAPW methode* (1994)
- [61] X. Blace, *DFT-Les fondements*, Ecole SEMAT, (2000)
- [62] F. Bohr, *Calcul théorique de spectres d'absorption X avec l'approche de la fonctionnelle de la densité(DFT)*, Thèse, Nancy, (1993)
- [63] N. Hadjisavvas and A. Theophilou. Rigorous formulation of the Kohn and Sham theory. *Phys.Rev. A*, 30 :2186, (1984)
- [64] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951).
- [65] R.M. Dreizler and J. da Provincia, *Density Functional Methods in Physics* (Plenum, New York) (1985).
- [66] A. Zunger and A.J. Freeman, *Phys. Rev. B*, 16,2901 (1977).
- [67] A. Zunger and A.J. Freeman, *Phys. Rev. B*, 16,5049 (1977).
- [68] A. Zunger and A.J. Freeman, *Phys. Rev. B*, 16,906 (1977).
- [69] A. Zunger and A.J. Freeman, *Phys. Rev. B*, 16,4716 (1977).
- [70] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, and A.R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*. Pergamon, New York, (1978).
- [71] K. Capelle, *Braz. J. Phys.* n4A,36,1318(2006).
- [72] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pedreson, D.J. Singh and C. Fiolhais, *Phys.Rev. B*43, 6671 (1992).
- [73] J.P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996)
- [74] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 88000 (1986).

- [75] J.P. Perdew in 'Electronic Structure Solids', Academic Verlag, Berlin, 11(1991).
- [76] S. Baroni, P. Pavone, P. Gianozzi, S. de Gironcoli and E. Molinari, in light scattering in Semiconductor Structure and Super lattices, ed. D. J. Lockwood and J. F. Young, Nato Advanced Study Institutes Ser. B, Plenum Press, New York (1990).
- [77] P. Giannozzi, S. Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni, *Phy. Rev. B* 43 (1991) 7231.
- [78] Arup. Banerjee and Manoj. K. Harbola, *Paramana Journal of Physics*, Vol. 49. No. 5. November (1997) 455.
- [79] Pablo Fernandez, Andrea Dal Corso, and Alfonso Baldereschi ; arXiv : cond-mat / 9805281 v1[cond-mat.mtrl-sci], 22 May (1998).
- [80] Philippe Ghosez, Thèse de Doctorat, Université Catholique de Louvain, Juin (1997).
- [81] Philippe Ghosez et Jean-Yves Raty, Université de liege, Année Académique 2007-2008, Physique des Matériaux, Notes provisoires.
- [82] Jasprit Singh, *Electronics and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures*, Cambridge.
- [83] Brent Fultz, *Vibrational Thermodynamics of Materials*, California Institute of Technology, W. M. Keck Laboratory, Pasadena CA 91125 USA , June 2 (2009).
- [84] R. Heid, K.-P. Bohnen / *Physics Reports* 387 (2003) 151.
- [85] Andrea Dal Corso ; *Introduction to density functional perturbation theory for lattice dynamics* ; SISSA and Democritos ; Trieste (Italy)
- [86] F. Bloch, *Z. Phys.* 59, 208 (1929).

- [87] J. C. Phillips and L. Kleinman *Phys. Rev.* 116, 287 (1959).
- [88] Volker Heine, *Solid State. Phys.* 24. New York, Academic Press (1970).
- [89] M. T. Yin and L. Marvin . Cohen, *Phys. Rev. B* 24, 6121 (1981).
- [90] M. L. Cohen and J. R. Chelikowsky *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors. Livre. (Springer Series in Solid-State Sciences 75) (1988).*
- [91] C. Jay Smallwood, Ross E. Larsen, William J. Glover and Benjamin J. Schwartz *J. Chem. Phys.* 125, 074102 (2006).
- [92] D. R. Hamman, M. Schülter and C. Chiang : norm-conserving pseudopotentials, *Phys. Rev.* 43(20), 685 (1979).
- [93] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41, 7892 (1990).
- [94] S. Geodecker, M. Teter and J. Hutter, *Phys. Rev. B* 54, 1703 (1996).
- [95] P. E. Blochl, *Phys. Rev. B* 50 (24), 17953 (1994).
- [96] G. B. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schulter, *Phys. Rev. B* 26, 4199 (1982).
- [97] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, 47, 10142-10153 (1993).
- [98] P. Hohenberg, and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864; W. Kohn, and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [99] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov,

- P. Umari, R. M. Wentzcovitch, *J. Phys. : Condens. Matter* 21, 395502 (2009),
<http://arxiv.org/abs/0906.2569>
- [100] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [101] S. Baroni, P. Giannozzi, and A. Testa, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 1861.
- [102] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001)515.
- [103] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, 244(1994).
- [104] Wenxu Zhang, Zhida Song, Bin Peng and Wanli Zhang, *J. Appl. Phys.* 112 (2002) 043905.
- [105] Otto T. Bruhns, *Advanced Mechanics of Solids*. Université de Bochum (2003)
- [106] Andrea F. Young, Javier A. Montoya, Chrystele Sanloup, Michele Lazzeri, Eugene Gregoryanz and Sandro Scandolo, *Phys. Rev. B* 73, 153102 (2006).
- [107] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* 9, 49 (1929)
- [108] W. Voigt. *Lehrbuch der kristallphysik*, édité par Taubner Leipzig (1928).
- [109] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London*, 65,350 (1952).
- [110] R. Ferro, *Acta Cryst.* 9,817(1956).
- [111] S.M. Saini, N. Singh, T. Nautiyal, S. Auluk, *J. Phys : Condens. Matter* 19 (2007)176203.
- [112] M.B. Stearns, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, in : H.P.J. Wijn(Ed.), *Landolt-Bornstein, New Series Group 3*, vol.19, Part A, Springer, Berlin, 1986.
- [113] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, vol. 2, Oxford University Press, Oxford, 1985.

-
- [114] K. Parlinski, Collection SFN. 12, 161-166 (2011).
- [115] E. Arras, Étude théorique de la structure et de la stabilité des alliages GeMn dans le cadre de la spintronique. Thèse doctorat. Université de Grenoble I-Joseph Fourier (2010).
- [116] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 5188 (1976).
- [117] C. Y. Ho, Thermal expansion of solids. Livre. I-4 (1998).
- [118] E. Tuncel , K. Colakoglu , E. Deligoz and Y. O. Ciftci, J. Phys. Chemis. Solids. 70, 371-378 (2009).
- [119] Haizhou Wang, Yongzhong Zhan and Mingjun Pang, Computat. Mater. Science. 50, 17-23 (2012).

Résumé :

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, mécaniques, thermodynamiques et dynamiques des composés RbC et SrC par la méthode du pseudopotentiel. Les résultats montrent que le SrC est un demi-métal ferromagnétique dans la phase B1 alors que le RbC est un semi-conducteur antiferromagnétique. Les constantes élastiques calculées satisfont aux conditions de la stabilité mécanique. Les résultats sur la dynamique de réseau dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée confirment la stabilité dynamique dans les deux phases B1 et B3. Les propriétés thermodynamiques présentent une tendance similaire dans les deux structures B1 et B3 et suivent le modèle de Debye.

Abstract :

The objective of this work is to study the structural, electronic, magnetic, mechanical, thermodynamic and dynamical properties of RbC and SrC compounds by means of the pseudopotential method. The results show that the SrC is a half-metallic ferromagnet in his B1 phase, whereas RbC is a semiconductor and takes the anti-ferromagnetic state. The calculated elastic constants satisfy the mechanical stability conditions. The results on lattice dynamics in the framework of the density functional perturbation theory proof the dynamical stability in both B1 and B3 phases. The thermodynamic properties of both compound exhibit the same trend and follow the Debye model.

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص البنوية و الإلكترونية و المغناطيسية و الميكانيكية و الحرارية و الديناميكية للمركبات SrC ، RbC بطريقة (PP)، وأظهرت النتائج أن SrC هو فيرومغناطيس نصف معدني في حين ان RbC هو شبه ناقل . الثوابت المرنة المحسوبة تستوفي ظروفها لاستقرار الميكانيكية . النتائج على ديناميكية في إطار تثبت الاستقرار الديناميكي في كل من المركبين . الخصائص الحرارية لكل من المركبين تحمل نفس الاتجاه و اتبعت نموذج ديبي.