

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT MATERIAUX
ET DEVELOPPEMENT DURABLE
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

BERREZZOUG Djamilia Besma

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Physique

Spécialité : Concepts théoriques et techniques de modélisation en sciences des matériaux

Intitulée

Étude du dopage magnétique dans les semi-conducteurs III-V par premier principe

*Soutenue le 07/07/2022
Devant le jury composé de :*

Président :

BASSOU Ghaouti

Professeur, Université Djillali Liabès SBA

Examineurs :

MANSSOUR Omar

Professeur, Université de Djelfa

YOUCEF MAHMOUD Mahmoud

Professeur, Université Djillali Liabès SBA

Directeur de thèse :

LAKDJA Abdelaziz

Professeur, Université Djillali Liabès SBA

Année universitaire 2021-2022

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire Microscopie Microanalyse de la matière spectroscopie moléculaire, Département de Matériaux et Développement Durable Faculté des Sciences Exactes, Université Djilali Liabes Sidi Bel-Abbes.

Tout d'abord, je tiens à remercier tout le personnel de ces laboratoires.

Je suis tout particulièrement reconnaissant à Monsieur **LakdjaAbedelaziz**, directeur de thèse, pour son accueil et son bon soin et sa confiance, ses conseils et sa compréhension, et pour tout le soutien qu'il nous a apporté et qu'il continue d'offrir.

Je tiens à remercier vivement Monsieur le Professeur **BASSOU GHAOUTI** de l'**Université Djillali Liabès** pour accepter présider le jury de soutenance.

J'adresse mes chaleureux remerciements aux membres du jury, **le professeur MANSSOUR Omar, de l'université de Djelfa** et **professeur MAHMOUD YUCEF Mahmoud, Université Djillali Liabès SBA**, qu'ils trouvent ici toute ma gratitude pour avoir accepté d'être des examinateurs de ma thèse.

Je remercie également tous mes collègues, grâce auxquels ce travail a pu être effectué dans une ambiance agréable et sereine. Je leur transmets ici l'expression de ma sympathie.

Berrezzoug Djamila Besma

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	01
Références.....	07
 CHAPITRE I : La théorie de la fonctionnelle de la densité 	
I.1 Physique classique et physique numérique:	08
I.2 Les calculs <i>ab- initio</i> en physique de solide	10
I.3 L'approximation de Born-Oppenheimer	11
I.4 L'approximation de Hartree	12
I.5 Approximation de Hartree-Fock	15
I.5.1 Le principe d'exclusion de Pauli et l'échange.....	15
I.5.2 Problème de la corrélation, trou de Coulomb	17
I.6 La théorie de la fonctionnelle de la densité	19
I.6.1 Théorème de Hohenberg et Kohn	20
I.6.2 Équations de Kohn et Sham.....	22
I.7 Fonctionnelle d'échange-corrélation	24
I.7.1 L'approche locale de la densité	24
I.7.1.1 L'introduction du spin dans l'approche locale de la	25
densité	25
I.7.1.2 Implications de la LSDA.....	25
I.7.1.3 Schémas de paramétrisation de la LSDA.....	26
I.7.2 Approximation du Gradient généralisé (GGA).....	26
Références	29
CHAPITRE II Méthode FP-LAPW et PWSCF	31
II.01.Méthode des ondes planes augmentées linéarisées	31
II.1.1 La base [L] APW.....	31
II.1.2 La base LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO).....	38
II.1.3 La méthode APW+lo	39
II.1.4 La base mixte LAPW/APW+lo	40
II.1.5 La méthode FP-LAPW.....	42
II.2 Le code Wien2k.....	43
	46

II.3 La Méthode des ondes planes et du pseudo potentiel	47
II.3.1 Détermination des pseudo-potentiels	48
II.3.2.PWscf	51
II.4.1.Code de calcul : (Quantum ESPRESSO).....	51
II.4.2.Simulations de base.....	53
Référence	
	54
CHAPITRE III : Résultats et discussion	
	54
III.1 les composés binaires AlP,RbC et SrC	54
III.1.2 Méthodes de calcul	55
III.1.2 Les propriétés structurales	60
III.1.3 Propriétés électroniques et magnétiques	70
III.1.4 Propriétés élastiques	73
III.2 Les alliages $Al_{1-x}Rb_xP$ et $Al_{1-x}Sr_xP$	73
III.2.1. Méthodes de calcul	73
III.2.2. Les propriétés structurales	78
III.2.3. Propriétés électroniques et magnétiques	86
III.3 L'alliage $Rb_{1-x}Sr_xC$	86
III.3.1. Méthodes de calcul	86
III.3.2. Les propriétés structurales	88
III.3.3. Propriétés électroniques et magnétiques	95
Conclusion générale	97
Références	

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

Dès les débuts de la microélectronique avec l'invention du transistor en 1948, les conditions de stockage des données et traitement de l'information sont dissociées. Cette séparation s'est exigée ordinairement pour des raisons technologiques. Les composants utilisant des transistors à base de matériaux semi-conducteurs, dans lesquels l'information est transportée par des courants de charges dans des canaux de conduction, assurent la fonction de calcul et de traitement de l'information. Alors que, la fonction de stockage des données est réalisée par des éléments magnétiques. Dans ce cas, l'information est incluse dans l'aimantation des matériaux magnétiques. Dans ces matériaux, les propriétés de conduction des électrons ne sont pas utilisées et les propriétés de spin des porteurs ne sont pas mises à profit dans les unités de calculs et de traitement de l'information.

Le point de départ de la spintronique courant est souvent considéré comme étant la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988 par A. Fert et P. Grunberg [01] était le début d'une nouvelle branche de la physique de l'état solide : l'électronique de spin ou spintronique. L'utilisation d'un nouveau degré de liberté qui est fourni par le spin en plus de la charge de l'électron a permis à de nouveaux dispositifs de voir le jour dans le domaine du transport et du traitement de l'information et de distinguer une diminution de la consommation en énergie et une amélioration des performances.

Les deux résultats principaux de la spintronique étudiés jusqu'à présent sont la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR). L'impact de cette nouvelle branche est déjà important, dans la mesure où toutes les têtes de lecture des disques durs actuels sont à base de TMR. Cet effet est également utilisé dans des Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM). L'étude d'hétéro structures semi-conductrices intégrant des matériaux magnétiques représentent un champ de recherche plus exploratoire qui conduira éventuellement une nouvelle famille de composants électroniques. Associé

Introduction générale

matériaux magnétiques et semi-conducteurs doit permettre d'adopter dans un même dispositif les fonctions mémoires, détection et traitement du signal. Néanmoins, la réalisation de tels dispositifs rencontre de sérieuses difficultés qui sont celui de l'injection de spin polarisé dans un semi-conducteur à partir d'un métal en raison de la différence de conductivité entre les deux matériaux et de la convenance technologique.

L'injection de spin polarisé à partir de semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), dans lesquels une partie de la matrice semi-conductrice est remplacée par des atomes magnétiques pourrait être une solution pour dévier ce problème.

La combinaison des propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs avec les propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique donne naissance à la possibilité de remettre dans un seul dispositif des fonctionnalités optiques, électroniques et magnétiques. C'est une des thématiques en plein progrès dans le domaine de spintronic.

En fonction de la matrice semi-conductrice hôte nous classerons plusieurs types de

DMS:

- le type III-V
- le type IV à base de Si ou de Ge dopés par un atome de Cr, Mn, Ni ou Fe.
- le type IV-VI.
- le type II-VI comme le ZnTMO et le CdTMTe (TM = atome de la famille des métaux de transition).
- Les oxydes semi-conducteurs comme le TiO_2 , SnO_2 et HfO_2 .

Les DMS III-V (surtout dopés au manganèse) font le sujet de nombreux travaux. Le premier composé étudié en couche mince était l' $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. Le groupe de H. Ohno a reporté en 1989 l'existence d'une phase homogène d' $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ferromagnétique [02], puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [03]. Ces deux publications ont poussé de nombreux groupes à étudier les semiconducteurs III-V dopés au Mn et notamment le composé $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ qui fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques

Introduction générale

depuis 1996 [04]. Mais la température de Curie est l'obstacle majeur de ces DMS. En effet, la température observée la plus élevée qui est celle du GaMnAs élaboré par épitaxie par jet moléculaire (MBE) n'est que de l'ordre de 173 K [05].

Dans les DMS III-V composés de manganèse, les ions magnétiques divalents Mn^{2+} sont accepteurs. Le couplage ferromagnétique porté par les porteurs est dominant. Le caractère magnétique et le dopage sont complètement attachés, ce qui cause un inconvénient pour l'étude et la compréhension de ces systèmes.

Ces matériaux sont très présents dans les recherches sur l'électronique de spin car ils ont quelques avantages intrinsèques : grands temps de vie ; des porteurs polarisés permettant leur transport sur plusieurs centaines de nanomètres ; forte efficacité dans la polarisation et l'injection de spins ; localisation des porteurs au sein d'hétéro-structures dans des boîtes quantiques ou des puits quantiques. Ajoutons à cela toutes les possibilités qu'ouvre l'ingénierie de bande sur ces matériaux : ajustement du gap, du paramètre de maille et des contraintes, en fonction des besoins. Malgré cela, ces derniers en raison de leurs grands moments magnétiques présentent un grand champ magnétique externe parasite et donc les dispositifs basés sur eux devraient montrer des pertes d'énergie. Une façon de détourner ce problème est de rechercher des nouveaux matériaux présentant un moment magnétique plus petits ; les composés ferromagnétiques qui ne contiennent pas des atomes de métaux de transition ce sont les meilleurs candidats pour cette recherche, Ceux-ci sont largement connus dans la littérature avec différents noms comme aimants d^0 , p -ferromagnétisme ou des ferromagnétiques à électrons sp [06]. Plusieurs d'entre eux combinent le ferromagnétisme avec la demi-métallicité souhaité pour les applications. Il y a plusieurs façons de créer des ferromagnétiques à sp électrons

Tout d'abord, nous pouvons induire des lacunes ou des trous au niveau du cation dans les oxydes, ce qui crée une petite séparation d'échange des états de spin-up et de spin-down des cations et donc de ferromagnétisme semi-métallique [07-08]. Une deuxième voie vers les états p , les préférables sont ce qu'on appelle

Introduction générale

des solides moléculaires [09] dans ces matériaux les atomes d'oxygène ou d'azote forment des dimères qui sont couplés de manière ferromagnétique ou antiferromagnétique entre eux [06-07]. La troisième façon de créer un demi-métal ferromagnétique à électrons sp est, le dopage des oxydes avec des atomes d'azote [07], les impuretés de N aux sites anioniques (oxygènes) présentent un dédoublement de leurs bandes p et les états à majorité sont complètement occupés alors que les états à minorité sont partiellement occupés, ce qui provoque une semi-métallique.[10-11] Preuves expérimentales de l'événement du magnétisme dans le MgO dopé à l'azote ont été fournies par Liu et ses collaborateurs[12]une alternative aux ferromagnétiques semi-métalliques à sp électrons est la croissance des nanostructures I/II-IV/V dans des structures métastables similaires au cas de pnictides et de halogénures de métaux de transition dans la structure métastable du zinc blende [13] ; Plusieurs études à ce sujet sont apparues à la suite des articles publiés par Geshi et al[14] et Kusakabe et al[15] qui ont montré qu'en utilisant les calculs des premiers principes ;les alliages du CaP, CaAs et CaSb présentent des ferromagnétismes lorsqu'il est cristallisé dans la structure zinc blende. L'atome de Ca possède deux électrons de valence (occupant la 4s dans l'atome libre) tandis que les anions (P,As,Sb) possèdent 5 électrons de valences (par exemple dans l'atome libre d'As la configuration électronique est $4s^2 4p^3$). Au total, il y a 7 électrons de valence par unité de cellule ; Les deux premiers occupent les états de valence s créée par les atomes d'As qui se trouvent profondément. Les états p - des anions s'hybrident fortement avec les états $t_{2g} d$ de Ca à triple dégénérescence, qui transforment en suivant les mêmes opérations de symétrie, et former des hybrides de liaison et d'anti-liaison qui sont séparés par de grands écarts énergétiques. Les hybrides de liaison contiennent principalement de mélange p - alors que les hybrides anti-liaisons sont principalement des Caractère d . Les 5 électrons de valence restants occupent le caractère hybride de liaison qui est principalement de caractère p anionique. Le niveau Fermi croise les bandes de

Introduction générale

sorte que seuls les deux sur trois états p sont occupés. Cela donne au total un moment magnétique est égal exactement $1 \mu\text{B}$.

La preuve de la croissance de ces nanostructures a été fournie par Liu et al qui ont signalé des cas d'auto-assemblage réussi croissance de CaN ultra-mince dans la structure du NaCl sur le Cu(001)[16]. Enfin, nous devons noter que les matériaux contenant du C ou du N sont plus prometteurs pour des applications depuis l'énergie des Hundes pour les atomes légers dans la deuxième ligne du tableau périodique est similaire à l'énergie des beaucoup d'atomes de métaux de transition $3d$. Suite aux références [14] et [15] mentionnées dans le paragraphe précédent, plusieurs études sur ces composés sont réalisées et nous allons donner un bref aperçu. Bien que des études approfondies existent également pour les alliages de métaux alcalins[17-18] et les halogénures terrestres[19-20], l'attention a été orientée vers les composés de métaux alcalino-terreux (IIème colonne) avec les éléments de la Vème colonne et principalement les nitrures.[14-15-17-21-22] Sieberer et al ont étudié tous les IIV dans les structures ZB et WZ ont trouvé que tous les alliages contenant du Ca, Sr et Ba sont semi-métalliques alors. Il est montré dans la Réf. [17] que les composés ferromagnétiques est énergétiquement préférable à la non magnétique et antiferromagnétiques. Volnianska et Boguslawski, ainsi que Geshi et ses collaborateurs ont étudié les nitrures de métaux alcalino-terreux ont montré que le RS est la structure la plus stable avec énergie de formation d'environ -11 eV par unité [23-24] Gao et al ont montré que parmi les alliages RS contenant Ca, Sr ou Ba comme cation et N, P ou As comme anion seuls les nitrures sont des ferromagnétiques semi-métalliques avec un moment magnétique total du spin de $1 \mu\text{B}$ [25] .

Les plus récentes études sur les nitrures concernent la température de Curie dans la structure ZB qui sa vêt être de 430 K en CaN[26] et les interfaces CaN-RS / InN -ZB et SrN-RS / GaP-ZB (111) qui ne conservent que la demi-métallicité lorsque l'interface est constituée d'atomes de Ca-N ou de N-In dans le premier cas et N-Ga dans le deuxième cas[22].

Introduction générale

Le but de ce travail est d'étudier, théoriquement par des méthodes ab initio les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés AlP, SrC, RbC ainsi le AlP dopé par Rb et Sr et l'alliage $Rb_xSr_{1-x}C$. La présentation de ce travail va s'articuler autour de trois chapitres:

- le premier chapitre. présente les méthodes ab initio ayant permis l'étude de la structure électronique et des propriétés magnétiques des composés. La théorie de la fonctionnelle de densité et les différentes approximations utilisées dans cette thèse seront décrites.
- Le deuxième chapitre est consacré à la méthode FP-APW et pseudo-potentiels.
- Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats en deux parties : la première pour les composés binaires (AlP, RbC, et SrC), et la deuxième pour les alliages ternaires $Al_xRb_{1-x}P$, $Al_xSr_{1-x}P$ et $Rb_xSr_{1-x}C$.

Finalement, notre travail sera achevé par une conclusion générale

Références

- [01] Baibich M.N., et al., "Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magneticsuperlattices."Physical review letters, **61.2472** (1988)
- [02] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L.L. Chang, L. Esaki, "Diluted magnetic III-V semiconductors", *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989), 1849-1852.
- [03] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, L.L. Chang, "Magnetotransport Properties of p-type (In,Mn)As Diluted Magnetic III-V semiconductors", *Phys. Rev. Lett.* 68
- [04] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, L.L. Chang, "Magnetotransport Properties of p-type (In,Mn)As Diluted Magnetic III-V semiconductors", *Phys.Rev. Lett.* 68 (1992), 2664- 2667
- [05] T. Jungwirth, K.Y. Wang, J. Masek, K.W. Edmonds, Jurgen Konig, Jairo Sinova, M.Polini, N.A. Goncharuk, A.H. MacDonald, M. Sawicki, R.P. Campion, L.X. Zhao, C.T.Foxon, B.L. Gallagher, "Prospects for high temperature ferromagnetism in (Ga,Mn)As semiconductors", *Phys. Rev. B* 72 (2005), 165204-165216.
- [06] E. R. Ylvisaker, R. R. P. Singh, and W. E. Pickett, *Phys.Rev. B* 81, 180405(R) (2010).
- [07] O. Volnianska and P. Boguslawski, *J. Phys.:Condens. Matter* 22, 073202 (2010).
- [08] L. X. Guan, J. G. Tao, C. H. A. Huan, J. L. Kuo, and L Wang, *J. Appl. Phys.* 108,093911(2010).
- [09] H.Wu, A. Stroppa, S. Sakong, S. Picozzi, M. Scheffler, and P. Kratzer, *Phys. Rev.Lett.* 105, 267203(2010).
- [10] P. Mavropoulos, M. Ležaic, and S. Blügel, *Phys. Rev. B*80, 184403 (2009).
- [11] K. Kenmochi, M. Seike, K. Sato, A. Yanase, and H.Katayama-Yoshida, *Jpn. J.Appl. Phys.* 43, L934 (2004).
- [12] C. M. Liu, H.-Q. Gu, X. Xiang, Y. Zhang, Y. Jiang, M.Chen, and X.-T. Zu Xiao-Tao, *Chin.Phys. B* 20, 047505 (2011).
- [13] Ph. Mavropoulos and I. Galanakis, *J. Phys. Condens. Matter*19, 315221 (2007).

Introduction générale

- [14] M. Geshi, K. Kusakabe, H. Tsukamoto, and N. Suzuki, 2004 Preprint arXiv:cond-mat/0402641 (2004)
- [15] K. Kusakabe, M. Geshi, H. Tsukamoto, and N. Suzuki, J.Phys.:Condens. Matter 16, S5639 (2004).
- [16] X. Liu, B. Lu, T. Iimori, K. Nakatsuji, and F. Komori, Surf. Sci. 602, 1844(2008).
- [17] M. Sieberer, J. Redinger, S. Khmelevskiy, and P. Mohn, Phys. Rev. B 73, 024404(2006)
- [18] G. Y. Gao, K. L. Yao, M. H. Song, and Z. L. Liu, J. Magn.Magn. Mater. 323, 2652 (2011).
- [19] G. Y. Gao, K. L. Yao, Z. L. Liu, J. L. Jiang, L. H. Yu, and Y. L. Shi, J. Phys.:Condens. Matter 19, 315222 (2007).
- [20] U. P. Verma, Mohini, P. S. Bisht, and P. Jensen, Semicond Sci. Technol. 25, 105002(2010).
- [21] K. L. Yao, J. L. Jiang, Z. L. Liu, and G. Y. Gao, Phys.Lett. A 359, 326 (2006).
- [22] G. Y. Gao, K. L. Yao, and N. Li, J. Phys.:Condens. Matter 23, 075501 (2011).
- [23] Y. Li and J. Yu, Phys. Rev. B 78, 165203 (2008).
- [24] M. Geshi, K. Kusakabe, H. Nagara, and N. Suzuki, Phys.Rev. B 76, 054433(2007).
- [25] G. Y. Gao, K. L. Yao, Z. L. Liu, J. Zhang, Y. Min, and S.W. Fan, Phys. Lett. A 372, 1512(2008).
- [26] A. Laref, E. S, a, sio~glu, and I. Galanakis, J. Phys.:Condens.Matter 23, 296001(2011).

Introduction générale

Chapitre 1

La théorie de la fonctionnelle de la densité

I.01-Physique classique et physique numérique

Les mathématiques utilisées par le physicien sont tournées autour de la résolution d'équations différentielles, de l'algèbre linéaire ; du calcul d'intégrales,... Chaque fois que cela est possible on recherche une solution critique, c'est à dire une ou plusieurs termes mathématiques où un ensemble de variables et de constantes expriment la solution du problème recherché. L'intérêt d'une telle démarche est assuré. On peut rapidement déchiffrer les relations entre les divers paramètres, porteurs d'une signification physique. L'analyse du phénomène et de son évolution, en fonction des conditions de l'expérience est abrégée.

Les cours de physique classique sont gourmands d'une telle démarche car elle est très pédagogique: elle permet d'appréhender simplement tous les aspects de la théorie étudiée. Malheureusement cette approche est aussi réductrice puisque il est très nécessaire de simplifier les équations pour voir une solution. Les physiciens introduisent les approximations obligés à la résolution analytique des équations. Ces simplifications doivent être justifiées et réduisent l'évidence de la théorie qui sous-tend le phénomène physique étudié. Le physicien recherche les approximations qui lui permettront à la fois de résoudre ses équations et de garder la plus grande généralité quant aux conclusions qui en résulteront.

La chronique de l'étude numérique de l'interaction à N corps est captivante. Les physiciens qui établissaient cette étude se sont aperçus que le calcul était très délicat aux conditions initiales. Donc ils ont introduisaient le terme *ab-initio* ou précisément des calculs *ab-initio* c'est à dire " à partir du début". Cela s'interprète dans le sens où l'on décrit un système en se basant sur les propriétés fondamentales de l'atome sans aucun paramètre empirique. De façon simple, la seule entrée est le

nombre atomique Z . Si l'on veut décrire les propriétés électroniques d'un atome ou d'un réseau d'atomes composés de N électrons, cela revient à résoudre via l'équation de Schrödinger la fonction d'onde comptant $3N$ variables.

I.2-Les calculs *ab-initio* en physique de solide

Les simulations quantiques admettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques du matériau sans connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés. Il est ainsi possible de calculer *ab-initio* avec des précisions croissantes et pour des systèmes de plus en plus larges des grandeurs aussi diverses que les coefficients élastiques, le spectre d'absorption optique ou aussi la caractéristique courant-tension d'une diode moléculaire. L'absence de paramètres empiriques permet de plus à ces approches d'explorer la matière dans des conditions extrêmes inaccessibles à l'expérience.

Leur particularité prédictive permet finalement les simulations quantiques à donner de nouveaux matériaux, dans l'attente d'une problématique synthèse expérimentale.

La recherche en physique s'exerçait jadis suivant deux modes : théorie et expérimentation. Les dernières ont vu la simulation numérique s'imposer comme une troisième approche. C'est grâce à la simulation, et la montée en puissance des ressources informatiques que la science prédictive a progressé aux dépens de l'empirisme.

Ainsi, les lois de la mécanique quantique et la seule connaissance de l'espèce chimique des atomes considérés permettent de calculer en principe toute observable physique ainsi toute l'information que l'on peut obtenir sur le système est contenue dans la fonction d'onde du système.

Cette dernière peut être normalement obtenue en résolvant

l'équation de Schrödinger:

$$H.\Psi=E .\Psi \quad (\text{I.1})$$

Où E est l'énergie du système, H sont hamiltonien représente les différentes contributions à l'énergie totale du système. Soit un système constitué de N électrons (él) et de M noyaux (noy), l'operateur hamiltonien sera telle que:

$$\hat{H}=\hat{T}_{\text{él}}+\hat{T}_{\text{noy}}+\hat{V}_{\text{noy-él}}+\hat{V}_{\text{él-él}}+\hat{V}_{\text{noy-noy}} \quad (\text{I.2})$$

et Ψ sa fonction d'onde.

En principe, la solution de l'équation de Schrödinger avec le Hamiltonien permettrait de prédire toutes les propriétés du système en question cependant, une telle solution complète est de tout évidence inaccessible. Dans un solide macroscopique, le nombre de noyaux est de l'ordre de 10^{23} , il y a évidemment un nombre correspondant d'électrons. A cause des interactions coulombiennes, ce que est strictement impossible. Il n'existe pas des solutions analytiques à cette équation, il faut donc faire des approximations, motivées par des considérations physiques. Plusieurs approximation ont vu le jour, la dernière d'entre elle est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) basée sur l'approximation de Born-Oppenheimer.

I.3-L'approximation de Born-Oppenheimer: (publiée en 1927)

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est –à-dire que les noyaux seront considérés figés.

Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ($\hat{T}_{\text{noy}}=0$)

et l'énergie coulombienne ($\hat{V}_{\text{noy-noy}}$) due à la répulsion entre noyaux devient une constante. Nous passons ainsi, d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons+M noyaux, à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur, $\hat{V}_{\text{ext}} \approx \hat{V}_{\text{noy-él}}$)

L'hamiltonien ne contient alors que des contributions de types mono-électronique ($\hat{T}_{\text{él}}$ et $\hat{V}_{\text{noy-él}}$) et bi-électronique ($V_{\text{él-él}}$) :

$$\hat{H}^{\text{élec}} = \hat{T}_{\text{él}} + \hat{V}_{\text{noy-él}} + \hat{V}_{\text{él-él}} \quad (\text{I.3})$$

$$\hat{H}^{\text{élec}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{I.4})$$

I.4-L'approximation de Hartree

Partant du constat -presque trivial- qu'un atome avec un cortège électronique pouvant atteindre une centaine d'électrons est un système complexe à étudier, et sachant que l'on ne sait exactement traiter que le cas d'un atome avec un seul électron (l'atome d'hydrogène), il devient presque intuitif de chercher une méthode permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur la base du cas monoélectronique H_1^1 : Une des premières tentatives fut celle de Hartree qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques.

Dans l'approximation de Born Oppenheimer découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, la fonction d'onde électronique s'écrit :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_N(r_N) \quad (\text{I.5})$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_i(\mathbf{r}) + \hat{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = E_i\Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.6})$$

Dans ce qui suit les vecteurs \mathbf{r} et \mathbf{R} expriment les positions spatiales de l'électron et du noyau respectivement.

Dans l'équation(6) le premier terme correspond à l'énergie cinétique et $\hat{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ est le potentiel que subit l'électron, dit effectif. Le choix de ce potentiel est tel que l'équation (6) a une solution. Celle-ci est basée sur le principe variationnelle.

En outre, ce potentiel doit tenir compte de l'interaction électron-noyau :

$$V_N(\mathbf{r}) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|} \quad (\text{I.7})$$

Et de l'action des autres électrons.

Ce dernier effet est plus délicat à prendre en compte et dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative $\rho(\mathbf{r}')$.

En outre, l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $\hat{V}_H(\mathbf{r})$ provenant de l'ensemble des électrons voisins exprime par :

$$\hat{V}_H(\mathbf{r}) = -e \int d^3r' \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (\text{I.8})$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$\hat{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \hat{V}_{\text{H}}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{\text{N}}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.9})$$

Il est important de signaler que le terme (7) est à un seul centre, en \mathbf{r} , alors que (8) est à deux centres, en \mathbf{r} et \mathbf{r}' . Nous en verrons la conséquence dans les approches suivantes.

Les fonctions propres résultant de la solution de l'équation(6) permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \Psi_i(\mathbf{r})\Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.10})$$

La relation « densité-potentiel » est obtenue par l'équation de Poisson :

$$\Delta \hat{V}_{\text{H}}(\mathbf{r}) = -\rho(\mathbf{r})/\varepsilon_0 \quad (\text{I.11})$$

Où $\hat{V}_{\text{H}}(\mathbf{r})$ est le potentiel de Hartree en \mathbf{r} et $\rho(\mathbf{r})$ est la densité électronique. ε_0 est le constant diélectrique du vide. Ceci sous-tend bien le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont interdépendantes. Un grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

I.5-Approximation de Hartree-Fock

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit. Ainsi peut-on présenter la différence entre l'énergie du système multiélectronique réel et celle obtenue dans l'approximation de Hartree comme celle qui représente le restant des interactions électroniques. Une des interactions manquantes est l'échange. C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_a, \dots, \mathbf{r}_b, \dots, \mathbf{r}_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_b, \dots, \mathbf{r}_a, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{I.12})$$

dans laquelle ont été interverties les positions de a et de b. $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_b, \dots, \mathbf{r}_a, \dots, \mathbf{r}_N)$ est la fonction d'onde du système à N corps résultant du produit de fonctions mono-électroniques. Ceci est parce que les électrons sont des Fermions (spin $\frac{1}{2}$) et obéissent à une distribution de Fermi-Dirac.

1.5.1-Le principe d'exclusion de Pauli et l'échange

Le principe d'exclusion de Pauli est la conséquence directe de cette antisymétrie.

La conséquence essentielle en est que le mouvement des paires d'électrons de même spin est corrélé. On peut montrer l'antisymétrie de la fonction d'onde par une séparation spatiale entre les électrons de même spin. Elle est illustrée par un espace (dont la forme reste à définir mais que nous considérons *ad hoc* comme sphérique) entourant l'électron dans la distribution des spins parallèles qualifiée de trou de Fermi. C'est une sphère de densité électronique constante équivalente à la charge d'un électron. De cet espace vide autour de l'électron une charge équivalente à

$+1/2e$ est exclue. Ce trou qui accompagne l'électron dans son déplacement rend donc bien compte de l'échange. Sur le plan du bilan énergétique, ceci conduit à une réduction de l'énergie électrostatique de Coulomb d'une quantité appelée énergie d'échange : E_{ech} . Elle rend compte du fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas se rapprocher indéfiniment. E_{ech} est incluse dans les calculs tels que ceux basés sur l'approximation de Hartree-Fock (HF).

L'approximation de Hartree-Fock constitue la base de presque toutes les méthodes de physique quantique, *ab initio* et semi-empiriques, d'où son succès confirmé dans ce domaine depuis plusieurs décennies [01]. Tout comme dans l'approche de Hartree, la fonction d'onde d'un système à N électrons est décrite par un produit de fonctions mono-électroniques avec en plus la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble. Ceci ne peut être obtenu avec un produit de fonctions comme celui donné dans l'équation (5). Une généralisation permettant d'incorporer l'antisymétrie est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater. Ce déterminant comprend des fonctions d'onde mono-électroniques comme un produit de toutes les fonctions de Hartree dans lesquelles des permutations de \mathbf{r}_i modulées des poids ± 1 sont effectuées de manière à obéir au principe d'exclusion de Pauli (12).

Suivant une procédure variationnelle la meilleure fonction satisfait les équations de Hartree-Fock :

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 \Psi_i(r) + V_N(r) \Psi_i(r) + V_H(r) \Psi_i(r) - \sum_j \left[\int \frac{d^3r'}{|r-r'|} \Psi_j^*(r') \Psi_i(r') \right] \Psi_j(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (\text{I.13})$$

Les équations de Hartree-Fock (13) diffèrent de celles de Hartree par le terme d'échangé (dernier terme avant le signe d'égalité). Avec une forme intégrale d'opérateur, il est non linéaire en Ψ_i : la complexité ajoutée par la prise en compte de l'échange est considérable. Elle rend les calculs de type Hartree-Fock difficiles à mener pour des systèmes dépassant les petits ensembles de molécules.

I.5.2- Problème de la corrélation, trou de Coulomb

Nous venons de décrire l'échange par une séparation spatiale entre les électrons de même spin, i.e. entre spins $\uparrow - \uparrow$ ou $\downarrow - \downarrow$, illustrée par le trou de Fermi. Qu'en est-il des électrons de spins opposés, i.e. entre spins \uparrow et \downarrow ?

Dans l'approximation de Hartree-Fock rien ne s'oppose à leur présence dans la même région de l'espace. En outre, les électrons se déplacent comme si leurs mouvements étaient indépendants. Par conséquent, ils peuvent pénétrer le trou d'échange de Fermi. Ainsi les paires d'électrons de même spin et celles de spins opposés sont traitées d'une manière dissymétrique. Les corrélations ne sont donc pas bien prises en compte (quoique dans des méthodes HF plus récentes les corrélations soient extrapolées à partir de calculs de dynamique moléculaire). De ce qui a été formulé plus haut, la contribution à l'énergie totale due à la corrélation (E_{corr}) apparaît comme la différence entre l'énergie totale exacte du système électronique E_{exacte} et celle de Hartree-Fock (calculs non relativités) :

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exacte}} - E_{\text{HF}} \quad (\text{I.14})$$

E_{HF} étant toujours supérieure à l'énergie exacte, E_{corr} est une quantité négative.

Donc tout comme on a postulé un trou d'échange (de Fermi) excluant les électrons de spins parallèles (\uparrow ou \downarrow) dans une même région de l'espace, un trou de corrélation doit être « imaginé » pour les électrons de spins opposés (\uparrow , \downarrow) car les mouvements de ceux-ci sont corrélés par des interactions Coulombiennes. Intuitivement le trou de corrélation doit être plus petit que celui d'échange puisque la règle d'exclusion de Pauli est déjà obéie mais on parlera d'un même trou d'échange-corrélation dont on exclura les autres électrons de même spin ainsi que de spin opposé. Ayant exposé que l'approximation de Hartree rend compte du système sans échange ni corrélations, et en stipulant que l'on peut mettre toute l'information sur ces deux dernières quantités dans un terme que l'on qualifiera de E_{XC} (énergie d'échange et de corrélation), on peut donner l'expression de l'énergie totale E_{exacte} que l'on souhaite atteindre :

$$E_{exacte} = E_{Hartree} + E_{XC} \quad (\text{I.15})$$

En écrivant *ad hoc*, pour l'instant, que la variable est la densité électronique ρ , qui elle-même dépend de la position \mathbf{r} , on en arrive à l'expression de l'énergie telle qu'elle est proposée dans la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) :

$$E_{Exacte}[\rho(\mathbf{r})] = E_{Hartree}[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.16})$$

La tâche de la DFT est donc de proposer la meilleure fonctionnelle possible pour exprimer $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$.

I.6-La théorie de la fonctionnelle de la densité

L'idée originale de la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) a vu le jour dans les travaux de Thomas [02] et Fermi [03] en 1927. Puis a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [04, 05]. 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. La DFT fournit une base théorique principale pour le calcul de structure de bandes d'énergie.

Des théorèmes dus à Kohn, Sham et Hohenberg établissent les faits suivants :

- Un système à l'état fondamental, avec toutes ses propriétés observables, est entièrement déterminé par la donnée de sa densité électronique totale $\rho(x, y, z)$ en tout point.

L'énergie, en particulier, est donc une fonctionnelle de la densité :

$$E = F[\rho] \tag{I.17}$$

- Cet état fondamental est tel que $r(x, y, z)$ minimise l'énergie. C'est l'équivalent pour la densité du théorème des variations pour les fonctions d'onde. Calculer l'énergie à partir de la densité est a priori tentant, puisqu'on passe d'une fonction Ψ à $3N$ variables d'espace à une fonction ρ à 3 variables. Le problème est qu'on ne connaît à peu près rien de F , hormis le fait qu'elle doit exister.

I.6.1-Théorème de Hohenberg et Kohn (1964)

L'approche de Hohenberg et Kohn, vise à faire de la DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps. Cette formulation s'applique à tout système de particules interagissant mutuellement dans un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$, où l'Hamiltonien s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{I. 18})$$

Hohenberg et Kohn ont prouvé que :

-Chaque observable d'un système en mécanique quantique peut être calculée, en principe de façon exacte, à partir de la densité électronique de l'état fondamental du système. Chaque observable peut être écrite comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental;

- La densité électronique de l'état fondamental peut être exactement calculée grâce à un principe variationnel sur la densité. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'énergie E_0 de l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité, $E_0 = E_0[\rho]$. On peut l'écrire :

$$E_0[\rho] = \hat{T}_e[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho] + \hat{V}_{ext}[\rho] \quad (\text{I. 19})$$

Où \hat{T}_e est l'énergie cinétique des électrons, \hat{V}_{ee} est l'énergie de répulsion entre électrons. \hat{V}_{ext} est le potentiel extérieur dû aux noyaux. Connaître le potentiel extérieur détermine le système. Mais Hohenberg et Kohn posent la question inverse : \hat{V}_{ext} est-il déterminé de façon univoque par la

connaissance de la densité électronique $\rho(r)$? Ils montrent alors qu'il y a une équivalence entre connaître la densité électronique et connaître le potentiel extérieur. Pour faire de la relation formelle de l'équation (19) un outil pratique, on a besoin du second théorème de Hohenberg et Kohn et d'une approche développée par Kohn et Sham en 1965 [05]. D'abord, le principe variationnelle sur la densité électronique de Hohenberg et Kohn nous permet de prouver que, pour une densité d'essai $\rho_{\text{essai}}(r)$ telle que

$$\int \rho_{\text{essai}}(r) dr = N \quad (\text{I.20})$$

Et $\rho_{\text{essai}}(r) \geq 0$ Pour tout \mathbf{r} , l'inégalité suivante est vérifiée : $E_0 \geq E[\rho_{\text{essai}}]$ où $E[\rho_{\text{essai}}]$ est la fonctionnelle de l'énergie. En d'autres termes, si la densité représente le nombre correct d'électrons N , l'énergie totale calculée à partir de cette densité ne peut pas être plus basse que l'énergie exacte de l'état fondamental. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn ne nous renseignent pas comment calculer l'énergie E_0 à partir de ρ c'est pourquoi Kohn et Sham ont présenté en en 1965 une méthode pratique pour trouver ρ et déterminer ensuite E_0 . Ils répartissent la fonctionnelle de l'énergie totale en divers termes :

$$E_0[\rho] = \hat{T}_s[\rho] + \int [\hat{V}_{\text{ext}}(r) + \hat{V}_{\text{coul}}(r)] dr + E_{xc}[\rho] \quad (\text{I.21})$$

Où :

- \hat{T}_s est l'énergie cinétique du système d'électrons ayant la même densité électronique dans l'état fondamental que le système réel mais au sein duquel il n'y a pas d'interactions électron-électron;

$-\hat{V}_{\text{coul}}$ est le terme usuel d'interaction de Coulomb entre les électrons

$$\hat{V}_{\text{coul}}(r) = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{I.22})$$

$-\hat{V}_{\text{ext}}$ est le terme dû au potentiel extérieur venant des noyaux :

$$\hat{V}_{\text{ext}} = - \sum_A^M \frac{Z_A}{|r-r'_A|} \quad (\text{I.23})$$

La fonctionnelle E_{xc} est appelée fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation. Elle est définie par l'équation (21). E_{xc} inclut les contributions énergétiques non prises en compte dans les autres termes : l'échange électronique, corrélation électronique, une partie de l'énergie cinétique, des corrections du potentiel classique de Coulomb.

I.6.2-Equations de Kohn et Sham

Des approximations de plus en plus fines de la fonctionnelle d'échange-corrélation continuent d'être publiées. Si on considère qu'on a une approximation raisonnable de cette fonctionnelle, on peut envisager de dériver les équations de Kohn-Sham suivantes :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(r) + \hat{V}_{\text{coul}}(r) + \hat{V}_{\text{xc}}(r) \right] \phi_i^{\text{KS}} = \varepsilon_i \phi_i^{\text{KS}}(r) \quad (\text{I.24})$$

Où \hat{V}_{xc} est le potentiel d'échange-corrélation défini comme une dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation, E_{xc} :

$$\hat{V}_{\text{xc}}(r) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{I.25})$$

L'équation aux valeurs propres (24) est très similaire à l'équation aux valeurs propres de la méthode Hartree-Fock. Cependant, l'opérateur de

Fock est un opérateur non-local, c'est-à-dire qui diffère pour chaque électron, alors que l'opérateur de Kohn-Sham dépend seulement de r . Il est le même pour tous les électrons. On résout le système d'équations de Kohn-Sham à l'aide de la procédure itérative du champ autocohérent ou SCF.

Les orbitales issues de cette résolution permettent de calculer la densité totale :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{KS}(r)|^2 \quad (\text{I. 26})$$

Il est à noter que les orbitales $\phi_i^{KS}(r)$ ne sont pas de réelles orbitales. Aux orbitales Kohn-Sham et leurs énergies associées ne correspondent pas de système physique réel. De plus, la fonction d'onde totale Kohn-Sham est une fonction mono-déterminantale et ne peut pas permettre une bonne représentation des situations où plus d'un déterminant est nécessaire pour décrire le système (par exemple, les cas où les molécules se dissocient en atomes). Cependant, elles sont toujours très proches des orbitales Hartree-Fock et elles sont utilisées souvent au même titre. Il nous reste alors à approximer de façon raisonnable la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$.

I.7-Fonctionnelle d'échange-corrélation :

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham (KS) est le terme d'échange-corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile, Néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité, ceci dit l'énergie E_{xc} peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}([\rho], r) d^3r \quad (\text{I. 27})$$

$\varepsilon_{xc}([\rho], r)$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point r , elle dépend de $\rho(r)$ dans le voisinage de r . Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons apporter quelques définitions des plus populaires d'entre elles.

I.7.1-L'approche locale de la densité

Dans une densité électronique variant « lentement », Kohn et Sham ont proposé un développement de l'énergie d'échange-corrélation :

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

Où ε_{xc}^{hom} est la contribution à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz homogène. Notons qu'elle est fonction de \mathbf{r} d'où la localité (contrairement à l'échange non local dans HF). La LDA consiste à considérer $E_{xc}^{LDA}[\rho]$ comme une fonctionnelle locale de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, c'est-à-dire qu'elle dépend de la densité en \mathbf{r} :

$$\varepsilon_{xc}(r) = \varepsilon_{hom}[\rho(r)] \quad (\text{I.29})$$

Le terme en gradient au premier ordre ainsi que ceux d'ordre supérieur sont alors omis, conduisant à la formulation

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho \varepsilon_{xc}(r) d^3r \quad (\text{I.30})$$

I.7.1.1-L'introduction du spin dans l'approche locale de la densité

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA où S désigne le spin électronique. L'introduction de ce dernier consiste à considérer deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice de densité et à formuler le potentiel dépendant du spin (α) pour l'échange et la corrélation : $v_{xc}^\alpha(r)$ (ou α désigne l'orientation \uparrow ou \downarrow). Le système est décrit par deux fonctions dans un espace à 3 dimensions. Le terme ε_{xc} est maintenant fonction des deux spins : $\varepsilon_{xc}[\rho(\uparrow), \rho(\downarrow)]$. Ainsi définit-on l'approximation de la LSDA à l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int d^3 r \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) \quad (\text{I.31})$$

I.7.1.2-Implications de la LSDA

Elles sont importantes pour la description des systèmes dans un champ magnétique externe. On ajoute alors un terme de la forme $\sum_i B(r_i) \cdot \sigma_i$ (B champ magnétique, couple au spin σ) à l'hamiltonien. Ceci permet par exemple d'accéder à la susceptibilité magnétique. Même en l'absence de champ magnétique, la description du système dans la LSDA est plus complète car les électrons de spins différents ont un degré de liberté de plus dans la distribution spatiale comme dans les méthodes type

« Unrestricted Hartree-Fock ». Si une différence ($n(\uparrow) - n(\downarrow)$) non nulle en résulte on peut décrire les phénomènes liés à l'apparition spontanée de moment magnétique comme le moment spin-only.

I.7.1.3-Schémas de paramétrisation de la LSDA

Nous avons vu tout le long de cette section que dans son expression la DFT est exacte mais le potentiel effectif comprend le terme v_{xc} qui est loin d'être connu. Dans ce terme l'échange peut être connu exactement car il découle du principe d'exclusion de Pauli mais la corrélation ne peut être obtenue que par la paramétrisation de résultats de calculs de type Monte-Carlo [06] ou dynamique moléculaire. C'est ce type de paramétrisation qui distingue les fonctionnelles entre elles. Il existe différents schémas de paramétrisation pour $\varepsilon_{xc} [\rho\uparrow, \rho\downarrow]$ tels que ceux anciens de Dirac [07] et Wigner [08] ou d'autres plus récents, ex. Von Barth et Hedin [09, 10] et Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [11]. Ils conduisent tous à des résultats similaires et obtenus avec une précision numérique de ε_{xc} telle que le calcul du terme est E_{xc}^{LSDA} suffisamment fiable. Il est important de signaler que l'obtention de $\varepsilon_{xc} [\rho\uparrow, \rho\downarrow]$ ne fait pas appel à des paramètres externes empiriques dans la procédure de paramétrisation.

I.7.2-Approximation du Gradient généralisé (GGA)

Le succès de l'approximation de la densité locale a engendré le développement de différentes approximations du gradient généralisé (GGA), en apportant une nette amélioration de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité ρ et de sa variation locale $|\nabla\rho|$. Une première approche (GEA) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux d'Herman *et al.* [12].

Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats.

La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale [13] :

$$\begin{aligned}
 E_{xc}^{GGA}[\rho] &= \int \rho(r) \varepsilon_x[\rho, |\nabla\rho|, \dots] d^3r \\
 &\equiv \int \rho(r) \varepsilon_x^{hom}(\rho) F_{xc}[\rho, |\nabla\rho|, \dots] d^3r
 \end{aligned}
 \tag{I.32}$$

Où ε_x^{hom} est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité $\rho(r)$. Il existe de très nombreuses formes de F_{xc} , les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke (B88) [14], Perdew et Wang (PW91) [15] et Perdew, Burke et Ernzerhof [16].

Remarques

Les propriétés garanties être correctes, par principe, dans la théorie de Kohn et Sham sont la densité et l'énergie, survient ainsi l'interrogation sur la validité des différents résultats concernant les propriétés qui en découlent (en assumant l'exactitude de la fonctionnelle d'échange-corrélation).

- Les valeurs propres issues de la résolution des équations de KS n'ont aucune signification physique, exceptée celle de l'état occupé le plus élevé qui représente l'énergie d'ionisation en signe opposé ($-\epsilon$) [17].

- Cependant, l'utilisation du potentiel et des fonctions propres de KS induit un développement d'expressions de perturbations permettant de déterminer correctement les énergies d'excitation. Une des approches proposées consiste à introduire les états propres comme base pour un calcul multi corps (many-body calculation).

Ce dernier a été le thème de calculs Monte Carlo [18] et de la théorie de perturbation [19].

Néanmoins, plusieurs travaux théoriques ont montré que dans le cas de plusieurs matériaux, la structure de bandes de KS reste une prédiction plausible des spectres d'énergies expérimentaux. Cependant, l'échec survient quant à l'utilisation des fonctionnelles comme la LDA ou GGA, qui tendent à sous estimer la valeur du gap entre les bandes occupées et non occupées (cas des semi-conducteurs).

Références

- [01] A. Szabo et N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Theory*, Ed. McGraw-Hill, New York (1989).
- [02] L. H. Thomas, “The calculation of atomic fields,” *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23:542-548, 1927.
- [03] E. Fermi, “Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell’atome,” *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6: 602-607, 1927.
- [04] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** (1964) B864
- [05] W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) A1133.
- [06] D. M. Ceperley et B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1984) 566.
- [07] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **26** (1930) 376.
- [08] E. Wigner, *Phys. Rev.* **46** (1934) 1002.
- [09] L. Hedin et B. I. Lundqvist, *J. Phys. C* **4** (1971) 2064.
- [10] U. von Barth et L. Hedin, *J. Phys. C* **5** (1972) 1629.
- [11] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58** (1980) 1200.
- [12] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, “Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems,” *Phys. Rev. Lett.* 22:807,1969.
- [13] J. P. Perdew and K. Burke, “Comparison shopping for a gradient-corrected density functional,” *Int. J. Quant. Chem.* 57:309-319, 1996.
- [14] A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour,” *Phys. Rev. A* 38:3098-3100, 1988.
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy,” *Phys. Rev. B* 45:13244-13249, 1992.
- [16] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient

approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.* 77:3865-3868, 1996.

- [17] M. Levy, J. P. Perdew, and V. Sahni, “exact differential equation for the density and ionization energy of a many-particle system,” *Phys. Rev. A* 30:2745,1984.
- [18] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, and G. Rajagopal, “Quantum simulations of solids,” *Rev. Mod. Phys.* 73:33-83, 2001.
- [19] W. G. Aulber, L. Jonsson, and J. W. Wilkins, “Quasiparticle Calculations in solids,” *Solid State Physics*, 54:1-218, 2000.

Chapitre 2

Méthode FP-LAPW et PWSCF

II.01.Méthode des ondes planes augmentées linéarisées

Il existe plusieurs méthodes utilisant le formalisme de la DFT. Ces méthodes diffèrent par les représentations utilisées pour le potentiel, la densité de charge et la base d'ondes sur laquelle sont développées les fonctions d'onde. Elles se distinguent également par le traitement des électrons de cœur car elles utilisent le fait qu'on peut séparer les états électroniques en deux : les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls électrons de valence, les électrons de cœur sont traités soit par un calcul atomique séparé (méthodes tous électrons) soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur sont ainsi éliminés (méthode du pseudo potentiel), parmi ces méthodes on rencontre celle utilisée dans nos calculs :

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP LAPW) [01]

II.01.01.La base [L] APW

L'utilisation d'une base d'ondes planes combinée à un pseudo-potentiel, développée auparavant, représente une méthode sans doute très utile, cependant elle peut se révéler insuffisante quant à la description des informations contenues dans la région proche des noyaux (ex. les excitations des états du cœur). Dans ces conditions, le recours à une autre base est inévitable. Or une telle base se veut d'être plus efficace et notamment doit être impérativement non biaisée. La première alternative est la base APW introduite par Slater [02], cette méthode en soi n'intervient dans aucune application de nos jours, cependant des améliorations apportées à cette dernière l'ont rendue plus intéressante.

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) représente une

amélioration de la méthode APW. Cette méthode utilise une base mixte, plus efficace qu'une base d'ondes planes. Cependant, elle apporte des complications supplémentaires qui rendent plus difficile le calcul des éléments de la matrice des coefficients. Dans la méthode APW ainsi que ses dérivées), l'espace est divisé en deux régions (**Figure 1**) dans lesquels différentes bases sont utilisées: des fonctions atomiques à l'intérieur de sphères *Muffin tin* (MT) centrées aux positions atomiques et des ondes planes dans la région interstitielle.

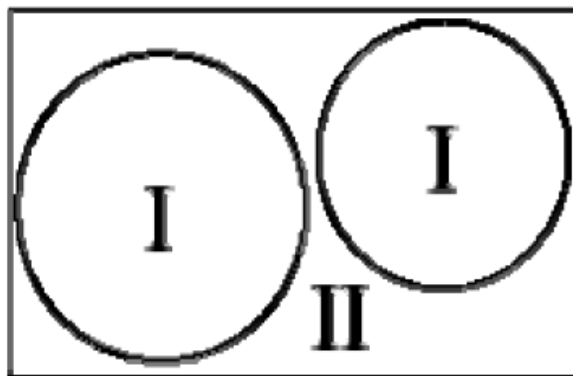


Figure II.1. Division de la maille cristalline en sphères centrées sur les positions atomiques (zone I) et région interstitielle (zone II).[02]

En pratique l'idée se présente comme suit : à l'intérieur de la région interstitielle, le potentiel est presque constant et les électrons sont quasiment libres, permettant ainsi l'utilisation d'ondes planes pour une meilleure description des fonctions d'onde. Cependant près du noyau, les électrons se comportent comme dans un atome libre ce qui nécessite le choix d'une base de fonctions atomiques pour décrire les fonctions d'onde de manière correcte.

La base de fonctions est définie comme suit :

$$\psi_{\vec{k}}^{\vec{K}} = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^{\alpha}(r', E) Y_{lm}(r') & r < R_M^{\alpha} \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (\text{II.01})$$

Ω représente le volume de la maille primitive, $r' = r - r_\alpha$, soit r_α la position atomique dans la maille primitive, R_{MT}^α est le rayon de la sphère Muffin tin, $\{lm\}$ est l'index du moment angulaire, Y_{lm} représentent des harmoniques sphériques, \vec{k} un vecteur d'onde dans la zone de Brillouin réduite, \vec{K} un vecteur du réseau réciproque et u_l^α sont des solutions numériques de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour une énergie E . Les coefficients $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ sont choisis de telle sorte à satisfaire les conditions aux limites. Pour un atome réellement libre, la condition aux limites que $u_l^\alpha(r', E)$ doivent satisfaire pour $r \rightarrow \infty$, limite le nombre des énergies E pour lesquelles une solution u_l^α existe. Ce type de conditions ne s'applique pas dans notre cas, donc des solutions numériques peuvent être obtenues pour chaque E . Les u_l^α n'ont pas de réalité physique, ils forment ici une base qui n'est pas celle des fonctions propres. Mais comme cette base est malgré tout assez proche de celle des fonctions propres dans cette région du cristal, elle est tout de même très efficace.

Nous devons considérer que les ondes planes à l'extérieur des sphères *muffin tin* se raccordent avec les fonctions à l'intérieur de celle-ci, assurant ainsi la continuité sur la surface des sphères.

Pour construire ceci, développons les ondes planes en harmoniques sphériques à l'origine de la sphère de l'atome α .

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|\vec{k} + \vec{K}||\vec{r}'|) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{K}) Y_{lm}(r') \quad (\text{II.02})$$

Où j_l est la fonction de Bessel à l'ordre l et $\vec{k} + \vec{K}$ représente la dépendance angulaire du vecteur $\vec{k} + \vec{K}$. En identifiant cette équation en l et m à (II.01) et ce en \vec{R}_α qui correspond à la surface de la sphère *muffin tin*, nous obtenons :

$$A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} = \frac{4\pi i^l e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}_\alpha}}{\sqrt{\Omega} u_l^\alpha(\vec{R}_\alpha, E)} \quad (\text{II.03})$$

Les paramètres, $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ sont ainsi définis de façon unique même si E reste indéterminé.

L'équation (II.02) contient a priori une infinité de termes. Or ceci induit l'emploi d'une infinité de, $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$. En pratique nous introduisons une coupure à un certain l appelé l_{\max} . Se pose alors le problème de trouver la bonne coupure (donc le bon l_{\max}). Pour un l_{\max} donné, l'harmonique sphérique correspondante $Y_{l_{\max}, m}$ a au plus $2l_{\max}$ nœuds par sphère a. Pour convertir en nœuds par unité de longueur nous introduisons le rapport $2l_{\max}/2\pi R_\alpha = l_{\max}/\pi R_\alpha$. Pour qu'une onde l plane soit équivalente, elle doit avoir au moins le même nombre de nœuds par unité de longueur.

Une onde plane dont la période la plus courte est $2\pi / K_{\max}$ a $2/2 \frac{\pi}{K_{\max}} = \frac{K_{\max}}{\pi}$ nœuds par unité de longueur. Les coupures pour les ondes planes K_{\max} et pour les fonctions angulaires l_{\max} sont de « qualité » comparable si le nombre de nœuds par unité de longueur est identique.

Ce choix induit la condition suivante :

$$R_\alpha K_{\max} = l_{\max} \quad (\text{II.04})$$

Ceci permet de déterminer une bonne valeur de l_{\max} pour un K_{\max} donné. Une valeur finie de l_{\max} implique que pour chaque APW le raccordement sur la sphère *muffin tin* n'est pas exact mais suffisant.

Les rayons des sphères *muffin tin* ne doivent pas varier excessivement suivant l'atome sinon une valeur de l_{\max} devient difficile à déterminer. Pour que la description de la base APW soit complète, il nous reste à déterminer le

paramètre E . A priori pour une description correcte des états propres $\Psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$, nous devons prendre E égale aux valeurs propres $\varepsilon_{\vec{k}}^n$, or c'est justement ce que nous cherchons!

Par conséquent nous nous retrouvons contraintes à introduire une valeur triviale pour $E = \varepsilon_{\vec{k}}^n$ avec laquelle nous construisons la base APW, les éléments de la matrice Hamiltonienne ainsi que la matrice de recouvrement.

L'équation séculaire est alors déterminée et le $\varepsilon_{\vec{k}}^n$ doit en être une solution.

Si ce n'est pas le cas une autre valeur de $\varepsilon_{\vec{k}}^n$ est de nouveau introduite et ce jusqu'à obtenir une première racine appelée $\varepsilon_{\vec{k}}^{(n=1)}$. De même, la procédure est entamée pour la deuxième valeur $\varepsilon_{\vec{k}}^{(n=2)}$ etc. Une fois les $\varepsilon_{\vec{k}}^n$ déterminées la méthode décrite auparavant est appliquée pour calculer les coefficients $c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}}$.

Le problème avec la méthode APW est qu'elle utilise un $u_1^\alpha(r', E)$ construit en $E = \varepsilon_{\vec{k}}^n$ que nous cherchons. Or il serait intéressant de construire un $u_1^\alpha(r', \varepsilon_{\vec{k}}^n)$ à l'aide de quantités connues. C'est ce que fait la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Waves). Un u_1^α est construit à une énergie E_0 puis un développement de Taylor est effectué afin de déterminer sa valeur au voisinage de cette énergie :

$$u_1^\alpha(r', \varepsilon_{\vec{k}}^n) = u_1^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \varepsilon_{\vec{k}}^n) \left. \frac{\partial u_1^\alpha(r', E)}{\partial E} \right|_{E=E_0} + 0(E_0 - \varepsilon_{\vec{k}}^n)^2 \quad (\text{II. 05})$$

D'où

$$\left. \frac{\partial u_1^\alpha(r', E)}{\partial E} \right|_{E=E_0} = u_1^\alpha(r', E_0) \quad (\text{II. 06})$$

En remplaçant les deux premiers termes du développement dans (II.01) pour une E_0 fixée, nous obtenons la définition d'une base LAPW :

$$\Psi_{\vec{k}}^{\vec{K}} = \begin{cases} \sum_{lm} \left(A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_0) \right) Y_{lm}(r') & r < R_M^\alpha \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (\text{II.07})$$

Où un nouveau coefficient $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} = A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}(E_0 - \varepsilon_{\vec{k}}^n)$ est introduit. Afin de déterminer, $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ et $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ il est impératif que le raccordement en bord de sphère soit continu (égalité en valeur et en dérivée).

Ceci s'obtient en utilisant une expression similaire à (II.02) avec sa dérivée radiale.

Nous aboutissons à un système de deux équations à deux inconnues.

Imaginons maintenant que nous voulions décrire un état propre de caractère prédominant p ($l = 1$).

Afin de minimiser, $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$, coefficient d'un second terme d'un développement de Taylor, il est souhaitable de choisir un E_0 près du centre de la bande p , la différence $E_0 - \varepsilon_{\vec{k}}^n$ est alors faible.

Nous pouvons répéter ceci pour chaque moment l (états s -, p -, d - et f) de chaque atome et ainsi choisir un ensemble de l tel que la définition finale de LAPW soit :

$$\Psi_{\vec{k}}^{\vec{K}} = \begin{cases} \sum_{lm} \left(A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) \right) Y_{lm}(r') & r < R_M^\alpha \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (\text{II.08})$$

Où les E_l^α sont fixés. La pertinence de l'utilisation d'une base APW ou LAPW est jugée par le produit ($R_{l^\alpha}^{min} K_{max}$) entre le plus petit rayon *muffin tin* et le K_{max} .

II.01.02. La base LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)

Jusqu'ici il n'a pas été spécifié quel état électronique serait calculé par la méthode LAPW. Il faut en effet séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la liaison atomique des états de valence qui s'y impliquent. Les états de cœur se doivent de rester à l'intérieur de la sphère *muffin tin*. Mais à cause des hybridations électroniques, certains états sont appelés (semi cœur) puisqu'ils participent à la liaison mais pour une faible part. Afin de résoudre ce problème de gestion des divers états, des orbitales dites locales (Local Orbital :LO) sont introduites dans la base LAPW.

Une orbitale locale est définie par :

$$\Psi_{\alpha,LO}^{ml} = \begin{cases} \left(A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^{\alpha'}) + B_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^{\alpha'}) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{2,l}^{\alpha'}) \right) Y_{lm}(r') & r \in S_{\alpha'} \\ 0 & r \notin S_{\alpha'} \end{cases} \quad (\text{II.09})$$

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donné et pour un atome α' . Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère *muffin tin* à laquelle elle se rapporte. Deux énergies de linéarisation $E_{1,l}^{\alpha'}$ et $E_{2,l}^{\alpha'}$ sont définies pour deux états de même l . L'un est utilisé pour l'état de valence le plus haut et l'autre pour le plus bas (pour celui-ci une description avec uniquement $u_l^{\alpha'}$ sans sa dérivée suffit car il est considéré comme presque libre). Il n'y a plus de dépendance en \vec{k} et \vec{K} . Les trois coefficients, $A_{lm}^{\alpha,LO}$, $B_{lm}^{\alpha,LO}$ et $C_{lm}^{\alpha,LO}$ sont déterminés de façon à ce que l'orbitale locale soit normalisée et qu'elle ait une valeur et sa dérivée nulles continûment sur la sphère *muffin tin*. Ces orbitales locales sont alors ajoutées à la base LAPW.

L'addition des orbitales locales augmente la taille de la base LAPW. Si pour chaque atome les orbitales locales des états p – et d – sont ajoutées, la base augmente de $3+5=8$ fonctions par atome dans la cellule unité. Ce nombre reste relativement faible comparé à la taille typique d'une base LAPW (quelques milliers de fonctions). Le gain en précision qu'offrent les orbitales locales justifie amplement la faible augmentation du temps de calcul.

II.01.03. La méthode APW+lo

Le problème avec la méthode APW résultait en la dépendance en énergie de la base utilisée.

Cette dépendance peut être écartée dans la méthode LAPW+LO, au prix de l'utilisation d'une base légèrement plus grande. Dans la méthode APW+lo abordée à présent, la base utilisée est indépendante de l'énergie tout en préservant une taille identique à celle de la méthode APW.

Dans ce sens, la base APW+lo combine les meilleures caractéristiques de celle des APW et LAPW+LO. La base APW+lo contient deux types de fonctions.

Le premier étant les APW's, avec un ensemble d'énergies fixées à E_l^α :

$$\Psi_{\vec{k}}^{\vec{K}} = \begin{cases} \sum_{lm} \left(A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(r', E) \right) Y_{lm}(r') & r < S_\alpha \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (\text{II. 10})$$

Comme on a pu le constater avec l'utilisation d'énergies fixées, cette base ne permet pas une bonne description des fonctions propres. Elle est donc augmentée par un deuxième type de fonctions. Ces dernières ne sont autres que les orbitales locales (lo), cependant elles diffèrent de celles employées avec la base LAPW (LO). Elles sont définies comme suit :

$$\psi_{\alpha, l_0}^{ml} = \begin{cases} \left(A_{lm}^{\alpha, l_0} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^{\alpha'}) + B_{lm}^{\alpha, l_0} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^{\alpha'}) \right) Y_{lm}(r') & r \in S_{\alpha'} \\ 0 & r \notin S_{\alpha'} \end{cases} \quad (\text{II.11})$$

Les deux coefficients A_{lm}^{α, l_0} et B_{lm}^{α, l_0} sont déterminés par normalisation, et en considérant que l'orbitale locale ait une valeur zéro en bord de sphère *muffin-tin* (mais sa dérivée est non nulle).

Désormais, l'APW ainsi que l'orbitale locale sont continues en bord de sphère, tandis que leurs dérivées ne le sont pas.

II.01.04. La base mixte LAPW/APW+lo

La raison pour laquelle LAPW implique un K_{max} plus important que celui nécessaire pour APW+lo peut être liée à certains états qui sont difficiles à représenter par la base LAPW. Les exemples les plus fréquents sont :

- * Les états de valence *d-* et *f-*.
- * Les états d'atomes ayant une sphère *muffin tin* relativement petite comparée à celles des autres atomes dans la cellule unité. Il est plus avantageux de traiter ces derniers avec la base APW+lo, et limiter l'utilisation de la base LAPW pour le reste des états. Pourquoi ? L'utilisation de la base APW+lo pour un état signifie que par atome, $2l + 1$ orbitales locales sont ajoutées à la base. Ceci implique une base APW+lo, pour le même $R_\alpha^{\min} K_{max}$ considérablement plus large que la base LAPW. Ce dernier est compensé par le fait qu'un plus petit $R_\alpha^{\min} K_{max}$ est nécessaire pour obtenir de bons résultats.

Cependant il serait préférable de n'utiliser ces fonctions de base que lorsqu'elles sont vraiment utiles. Une telle approche aboutit à une base mixte LAPW/APW+lo : pour tous les atomes α et valeurs l , l'équation (II.07) est utilisée. Mais pour certains atomes α_0 ($r \in S_{\alpha_0}$) et certain, l_0 l'équation (II.10) est utilisée .

Les $\Psi_{\alpha_0}^{l_0 m}$ correspondantes suivant l'équation (II.11) sont ajoutées à la base des fonctions. Une telle base consiste en un choix recommandé dans WIEN2K [02].

Pour finir, revenons à la définition du potentiel décrivant les interactions entre noyaux et électrons. Ce potentiel peut être traité différemment suivant que l'on se trouve à l'intérieur ou à l'extérieur de la sphère muffin tin tel que:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm} Y_m^l(\omega) & r \in S_\alpha \\ \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) & r \in I \end{cases} \quad (\text{II. 12})$$

Le potentiel $V(r)$ a alors une dépendance angulaire à l'intérieur par l'intervention d'harmoniques sphériques et de série de Fourier à l'extérieur de la sphère *muffin tin*.

L'introduction d'un potentiel de ce type nous donne la méthode FP-LAPW pour (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves), appelée ainsi car elle prend en compte la dépendance angulaire dans tout l'espace. Le programme utilisé dans ce travail est le programme WIEN2k développé par Blaha et Schwars [03], basé sur la méthode FP-LAPW.

II.01.05. La méthode FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP LAPW, (1993)) [01], est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Khon-Sham dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire, la région I étant formée de sphères atomiques de rayon arbitraire R_{mt} ($mt = \text{muffin tin}$), et la région II de l'espace interstitiel entre les sphères. Le potentiel $V(r)$ et la densité de charge $\rho(r)$ sont décrits par des séries de fonctions radiales et angulaires pour les

régions I et d'ondes planes pour la région II.

Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP= Full potentiel) qui ne se restreint pas à la composante sphérique comme dans la méthode ASA-LMTO [03].

Contrairement aux méthodes utilisant des pseudos potentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau, ce qui permet le calcul des EFG et permettrait la détermination des déplacements isotropes en RMN par interaction de contact de Fermi. C'est la méthode la plus précise mais elle est lourde en temps de calcul, principalement parce que les ondes planes ne sont pas bien adaptées à la description d'une fonction d'onde. Il faut donc utiliser une base relativement grande. Le programme utilisé dans ce travail est le programme WIEN2k développé par Blaha et Schwars [04], basé sur la méthode FP-LAPW.

II.02.Le code Wien2k

Dans cette section seront présentés l'architecture et les différents programmes qui s'exécutent lors d'un calcul auto-cohérent effectué avec le code FP-LAPW *Wien2k*.

En partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densités atomiques, Wien2k va donc exécuter une série de programmes pour converger de façon auto cohérente. Tout d'abord les différents potentiels vont être générés à partir de la densité électronique (programme *lapw0*), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (*lapw1*). Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de Fermi (*lapw2*), ainsi que la densité de charge des états de cœur (*lcore*). La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme *mixer* qui va réunir les densités de charge pour les électrons de cœur, de semi-cœur et de valence pour chaque type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé en spin, *lapw1*,

lapw2 et *lcore* sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin).

La figure 2 résumé le fonctionnement et la structure de *Wien2k*.

Plusieurs paramètres vont donc être déterminants pour la précision du calcul. Tout d'abord il convient de déterminer une énergie ΔE pour délimiter les états électroniques qui vont être traités comme états de cœur ou comme états de valence (typiquement, un intervalle de 6 à 8 Ry séparera ces deux types d'états). Un paramètre essentiel est $R\alpha_{min} K_{max}$ qui correspond au produit entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de K .

Les vecteurs K qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont choisis dans une sphère de rayon K_{max} . Le paramètre $R\alpha_{min} K_{max}$ permet donc de définir la taille de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de Brillouin avec un nombre de vecteurs de Bloch assez important.

Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce à *Wien2k* d'avoir accès à diverses propriétés physiques (forces de Pulay, moments magnétiques, énergie totale....) ainsi que de tracer différents spectres, les densités d'états (Density of States, DOS), la structure de bandes,

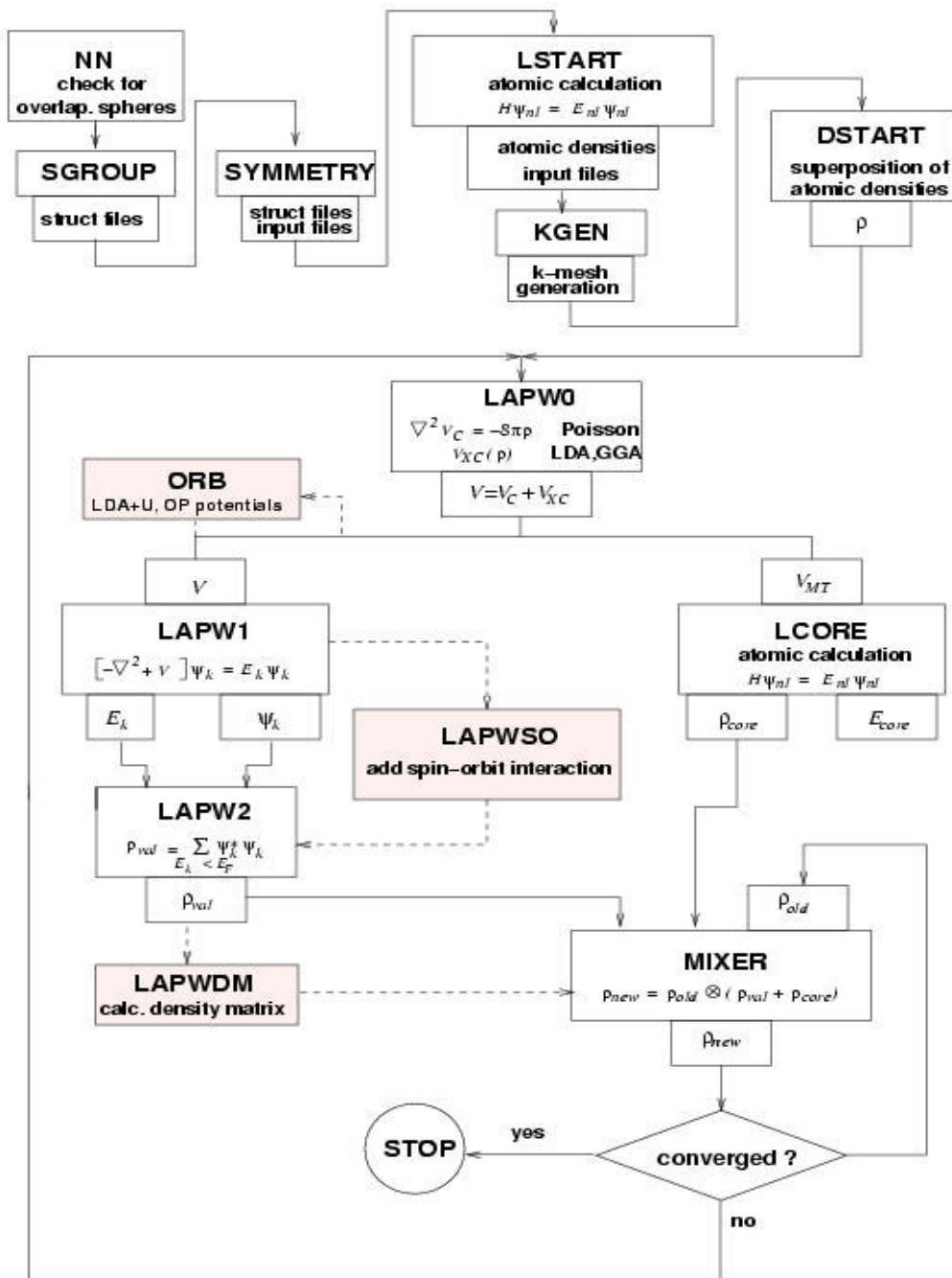


Figure II.2. Organisation des programmes dans Wien2k.[01]

II.03. La Méthode des ondes planes et du pseudo potentiel:

A l'aide des notions développés précédemment, il est déjà possible de décrire un schéma de fondement afin de déterminer l'état fondamental électronique d'un système quelconque dans la formulation de Kohn et Sham . Le obstacle qui se pose est les calculs deviennent de plus en plus

couteux en temps au fur et à mesure que la taille des atomes agrandir, à cause d'une part, de l'augmentation du nombre d'électrons, et d'autre part, du particularité localisé de certaines orbitales , comme les orbitales d .

Dans ce cadre, certains éléments du tableau périodiques vont avoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autre, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyen de calculs très puissants.

Or, dans la plupart des cas, les électrons de valence sont les seuls à participer dans les liaisons chimiques, les électrons de coeur ne sont presque pas affectés par les changements d'espace et restent inchangés par rapport à la situation de l'atome isolé.

Nous allons donner un aperçu sur l'approximation des pseudopotentiels qui est basée sur le fait que les propriétés physiques sont intrépides par leurs électrons de valence.

Un pseudo-potentiel est un potentiel analytique dans lequel sont baignés les électrons de l'atome non inclus dans le coeur. Son rôle est de singer potentiel exact engendré par le noyau et les électrons de coeur afin de n'avoir à traiter explicitement que les électrons de valence de l'atome.

La décomposition en ondes planes orthogonalisée (opw) est une méthode éprouvée qui est associée à l'utilisation de pseudopotentiels pour représenter l'interaction entre les électrons de valence et les noyaux atomiques écrantés par les électrons de cœur.

Le formalisme de cette théorie a été introduit par Philips et Kleiman en 1959 [05], puis par Bassini et Celli en 1966 et fut par la suite développé par des autres

chercheurs.

Ce formalisme se pose sur un concept qui dit que les états cristallins des bandes de conduction et de valence doivent être orthogonaux aux états du coeur. Cette notion a constitué l'origine de base de l'OPW [06]. Grâce à cette théorie beaucoup de problèmes ont été résolus, ainsi elle a permis de prédire les caractéristiques essentielles de la structure quantique des solides bien avant que ces caractéristiques ne soient déterminées expérimentalement. Le développement de la théorie du pseudo-potentiel a pris un essor considérable par l'introduction de la méthode des pseudo-potentiels empiriques qui donna des résultats très crédibles concernant la structure électronique des solides, puis a été développée en choisissant pour l'étude des surfaces et de l'ionocité. Le principe de cette méthode de calcul considère seulement les électrons de valences. Les électrons de coeur sont apparentés être assemblés dans une configuration atomique et les électrons de valence circulent sous un faible potentiel. C'est-à-dire, le pseudo-potentiel permet d'une part de localiser le nombre des électrons de chaque atome qui seront pris en compte simplement pour construire le gaz des particules fictives et d'autre part de diminuer les dimensions des bases d'ondes planes nécessaires à la représentation de ces positions fictifs

II.03.01.Détermination des pseudo-potentiels:[07,08,09]

Le pseudo-potentiel cristallin peut être fondé à partir des pseudo-potentiels atomiques et de facteurs de structure qui placent les pseudo-potentiels dans leurs positions appropriées dans le cristal. Les facteurs de structure peuvent être obtenus à partir de l'analyse aux rayons X du cristal.

Il y a plusieurs façons pour créer des pseudo-potentiels :

1- Le choix des paramètres se fait en imposant aux pseudo-potentiels de reproduire quelques grandeurs mesurées du solide. Ce potentiel peut être utilisé pour calculer d'autres propriétés et analyser des données expérimentales. Cette approche est appelée la méthode du pseudo-potentiel empirique.

2- Le calcul des pseudo-potentiels se réalise directement à partir d'information

sur la structure atomique. La partie du potentiel dû au réarrangement des électrons peut être calculée en servant les fonctions d'onde.

Comme le problème est déterminé de façon auto-cohérente, cette méthode est appelée « méthode du pseudo-potentiel auto-cohérent ».

Il est plus sage d'utiliser la transformé de Fourier du pseudo-potentiel, le pseudo-potentiel dans l'espace réciproque. A cause de la périodicité du réseau, seule la connaissance du potentiel atomique pour des vecteurs d'onde spécifiques du réseau réciproque G est nécessaire.

La série de Fourier correspondante peut être amputée à partir de certaines valeurs des vecteurs d'onde pour deux raisons:

a- Le pseudo-potentiel est faible.

b- Sa valeur près du coeur n'est pas prise en considération. Par exemple, seules les trois premiers coefficients ou facteurs de forme $V(G)$ sont nécessaires pour obtenir les niveaux énergétiques du cristal. De ce fait le problème se réduit à recherche les $V(G)$ pour les atomes ioniques du cristal.

II.03.02.PWscf

Tous les calculs présentés dans ce travail ont été effectués en utilisant le code PWSCF (Plane Wave Self-Consistent Field) dont les fondements sont donnés par S. Baroni *et al* [10].

Les calculs de nature self-consistent sont réalisés grâce à l'algorithme Pwscf ; celui-ci implémente une approche itérative à n d'atteindre la convergence [11], utilisant à chaque étape une technique de diagonalisation, dans le cadre de la méthode pseudo-potentiel et ondes planes.

La procédure ajuste les pseudo-potentiels à règle conservée et ultrasoft mais aussi la méthode PAW (projector augmented waves). Pour le potentiel d'échange-corrélation, PWscf peut utiliser et la GGA et la LDA, incluant la polarisation de spin et le traitement du magnétisme non-colinéaire, comme par exemple le magnétisme induit par des effets relativistes (interaction spin-orbite) ou en présence d'interactions magnétiques complexes (ex. la présence de frustration).

La convergence s'obtient via la méthode de Broyden , l'échantillonnage de la zone de Brillouin (BZ) en prenant des directions spéciales pour les points K, équipés dans le fichier d'accès, ou donc calculés à partir d'une grille cohérent de départ. Les symétries cristallines sont automatiquement détectées et exploitées pour abrégier et diminuer les coûts de calcul.

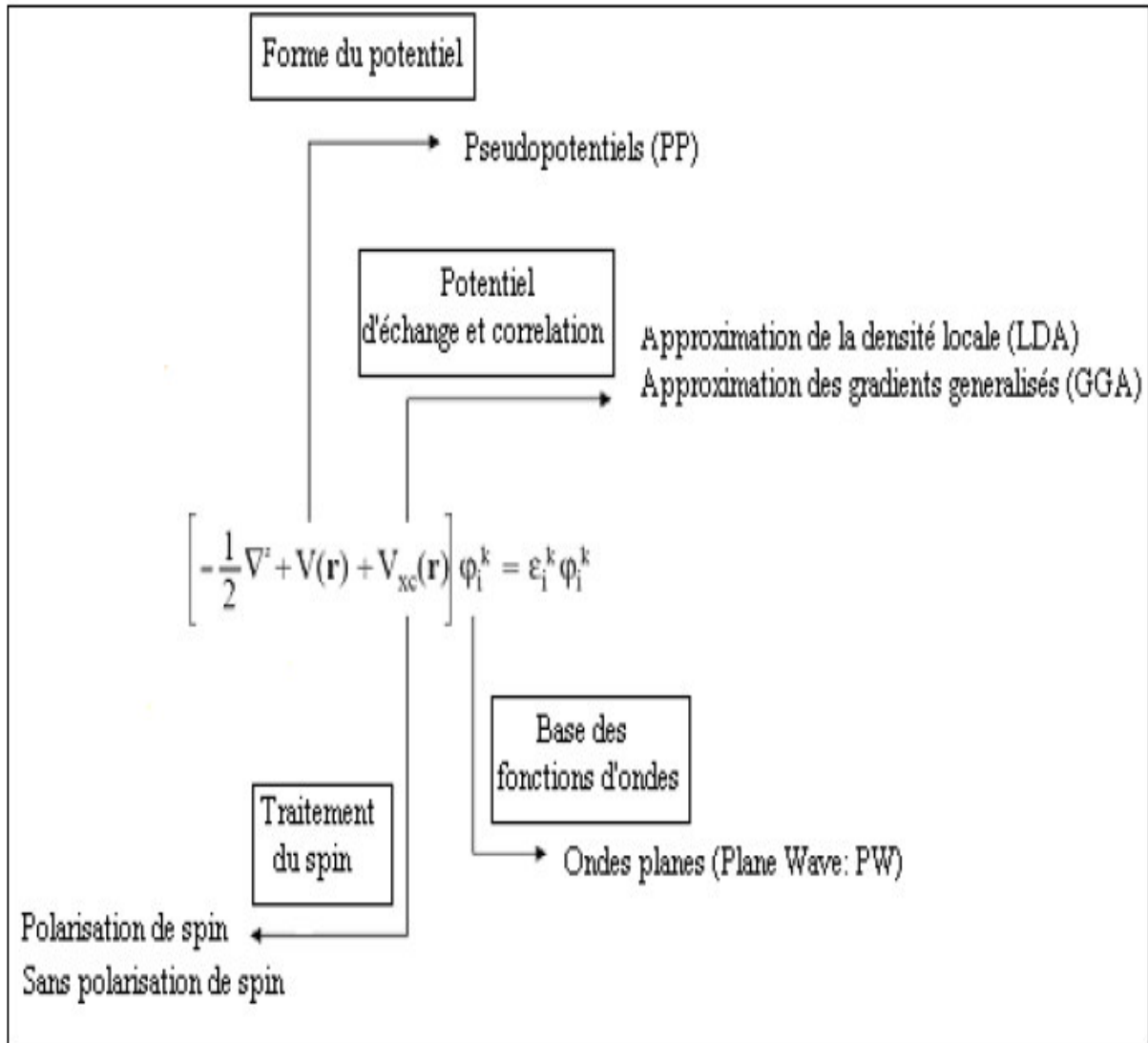


Figure II.3 Organigramme du code PWSCF

II.04.01.Code de calcul : (Quantum ESPRESSO)

Quantum ESPRESSO est une suite de codes de calcul, pour les structures électroniques et la modélisation de matériaux, reposée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, une base d'ondes planes et les pseudo-potentiels

Cette suite de codes est créée autour de l'emploi des conditions aux limites cycliques qui permet de désigner les systèmes cristallins. Les systèmes finis sont aussi traités en utilisant des super-cellules.

Quantum ESPRESSO peut être adopté, aussi bien pour les métaux que pour les isolants. Les coeurs atomiques peuvent être indiqués par des pseudo-potentiels à norme conservés (NCPPs), Ultrasoft (USPPs). Certains fonctions d'échange-corrélation sont disponibles (LDA,GGA, meta-GGA et fonctionnelles hybrides).[12]

II.04.02.Simulations de base

Parmi les simulations de base pouvant être réalisées avec Quantum ESPRESSO, nous mentionnons :

- Le calcul des orbitales de Kohn-Sham pour des systèmes périodiques ou isolés, et de leurs énergies fondamentales ;
- Optimisation structurale complète des systèmes microscopiques et macroscopiques.
- Dynamique moléculaire ab initio ;
- L'état fondamental des systèmes magnétiques, incluant le magnétisme non colinéaire et le couplage spin-orbite.
- Théorie de la fonctionnelle de la densité en perturbation (DFPT), afin de calculer les deuxièmes et troisièmes dérivées de l'énergie pour une longueur d'onde arbitraire, ce qui nous permet d'obtenir les courbes de dispersion de phonons, les interactions électron-phonons et phonons phonons, spectres infrarouge ...etc. ;
- Calcul de la résonance magnétique nucléaire (RMN) ; Bien sûr, Quantum ESPRESSO possède des fonctionnalités plus avancées et d'autres en cours de

développement, tel que la TDFT.

Ce chapitre met donc en place le cadre théorique dans lequel sont exécutées nos simulations, et admet d'avoir une idée globale sur les outils et la nature des calculs réalisés. Les détails concernant la mise en place de le milieu de calcul sont donnés dans le chapitre suivant, ainsi que les résultats acquis et leur discussion.

Références

- [01] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 39501031-1-2.
- [02] J. C. Slater, Phys. Rev. 51: 151, (1937).
- [03] H.L. Skriver, the LMTO method, Springer, Berlin (1984)
- [04] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, Comp. Phys. Commun. 59, 399 (1990).
- [05] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (Plenum, New York), (1985).
- [06] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Physics. Rev. Lett. 45, 566, (1980).
- [07] M.L. Cohen, J.R. Chelikowsky, in Electron structure and optical properties of *Chapitre II La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)* 33 Semiconductors(Springer series in solid state, N.Y 1998)
- [08] Sommerfeld,Z. Phys.47, 1 (1928)
- [09] A. Davidov,Théorie du solide(1980).
- [10] S. Baroni, S. D. Gironcoli, A. D. Corso, Rev of modern Physics, Vol 73, (2001).
- [11] P. Giannozzi *et al*(2017). "Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO". Journal of Physics: Condensed Matter. 29 (46):465901. arXiv:1709.10010. Bibcode:2017JPCM...29T5901G. doi:10.1088/1361-648X/aa8f79. PMID 29064822. S2CID 3950531
- [12] Corso, Andrea Dal (1996). "A Pseudopotential Plane Waves Program (PWSCF) and some Case Studies". Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials. Lecture Notes in Chemistry. 67. Springer, Berlin, Heidelberg. pp. 155–178. doi: 10.1007/978-3-642-61478-1_10. ISBN 9783540616450.

Chapitre 3

Résultats et discussion

III. Résultats et discussion

III.01.les compose binaires AIP,RbC et SrC

III.01.01.Méthodes de calcul

Dans cette partie nous avons effectué des calculs des premiers principes [01] avec la méthode à potentiel complet et onde plane linéarisées augmentée (FP-LAPW) [02] implémenté dans le code WIEN2k [03] avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) dans le schéma de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [04].

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques dans les sphères Muffin-tin et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure (cut-off) $R_{mt}^{min} \times K_{max}$.

L'étape capitale dans ce genre de calcul consiste à déterminer avec la plus haute précision possible les valeurs des paramètres R_{mt} , RK_{max} et K_{points} qui sont considérés importants pour leur influence sur l'exactitude des résultats et sur le temps pris par l'ordinateur dans le calcul. Ils sont définis comme suit :

a. Les rayons Muffin-tin (R_{mt}) sont exprimés en unités atomiques ($u.a$) et leur choix est basé sur trois critères :

- S'assurer de l'intégration de la plupart des électrons du cœur dans la sphère Muffin-tin.
- S'assurer que les la région interstitielle entre les différentes sphères soit la plus petite possible. Des petites valeurs de ces rayons impliquent une région interstitielle grande et comme cette région est traitée par des ondes planes le temps de calcul sera plus important.
- Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

b. Le $RK_{max} = R_{mt}^{min} \times K_{max}$, R_{mt}^{min} est le plus petit rayon de la sphère

et K_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement des fonctions propres en ondes planes (le cut-off du vecteur d'onde pour les ondes planes).

- c. K_{points} Le nombre des points k à considérer dans la zone irréductible de Brillouin.

Nous avons pris $RK_{max}=7$ et $K_{points}=1000$, l'énergie de coupure, qui définit la séparation des états de valence et du noyau, a été choisie à -6 Ry et la convergence des charges de $0,0001$ a été sélectionnée pendant les cycles d'auto-cohérence.

III.01.02. Les propriétés structurales

La structure cristalline et la phase magnétique la plus stable de chacun des composés binaires ont été déterminées après avoir étudié différentes possibilités. Nous avons calculé la variation de l'énergie totale du système en fonction du volume.

L'énergie totale pour les trois composés AIP, 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 le paramètre 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

$$[05] \text{ donnée par : } E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B_0} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1}.$$

D'après les figures, on constate que la structure Zinc Blend (B3) correspondant à l'énergie la plus basse donc c'est la structure la plus stable pour l'AIP, ce matériau est largement étudié dans sa structure de stabilité on voit que nos résultats sont en bon accord avec les autres données ainsi que tous les résultats confirment que l'AIP ne stabilise que dans la phase non-magnétique. Concernant l'RbC et l'SrC, nous avons basé sur l'état magnétique fondamental en différentes phases. Nous avons effectué un

calcul polarisation du spin et sans polarisation dans cinq structures (B1, B2, B3, wurtzite (wz) et NiAs). Tous les paramètres structuraux ont été déterminés avec une minimisation d'énergie à l'état non-magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et anti-ferromagnétique (AFM). La figure 1 montre la variation de l'énergie en fonction du volume. Comme le montre la figure, les deux composés ont la phase NaCl comme la plus stable, sauf qu'ils diffèrent dans l'ordre entre les phases CsCl et NiAs. D'autre part, le composé RbC montre l'état anti-ferromagnétique comme le favori dans toutes les structures, tandis que le SrC semble être énergétiquement stable à l'état ferromagnétique, en exception la phase CsCl qui s'avère non magnétique. En comparant nos résultats avec les résultats trouvés, on voit qu'il y a un très bon accord malgré qu'A.Lakdja et al [06] utilisent la méthode pseudo-potentielle et L.Beldi et al [10] utilisent la méthode full potentiel ; le paramètre de réseau a , le module de compressibilité B ainsi sa dérivé B' pour les trois composés seront regroupés dans le tableau III.I

Tableau III.1 : paramètres de maille a (Å), le module de compressibilité B_0 (GPa), la dérivé B' et la phase magnétique des composés AIP, RbC et SrC .

paramètre	a [Å]	c/a	B[Gap]	B'	Phase magnétique
composé					
AIP/ B1	5.073	-	100.41	4.36	NM
B2	3.1190	-	88.9840	4.9571	NM
B3	5.52/5.43 ^[8] 5.41 ^[9]	-	81.59/82 ^[8] 89 ^[9]	4.09/3.99 ^[8] 4.04 ^[9]	NM
NiAs	6.31	1.75	102.8616	4.1867/-	NM
WZ	7.05	1.61	79.8869	3.9806/-	NM
RbC/B1	6.26/6.46 ^[06] 6.49 ^[07]	-	14.27/12.20 ^[06]	4.46/-	AFM
B2	3.85/3.79 ^[06]	-	13.77/15.18 ^[06]	3.93/-	AFM
B3	7.16/7.15 ^[06]	-	7.95/8.09 ^[06]	4.46/-	AFM
NiAs	4.25/4.44 ^[06]	1.75	11.36/11.38 ^[06]	4.01/-	AFM
WZ	5.88/5.04 ^[06]	1.61	4.11/8.11 ^[06]	4.46/-	AFM
SrC/B1	5.68/5.67 ^[06] 5.67 ^[10]	-	46.06/44.9 ^[06] 46 ^[10]	3.26/3.67 ^[10]	FM
B2	3.35/3.35 ^[10] 3.35 ^[10]	-	58.94/57.47 ^[06] 59 ^[10]	3.96/4.27 ^[10]	NM
B3	6.13/6.14 ^[06] 6.14 ^[10]	-	33.60/32.12 ^[06] 33 ^[10]	4.61/4.97 ^[10]	FM
NiAs	3.74/3.88 ^[06] 3.88 ^[10]	1.75	44.62/43.46 ^[06] 45 ^[10]	3.75/4.0 ^[10]	FM
WZ	4.14/4.35 ^[06] 4.37 ^[10]	1.61	30.41/32.31 ^[06] 33 ^[10]	5.96/3.79 ^[10]	FM

AIP

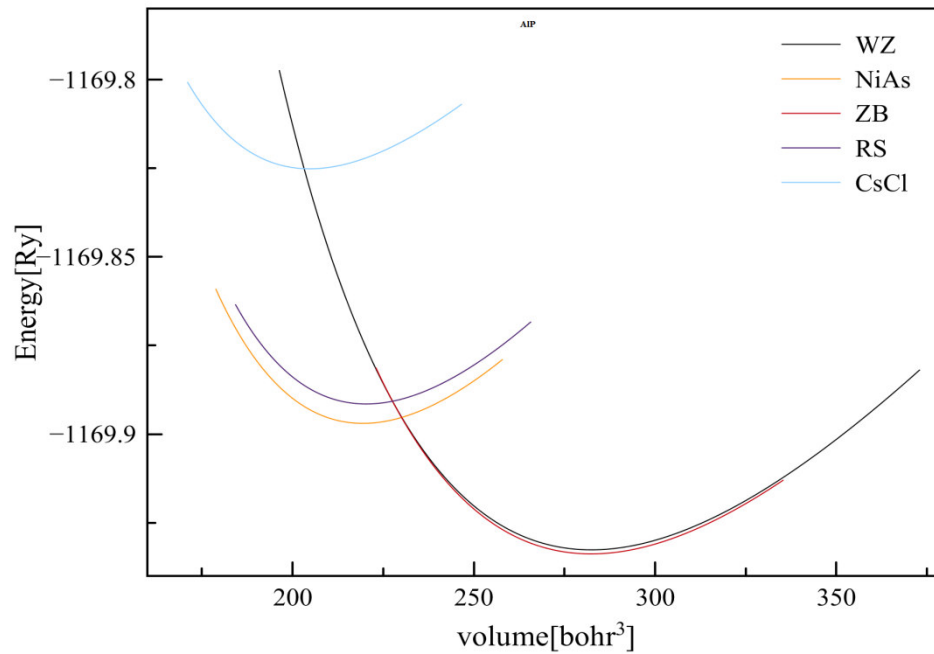


Figure III.01. L'énergie totale en fonction du volume pour AlP.

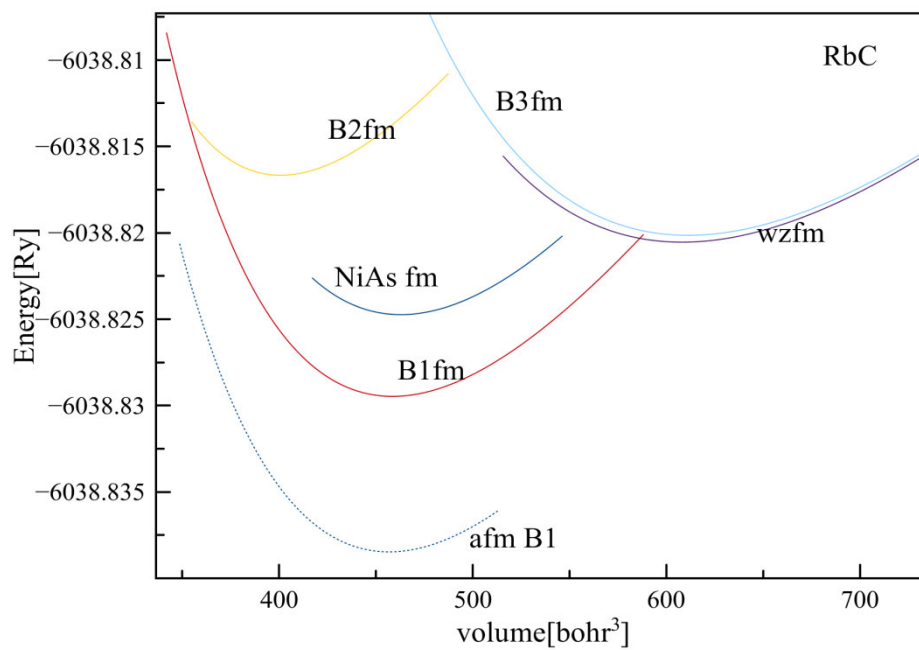


Figure III.02. L'énergie totale en fonction du volume pour RbC.

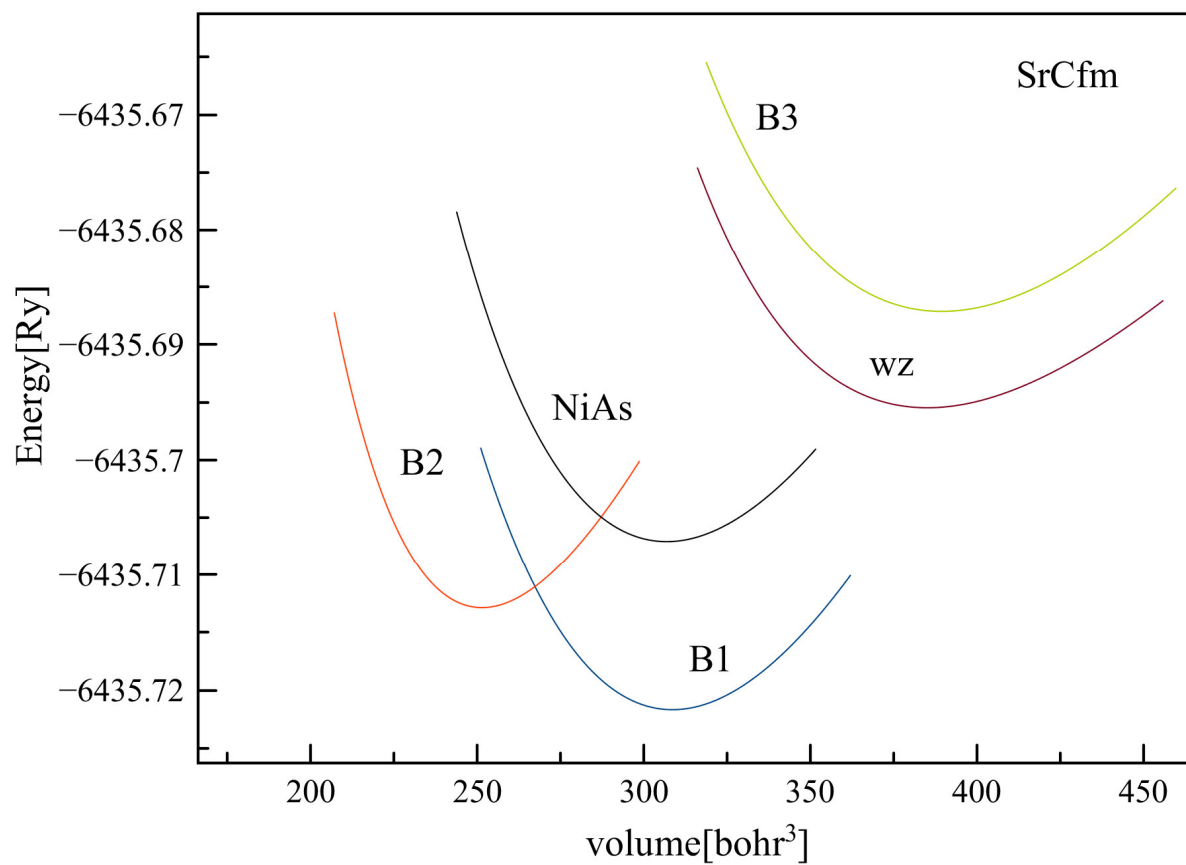


Figure III.03. L'énergie totale en fonction du volume pour SrC.

III.01.03. Propriétés électroniques et magnétiques

La théorie de bandes d'énergie des solides est une approche qui permet l'étude des propriétés électroniques des structures périodiques ce qui permet la classification de tous les cristaux en matériaux, semi-conducteurs et isolants suivant le degré de remplissage de bande d'énergie dans leur état fondamental. Les calculs des structures de bandes pour les composés binaires ont été réalisés suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. Les calculs ont été effectués en utilisant le paramètre du réseau calculé dans la section précédente et en se basant sur l'approximation GGA. Les structures de bande sont illustrées sur les figures III.04 ; III.05. et III.06

D'après figure III.04, nous remarquons que le composé AIP possède un gap indirect dans la direction $\Gamma \rightarrow X$. Pour ce composé, le maximum de la bande de valence (VBM) est situé au point Γ et le minimum de la bande de conduction (CBM) est situé au point X , ce qui entraîne une transition de bande d'énergie interdite indirecte (Γ - X). Les calculées des bandes interdites indirectes sont comparées avec les mesures expérimentales et les autres prédictions théoriques dans le tableau III-02.

Pour élucider la nature de la structure de bande électronique, nous avons également calculé le total et les densités d'états partielles (DOS) de ce composé. Elles sont affichées dans la figure III.07.

Ces résultats montrent que les bandes supérieures de valence sont régies par hybridation entre les états P-3s et Al-3s. La partie inférieure des bandes de valence découle principalement des états P-3s. La partie restante au haut de niveau de Fermi (EF) est essentiellement dominée par les états P-3p avec la contribution des états Al-3s. Dans les bandes de conduction, du haut niveau de Fermi à la forte pointe est dominé par les états P-3p. La partie haute de la pose des bandes de conduction contient un mélange des états Al-3p et P-3p.

Pour mieux comprendre l'effet magnétique dans les composés RbC et SrC,

nous avons calculé leurs structures des bandes électroniques dans l'état ferromagnétique. Les structures des bandes des spins majoritaires et des spins minoritaires des deux composés dans les deux structures B1 et B3 sont présentées dans les figures III.05 et III.06.

Dans cette phrase, nous étudions la demi-métallicité des composés RbC et SrC dans l'NaCl et la Zinc-Blende. Des études antérieures ont prédit une demi-métallicité pour SrC avec un ordre ferromagnétique (FM), tandis que RbC se révèle être un semi-conducteur magnétique. Ces propriétés sont confirmées dans leur structure de B1 la plus stable mais aussi dans plusieurs phases connues, notamment la phase B3. Afin de mieux comprendre l'état magnétique des composés dans cette phase, nous avons calculé les structures des bandes ainsi que la densité de spin des états représentés sur les figures III.05, III.06, III.08 et III.09, respectivement. Dans les structures de bande de SrC, la partie de spin majoritaire est de type semi-conducteur avec une bande interdite indirecte. La partie de spin minoritaire est semi-métallique, en raison des bandes au niveau de Fermi. Pour le cas RbC, les deux parties de spin ont un écart d'énergie, ce qui en fait un semi-conducteur magnétique. Bien que les figures III.08, III.09 correspondent à l'ordre FM, le composé RbC se trouve être AFM selon la valeur de différence d'énergie entre l'AFM et FM. Les états au niveau de Fermi montrent la polarisation des orbitales p du carbone. Nous pouvons voir deux paramètres qui peuvent expliquer les propriétés magnétiques liées à la structure électronique, la séparation d'échange E_x et la largeur de bande E_h de la bande de valence maximale (VBM) [11]. Si nous comparons ces deux paramètres entre les deux composés, nous voyons que RbC a un grand fractionnement d'échange ($E_x = 2,9$ eV), avec une petite largeur de bande de valence ($E_h = 0,68$ eV) par rapport à SrC. Cela peut expliquer la demi-métallicité de SrC contrairement à RbC. Les bandes dans la partie de spin majoritaire sont remplies à la fois SrC et RbC. Cependant, dans le cas de SrC, les bandes minoritaires au niveau de Fermi sont partiellement remplies d'un électron qui les rend semi-métallique.

Cela conduit à un moment magnétique égal au nombre de bandes vides ($2\mu_B$).

Dans le cas RbC, les trois bandes dans la partie spin minoritaire sont vides et aucune bande ne traverse le niveau de Fermi. Cette situation conduit à un semi-conducteur magnétique avec un moment magnétique égal à $3\mu_B$.

Les valeurs du gap et de moment magnétique pour les trois composés seront imprimées dans le tableau III-02

Tableau III.02 : valeurs du gap E_g (eV), du gap demi-métallique (the half-metallic gap) E_{HM} (eV), du moment magnétique par atome (Rb, Sr, C), de la région interstitielle μ_i et du moment magnétique total $\mu_{tot}(\mu_B)$

	Composé	E_g	E_{HM}	$\mu(atm1)$	$\mu(atm2)$	μ_i	μ_{tot}
	AIP	0.51/1.44 ^[8]	-	-	-	-	-
B1	RbC	6.01	-	0.14	2.5	0.4	3
B3		2.50	-	0.12	2.41	0.5	3
B1	SRC	1.6	0.19	0.13	1.60	0.25	2
B3		2.40	0.73	0.13	1.6	0.28	2

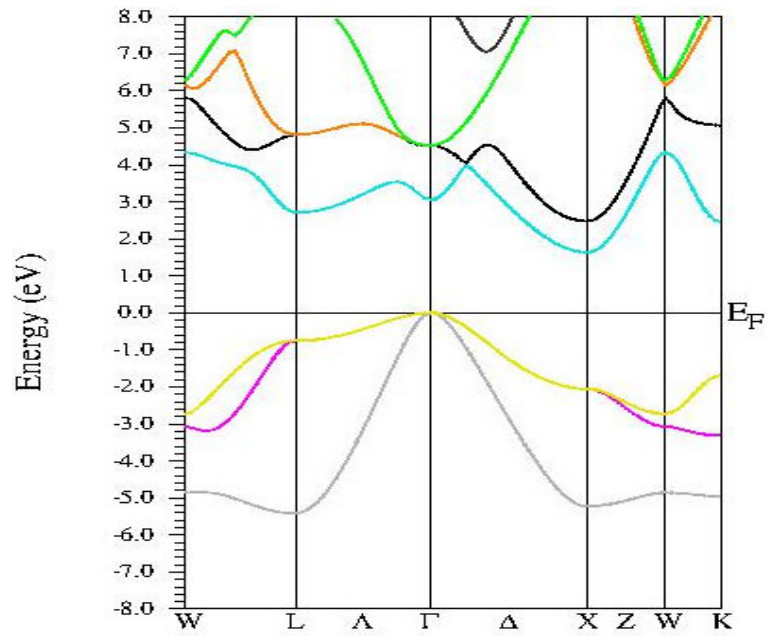


Figure III.04. Structure de bandes d'énergies du composé AIP

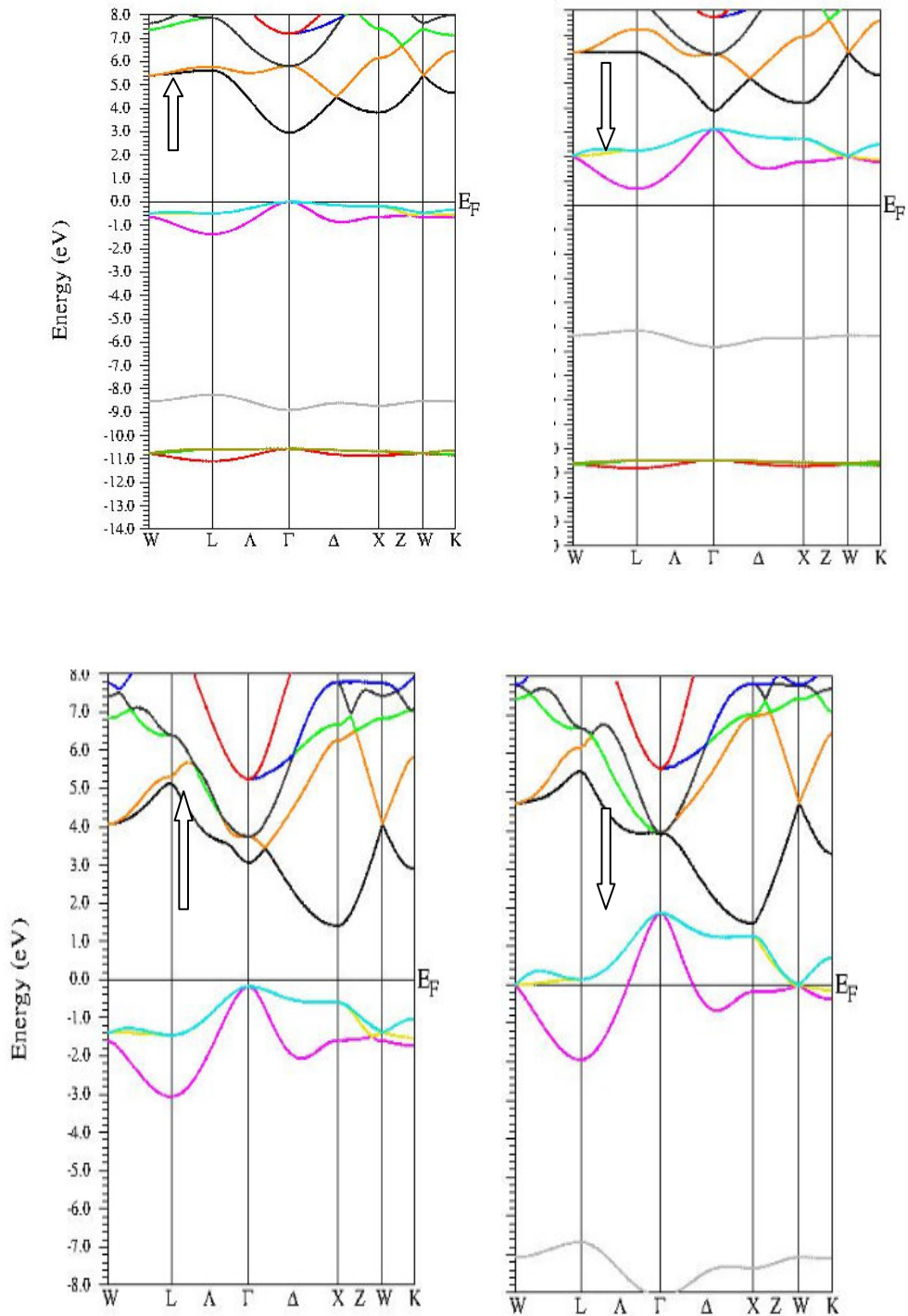


Figure III.05. Structure de bandes d'énergies du composé RbC (en haut) et SrC (en bas) pour les spins majoritaires et les spins minoritaires dans la structure NaCl (B1)

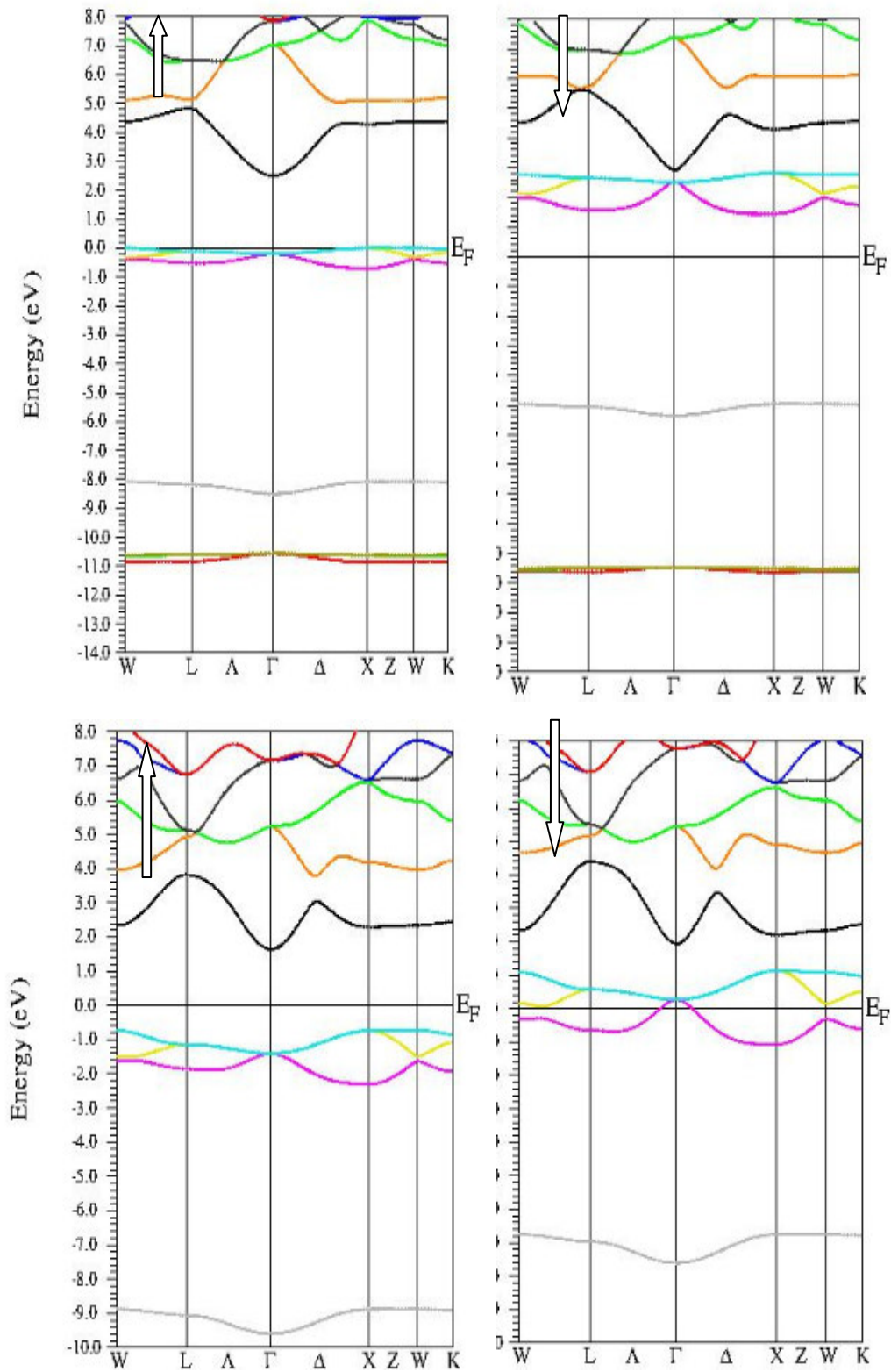


Figure III.6. Structure de bandes d'énergies du composé RbC (en haut) et SrC (en bas) pour les spins majoritaires et les spins minoritaires dans la structure Zinc Blend Page | 73 (B3)

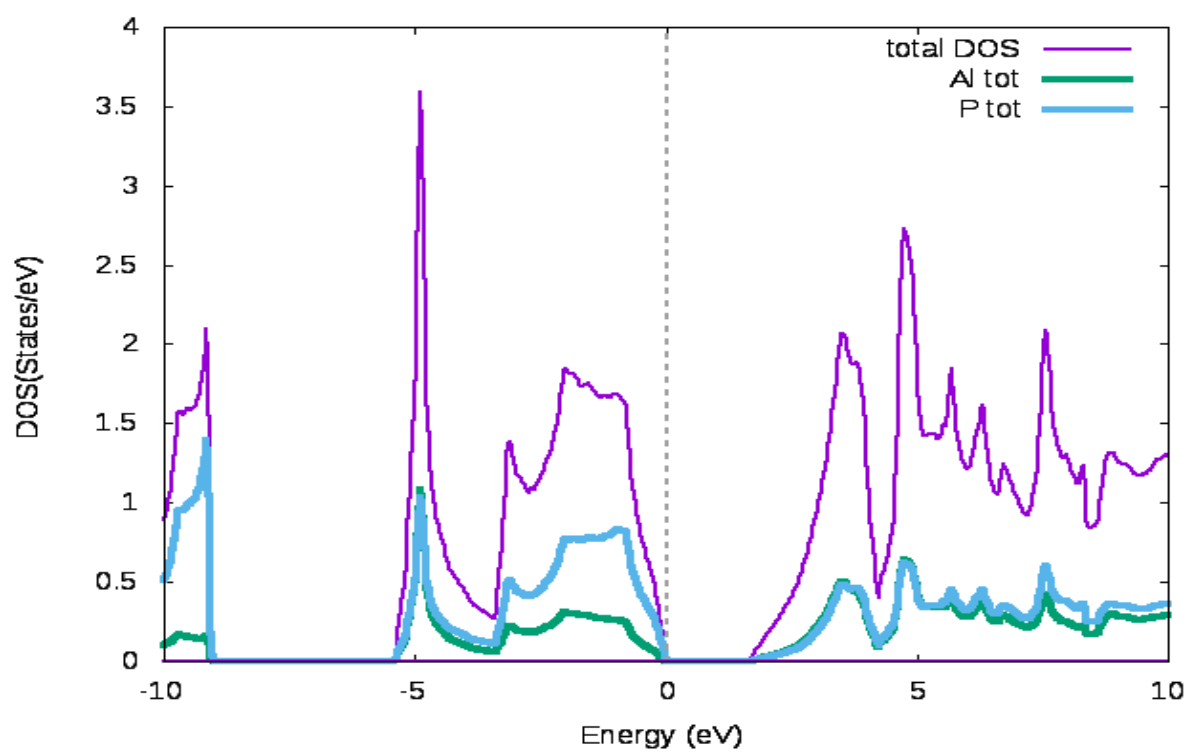


Figure III.7. Densité d'état total d'AIP (ZB)

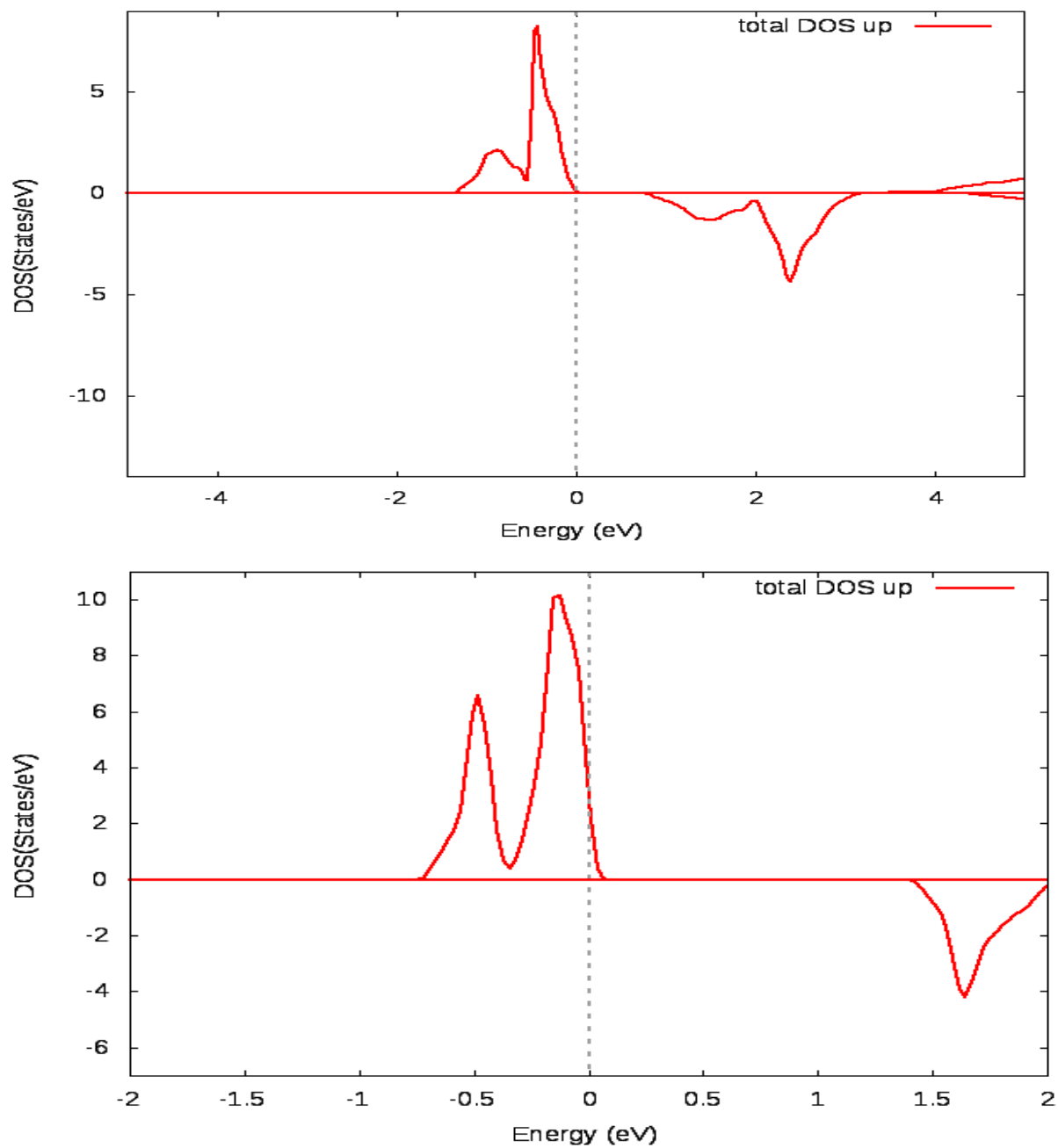


Figure III.8. Densité d'état total de RbC RS et ZB

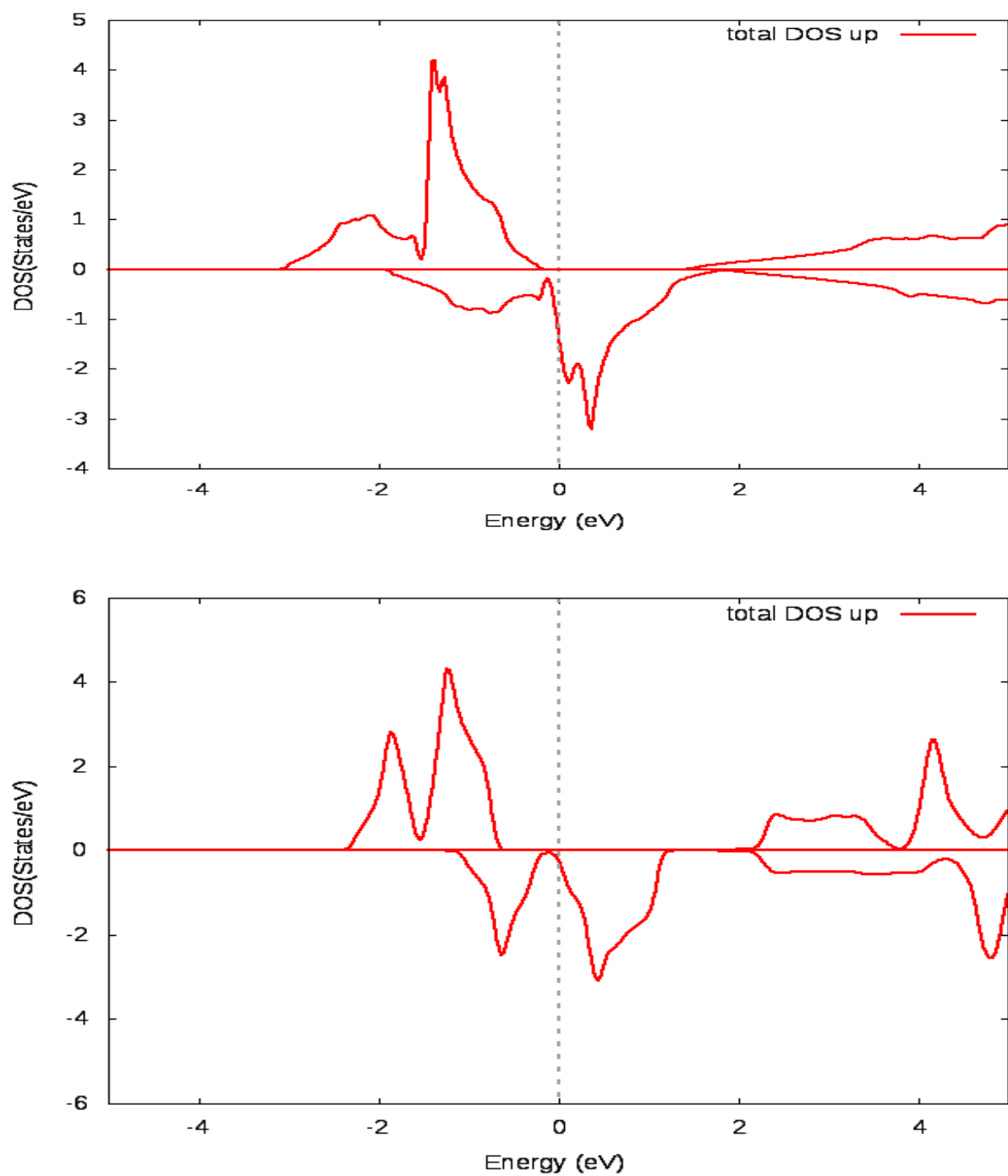


Figure III.9. Densité d'état total de SrC RS et ZB

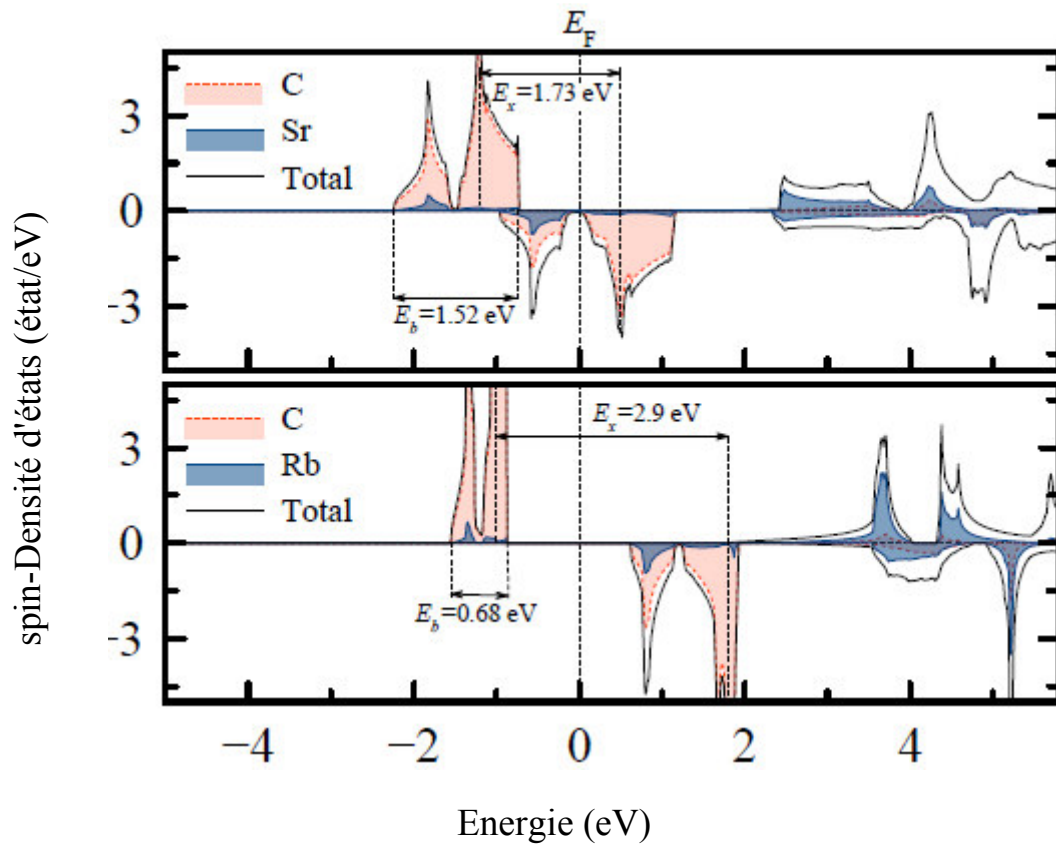


Figure III.10 . (Couleur en ligne) Densité d'états totale et atomique dépendant du spin dans la phase FM de la blende de zinc des composés parents, RbC et SrC. L'énergie de Fermi est fixée à zéro.

III.01.04. Propriétés élastiques

Les modules élastiques exigent la connaissance de la dérivée de l'énergie en fonction de la contrainte de réseau. Il est bien connu qu'un cube cristal a seulement

trois constants élastiques indépendants, à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} . Les conditions de stabilité mécanique de cristal sont exprimées en fonction des ces constantes élastiques comme suit [12] :

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad \text{(III.1)}$$

$$C_{11} - C_{12} > 0 \quad \text{(III.2)}$$

$$C_{44} > 0 \quad \text{(III.3)}$$

Ainsi, un ensemble de trois équations est nécessaire pour déterminer toutes les constantes.

La première consiste à calculer l'équation de la masse module B , qui est liée à ces

constantes élastiques par la formule ce qui suit:

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad \text{(III.4)}$$

Le deuxième type consiste à effectuer une déformation tétragonale à volume conservé proposée par le tenseur suivant:

$$\begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1+\delta)^2} - 1 \end{bmatrix} \quad \text{(III.5)}$$

L'application de cette souche a un effet sans contrainte sur l'énergie totale de sa valeur comme suit:

$$E(\delta) = E(0) + 3(C_{11} - C_{12}) \cdot V_0 \delta^2 + O(\delta^3) \quad \text{(III.6)}$$

Où V_0 est le volume d'équilibre

Enfin, le dernier type de déformation, nous utilisons le tenseur de volume

$$\frac{\delta}{3} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{(III.7)}$$

Qui transforme l'énergie totale de :

$$E(\delta) = E(0) + (C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}) \cdot (V_0/6) \delta^2 + O(\delta^3) \quad \text{(III.8)}$$

Dans l'approche de l'Voigt-Reuss-Hill (VRH) le module d'efficacité pour polycristaux pourrait être estimé par la moyenne arithmétique des deux limites bien connues de monocristaux selon Voigt [13] et Reuss [14] .

Dans ces approximations à savoir, Voigt (V) et Reuss (R), le module de cisaillement G pour cristalline cubique, est calculée par les relations suivantes:

$$G_R = 5(C_{11} - C_{12}) \cdot C_{44} / [4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})] \quad \text{(III.9)}$$

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) / 5 \quad \text{(III.10)}$$

$$G = (G_R + G_V) / 2 \quad \text{(III.11)}$$

Nous calculons aussi le module d'Young **E** et le coefficient de Poisson ν , qui sont

souvent mesurées pour les matériaux poly-cristallins lorsque enquête leur dureté.

Ces quantités sont liées à le module de compressibilité **B** et le module de cisaillement **G** par les équations ce qui suit:

$$E = 9B \cdot G / (3B + G) \ \& \ \nu = (3B - E) / (6B) \quad \text{(III.12)}$$

Afin de prévoir le comportement fragile et ductile des matériaux, S.F.Pugh [15] introduit en 1954 le rapport entre le module de compressibilité de la phase polycristalline (B/G). Pugh[16] 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 matériau est fragile.

les valeurs pour les trois composés sont cités dans le tableau III.03. (Utilisant la méthode de Murtazha)

Tableau III.03 : Les constants élastiques C_{ij} , le module de cisaillement G , le module de Young E (en GPa), le coefficient de Poisson ν , le facteur d'anisotropie de Zener A , le module de compressibilité B et le rapport B/G pour les trois composés AIP, RbC et SrC dans les deux structure B1 et B3.

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	G	E	ν	A	B	B/G
AIP/ZB	79.11	27.68	41.84	34.41	82.19	0.19	1.62	44.82	1.30
	132.25 ^[17]	67.50 ^[17]	76.55 ^[17]	-	-	-	-	-	-
RbC/Rs	18.89	5.83	6.82	7.38	17.84	0.07	1.04	10.18	1.83
	26.2 ^[06]	5.00 ^[06]	6.66 ^[06]	7.98 ^[06]	19.63 ^[06]	0.23 ^[10]	3.10 ^[06]	-	1.51 ^[06]
RbC/ZB	13.91	5.99	8.80	6.68	15.37	0.20	2.22	9.01	1.35
	10.1 ^[06]	7.20 ^[06]	4.50 ^[06]	2.86 ^[06]	7.68 ^[06]	0.34 ^[06]	3.14 ^[06]	-	2.85 ^[06]
SrC/Rs	79.61	28.11	28.26	27.26	68.11	0.24	1.09	45.25	1.66
	87 ^[06]	26.8 ^[06]	25.6 ^[06]	27.37 ^[06]	68.75 ^[06]	0.26 ^[06]	0.85 ^[06]	-	1.72 ^[06]
	89 ^[10]	30 ^[10]	25 ^[10]	27 ^[10]	68 ^[10]	0.27 ^[10]	-	50 ^[10]	0.54 ^[10]
SrC/ZB	42.98	28.80	23.23	14.46	37.94	0.31	3.27	33.4	2.31
	35.0 ^[06]	32.4 ^[06]	9.30 ^[06]	4.39 ^[06]	12.62 ^[10]	0.43 ^[06]	7.15 ^[06]	-	7.57 ^[06]
	57 ^[10]	27 ^[10]	30 ^[10]	22 ^[10]	56 ^[10]	0.25 ^[10]	-	56 ^[10]	0.59 ^[10]

III.02. Les alliages $\text{Al}_{1-x}\text{Rb}_x\text{P}$ et $\text{Al}_{1-x}\text{Sr}_x\text{P}$

III.02.01. Méthodes de calcul

Les calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéaires à potentiel complet (FP-LAPW) [02] dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [18], telle qu'implémentée dans le package Wien2k [03]. L'échange et la corrélation ont été traités dans l'approximation du gradient généralisé dépendant du spin (spin-GGA) [19]. Une super-cellule de 16 atomes était construite pour les deux concentrations ($x=0.25$ et $x=0.75$) et une cellule de 4 atomes pour $x=0.5$ et pour la phase non magnétique et les deux phases magnétiques FM et AFM. La précision de l'ensemble de base est déterminée par $RK_{\max} = 8$ et l'intégration de l'espace k par maillage de 1000 k -points dans toute la zone de Brillouin sans changement durant le calcul non magnétique et ferromagnétique, par contre on a varié le nombre de k -points 1000, 200 et 300 points pour les 3 concentrations AFM respectivement. Nous avons optimisé les paramètres du réseau dans les phases NM, FM et AFM avant d'effectuer le calcul de l'énergie totale.

III.02.02-Les propriétés structurales

La structure cristalline approuvée est Zinc Blend car elle est la plus favorable pour l'épitaxie et parce que c'est la structure de stabilité du composé mère. Après fixer notre choix sur la structure, nous avons étudié la stabilité magnétique de ces composés que nous avons déterminés par la variation de l'énergie totale du système en fonction du volume ; les valeurs obtenues ont été ajustées par l'équation d'état de Murnaghan cité précédemment Réf [5].

D'après les figures, il est clair qu'il y a un écart énergétique entre les trois phases étudiées, et puisque la phase FM correspondant à l'énergie la plus basse donc c'est la phase la plus stable pour les deux alliages et pour les différentes concentrations ; le paramètre de réseau a , le module de compressibilité B ainsi sa dérivé B' pour les deux composés seront

regrouper dans le tableau III.I. Car le travail est nouveau, on n'a pas des data pour comparer.

Tableau III.4 : paramètres de maille a (Å), le module de compressibilité B_0 (GPa), la dérivé B' pour la phase magnétique la plus stable des composés $Al_{1-x}Rb_xP$ et $Al_{1-x}Sr_xP$.

paramètre	a [Å]	B[Gap]	B'	Phase magnétique
composé				
$Al_{1-0.25}Rb_{0.25}P$	5.934	44.16	4.52	FM
$Al_{1-0.50}Rb_{0.50}P$	4.104	21.60	3.17	FM
$Al_{1-0.75}Rb_{0.75}P$	5.933	11.86	4.97	FM
$Al_{1-0.25}Sr_{0.25}P$	5.904	52.87	3.51	FM
$Al_{1-0.50}Sr_{0.50}P$	3.958	36.98	3.33	FM
$Al_{1-0.75}Sr_{0.75}P$	6.612	27.9316	3.97	FM

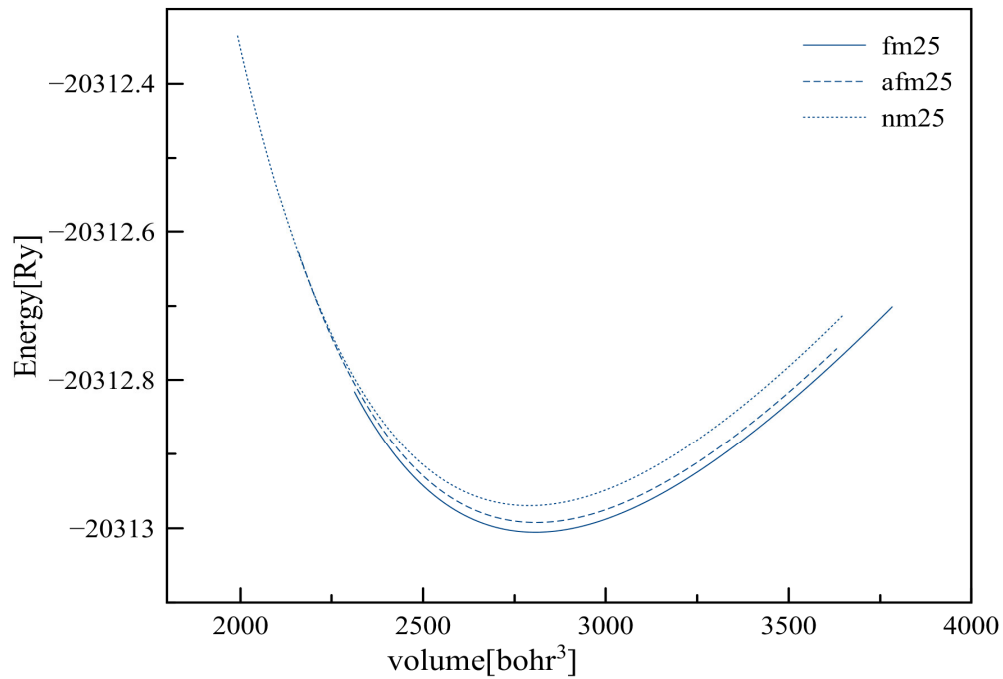


Figure III.11. L'énergie totale en fonction du volume pour Al_{1-0.25}Rb_{0.25}P.

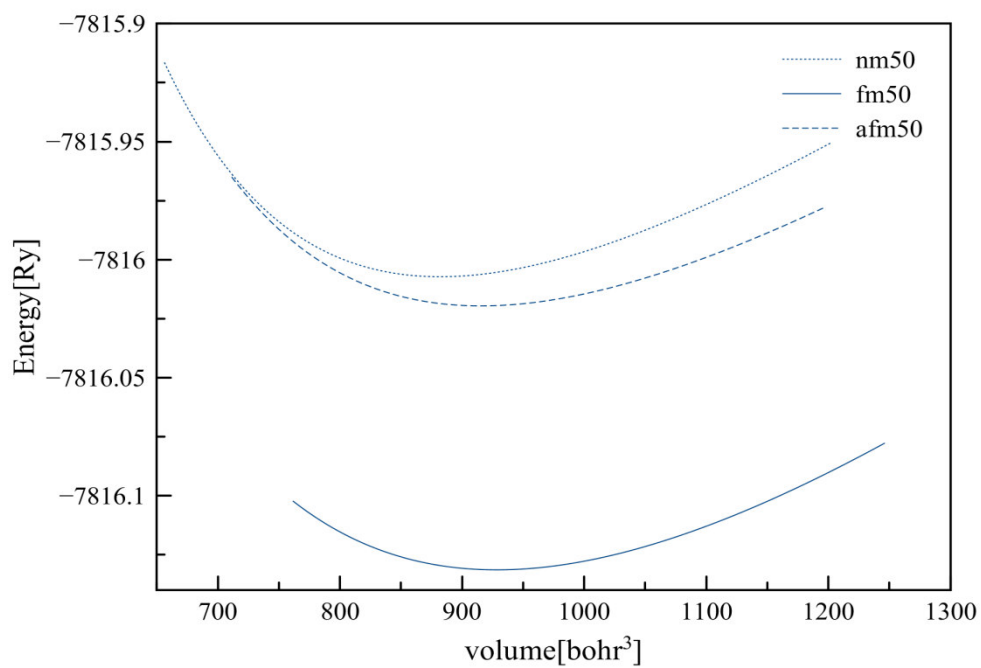


Figure III.12. L'énergie totale en fonction du volume pour Al_{1-0.50}Rb_{0.50}P.

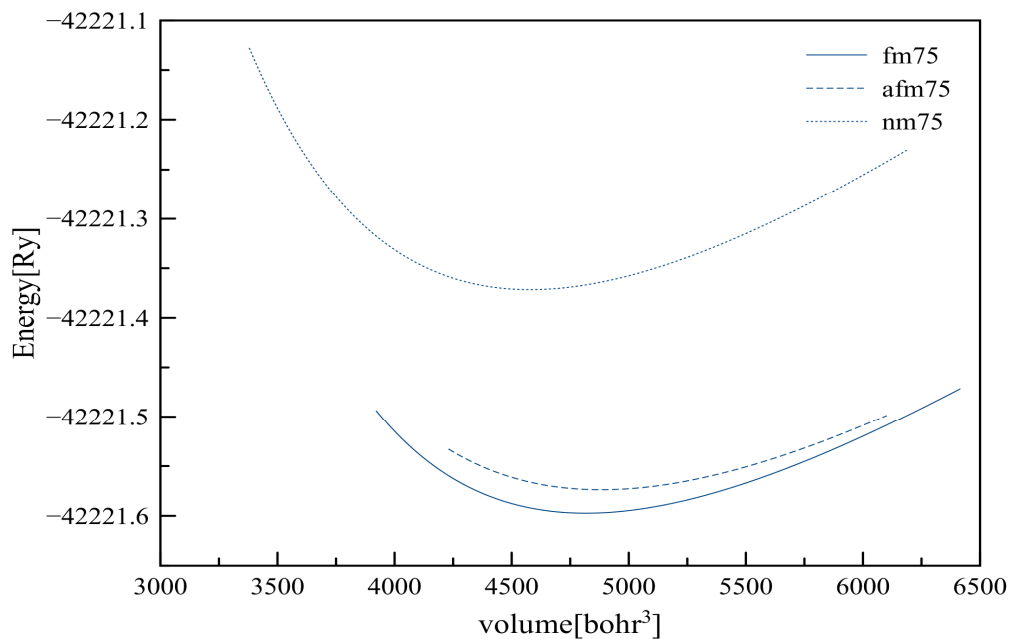


Figure III.13. L'énergie totale en fonction du volume pour Al_{1-0.75}Rb_{0.75}P.

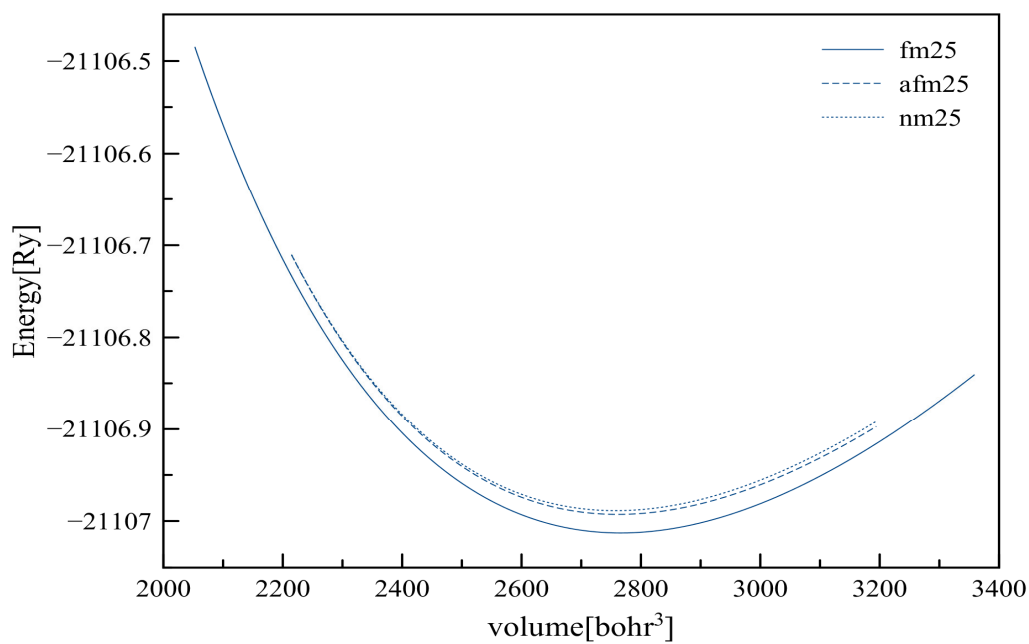


Figure III.14. L'énergie totale en fonction du volume pour Al_{1-0.25}Sr_{0.25}P.

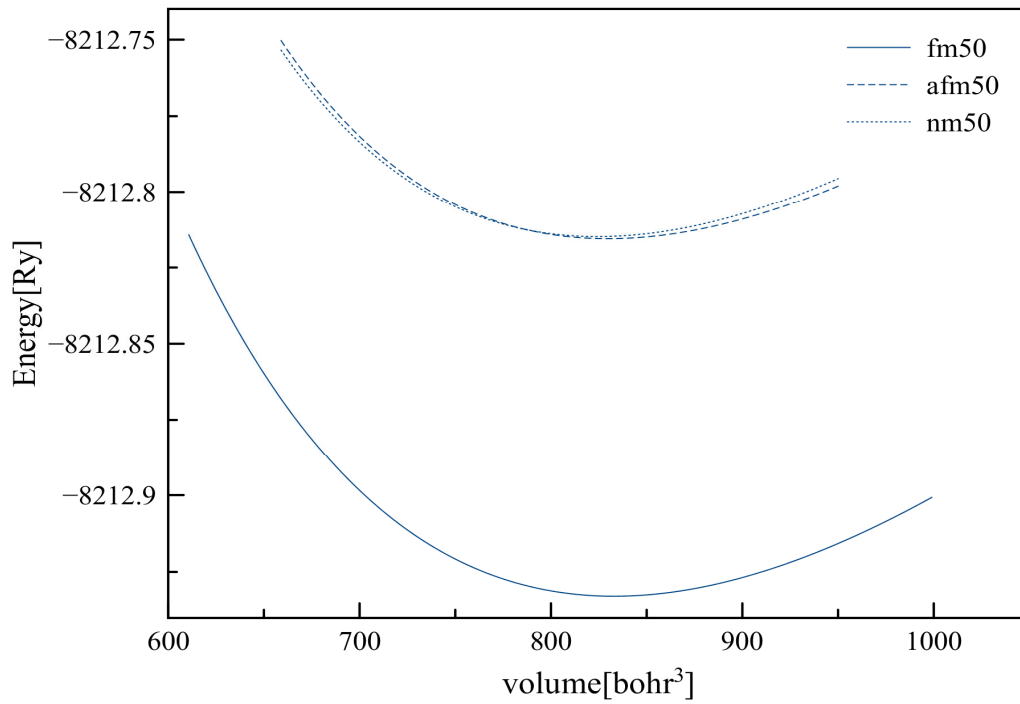


Figure III.15. L'énergie totale en fonction du volume pour Al_{1-0.50}Sr_{0.50}P.

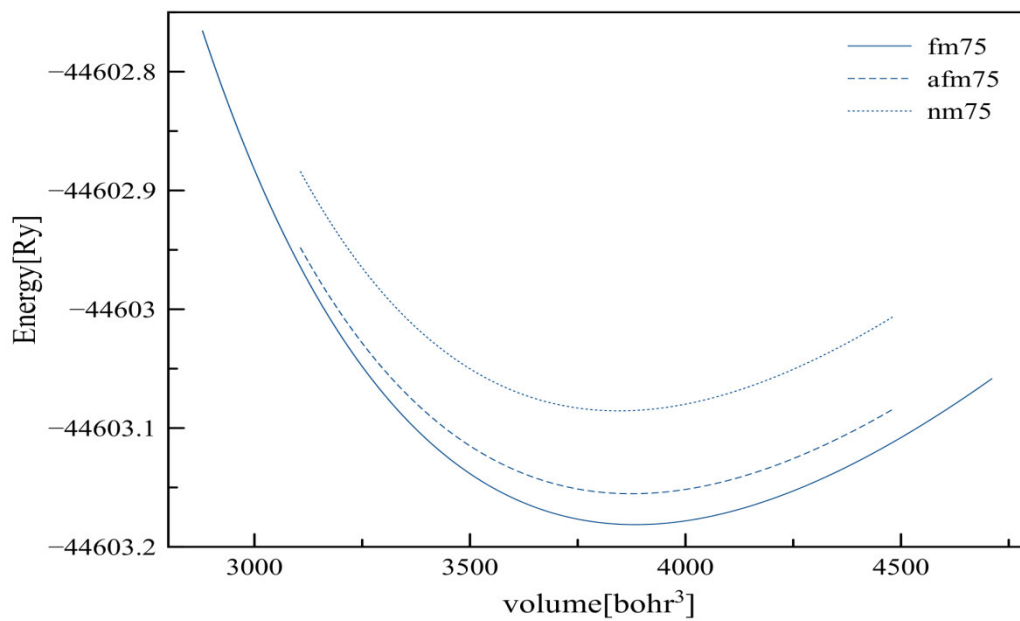


Figure III.16. L'énergie totale en fonction du volume pour Al_{1-0.75}Sr_{0.75}P.

III.02. 03-Propriétés électroniques et magnétiques

Afin de mieux comprendre l'aspect électronique et magnétique de ces alliages ; un calcul des structures de band d'énergies était fait suivant les haut points de symétrie dans la première zone de Brillouin en utilisant l'approximation GGA. D'après figures de III-16 à III-23 ,nous remarquons que les deux composés ont un gap direct dans la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$ Pour $x=0.25$ et $x=0.75$ et un gap indirect pour $x=0.50$; si la notion du gap est citée donc il s'agit du semi-conducteur mais ce caractère on le voit seulement dans la canal du spin up (\uparrow) et dans la canal du spin dn (\downarrow) on voit clairement que ces composés réagissent comme conducteurs et c'est la définition de demi-métallique .

Une hybridation $s-p$ est apparue entre les états $5s^1$ et $3s^2$ d'atome Rb et Sr respectivement et les états $3p^3$ d'atome de phosphore (P) , elle conduit a un moment magnétique égal a $2\mu_B$ avec Rb et $1\mu_B$ avec Sr ,les résultats totaux de trois concentration sont regroupe dans **le tableau III.5**.

Tableau III.05: valeurs du gap E_g (eV), du gap demi-métallique (the half-metallic gap) E_{HM} (eV), du moment magnétique par atome, de la région interstitielle μ_i et du moment magnétique total $\mu_{tot}(\mu_B)$

Composé	E_g	E_{HM}	$\mu(atm1)$ Al	$\mu(atm2)$ Rb/Sr	$\mu(atm3)$ P	μ_i	μ_{tot}
$Al_{1-0.25}Rb_{0.25}P$	1.38	0.18	0.009	0.182	0.316	1.04	4.00
$Al_{1-0.50}Rb_{0.50}P$	0.87	0.20	0.14	0.05	0.71	0.47	2
$Al_{1-0.75}Rb_{0.75}P$	1.05	0.25	0.10	0.12	1.18	2.17	12
$Al_{1-0.25}Sr_{0.25}P$	1.80	0.20	0.003	0.08	0.16	0.52	2.00
$Al_{1-0.50}Sr_{0.50}P$	1.03	0.25	0.09	0.02	0.34	0.23	1
$Al_{1-0.75}Sr_{0.75}P$	0.90	0.3	0.037	0.085	0.53	1.35	6.04

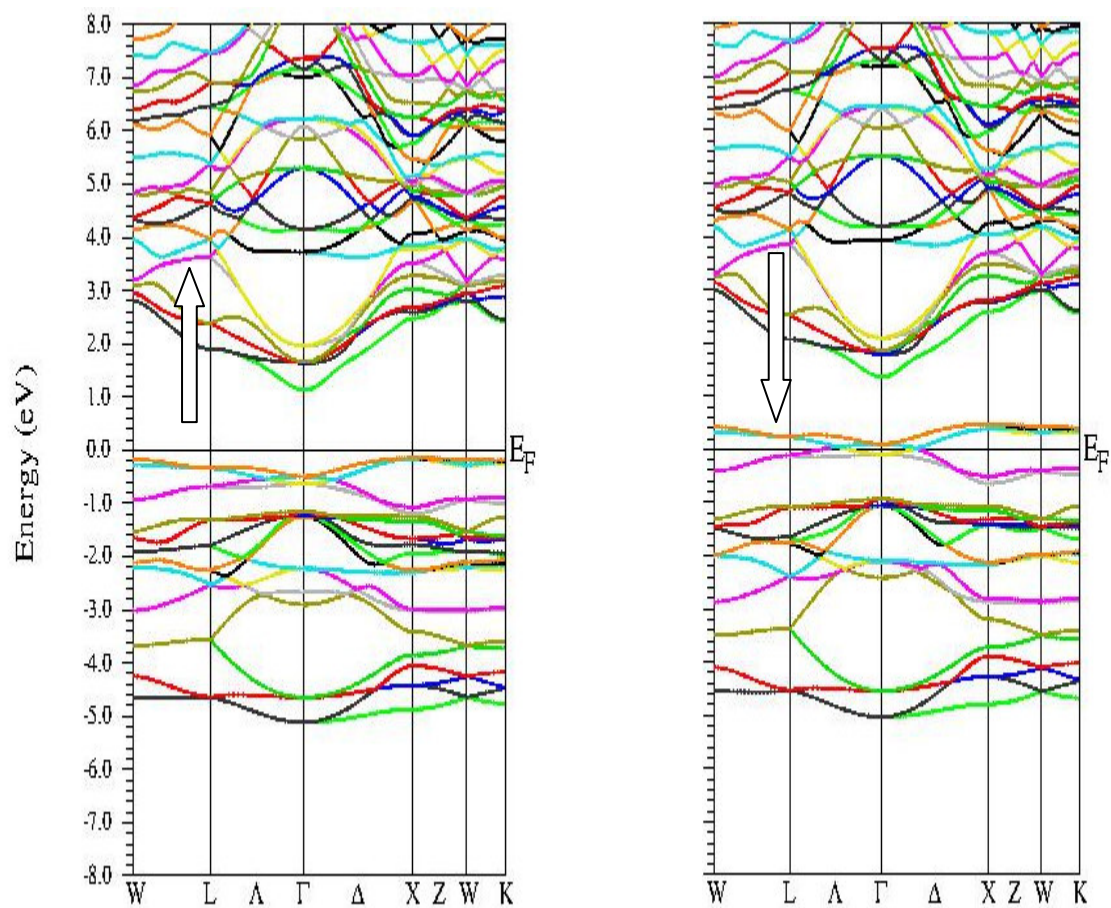


Figure III.16. Structure de bandes d'énergies du composé $\text{Al}_{1-0.25}\text{Rb}_{0.25}\text{P}$.

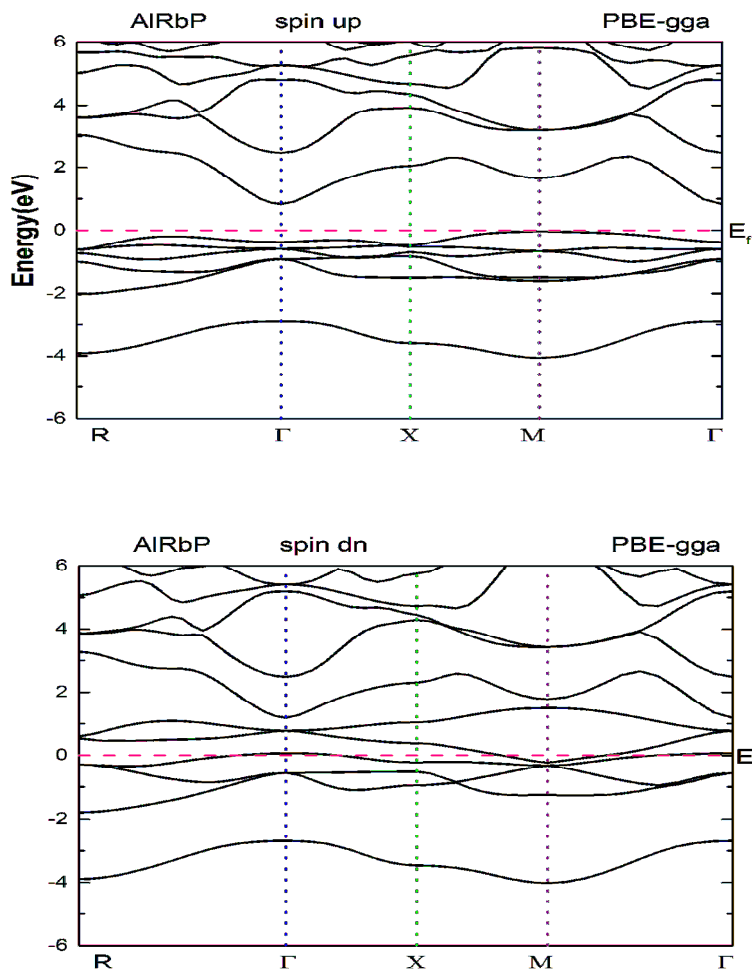


Figure III.17. Structure de bandes d'énergies du composé $Al_{1-0.50}Rb_{0.50}P$

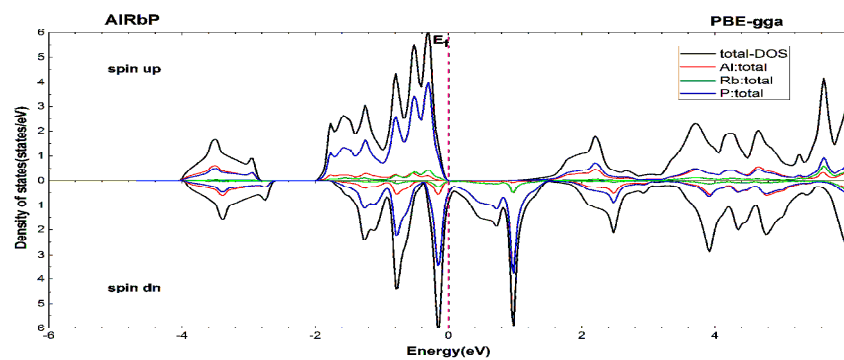


Figure III.18. Densité totale des états de l'alliage $Al_{1-0.50}Rb_{0.50}P$

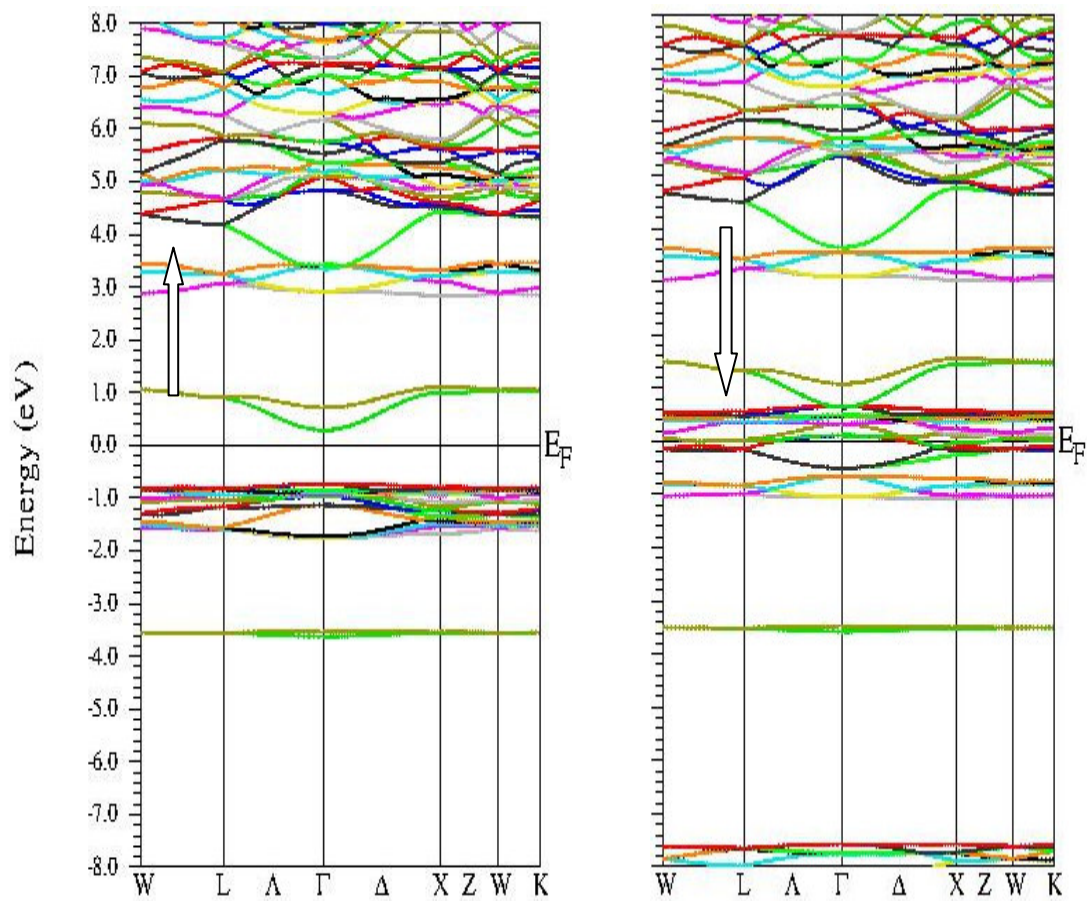


Figure III.19. Structure de bandes d'énergies du composé $\text{Al}_{1-0.75}\text{Rb}_{0.75}\text{P}$.

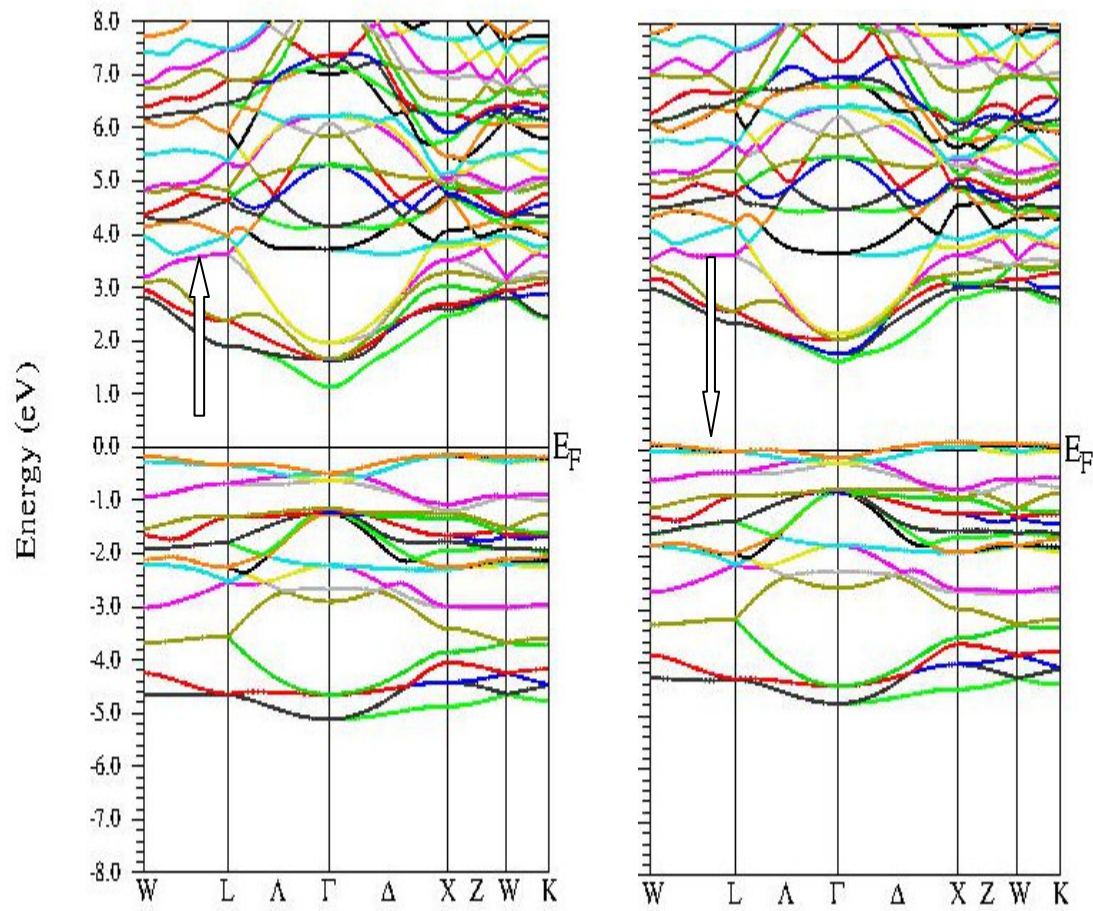


Figure III.20. Structure de bandes d'énergies du composé $\text{Al}_{1-0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{P}$.

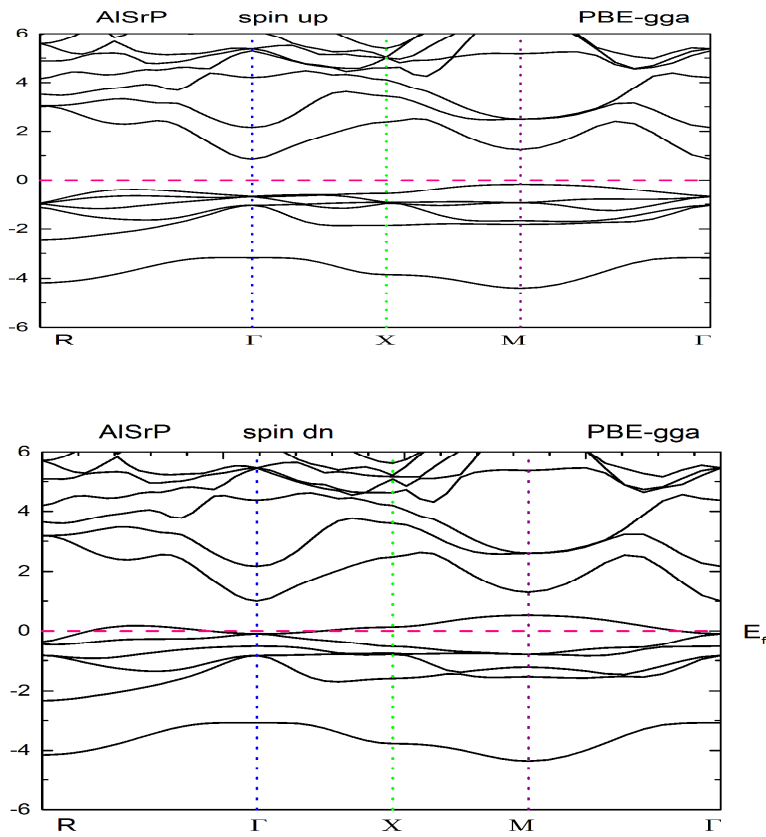


Figure III.21. Structure de bandes d'énergies du composé $\text{Al}_{1-0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{P}$.

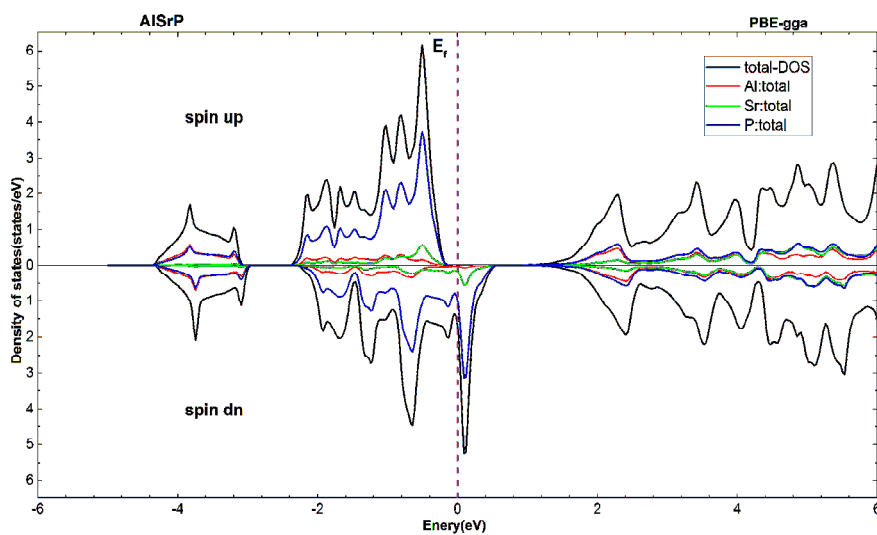


Figure III.22. Densité totale des états de l'alliage $\text{Al}_{1-0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{P}$.

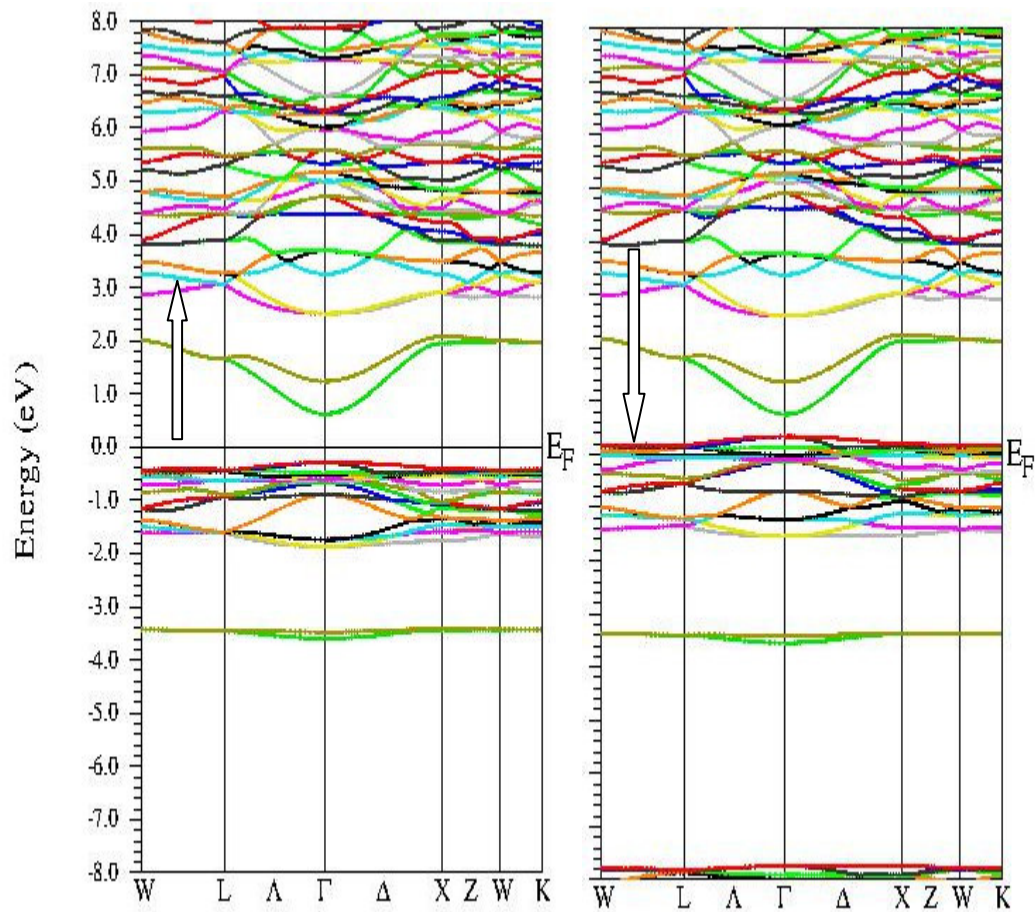


Figure III.23. Structure de bandes d'énergies du composé $\text{Al}_{1-0.75}\text{Sr}_{0.75}\text{P}$.

III. 03. L'alliage $Rb_{1-x}Sr_xC$

III.03.01.Méthodes de calcul

Les calculs ont été effectués en utilisant l'approche du pseudo-potential des ondes planes dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [01] telle qu'elle est mise en œuvre dans le paquet Quantum-ESPRESSO [18]. Nous avons utilisé l'approximation de gradient généralisée (GGA) [19] de Perdew, Burke, et Ernzerhof (PBE) [04] pour traiter le potentiel de corrélation des échanges. La méthode de l'onde augmentée par projecteur (PAW) [20] a été utilisée avec un schéma scalaire-relativiste avec des corrections de base non linéaires. Les coquilles de valence considérées dans tous les calculs étaient les suivants : $4p^6$, $5s^1$ pour Rb, $4p^6$, $5s^2$ pour Sr, et $2s^2$, $2p^2$ pour C. La coupure des ondes planes a été portée à 45 Ry, où la technique de frotis gaussienne a été utilisée. Pour modéliser le $Rb_xSr_{1-x}C$ avec des concentrations différentes, nous avons construit une super-cellule de $2 \times 2 \times 1$ 32 atomes. Le paramètre de réseau de chaque concentration a été optimisé par rapport à l'énergie totale après une relaxation complète de positions de l'atome à l'intérieur de la structure cristalline. La zone de Brillouin (BZ) a été intégrée à l'aide du Monkhorste-Pack [21] avec une maille de $3 \times 3 \times 4$.

III.03.02.Les propriétés structurales

L'étude de l'alliage ternaire $Rb_xSr_{1-x}C$ a été réalisée en faisant varier la composition de Rb de $x = 0$ à $x=1$ correspondant respectivement à la RbC et à la SrC pures. Même si les composés binaires se cristallisent dans la structure NaCl, ils présentent les mêmes propriétés électroniques et magnétiques dans plusieurs structures, en particulier la structure zinc-blende. L'objectif de cette section est de voir la variation du paramètre de réseau de l'alliage $Rb_xSr_{1-x}C$ dans la structure du zinc blende selon la loi de Vegard [22]. Le paramètre du réseau a été calculé en optimisant l'énergie totale pour $x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$ et 1. Si l'on considère que les liaisons ont tendance à conserver leur longueur naturelle, ce la induit une forte distorsion des liaisons individuels dans la

structure, et donc une déviation par rapport à l'approche Vegard le droit est respecté. Afin d'estimer le degré de déviation, nous avons ajusté les valeurs calculées avec la relation ;

$$a_{(Rb_x Sr_{1-x} C)} = a_{(Vegard)} - \delta_a x(1 - x) \quad (\text{III.13})$$

Où
$$a_{(Vegard)} = xa_{(RbC)} + (1 - x)a_{(SrC)} \quad (\text{III.14})$$

et δ_a est le paramètre d'écart.

La figure III.24 (a) montre la variation du paramètre de réseau en fonction de la composition de Rb. Comme prévu, le paramètre de réseau de l'alliage $Rb_xSr_{1-x}C$ augmente avec une composition x croissante en partant de SrC à RbC. L'écart par rapport à la loi de Vegard, clairement visible sur la figure, est $a = 0.4 \text{ \AA}$. Cette déviation est généralement attribuée aux effets de relaxation structurelle qui ne sont pas pris en compte par le Vegard loi. Ces effets sont liés, entre autres, à l'inadéquation du réseau entre les composés parents purs, ce qui se révèle être $\sim 16\%$. La figure III.24 (b) montre la variation des longueurs de liaison Sr – C et Rb – C en fonction de la composition Rb. Sur la base de l'approximation VCA, les longueurs de liaison doivent être identiques et varient linéairement avec la concentration x , comme le montre la figure III.24 (b) (ligne rouge pointillée). Ici, on voit clairement que la distance Rb – C augmente avec la composition Rb tandis que la distance Sr – C reste constante. De plus, les deux longueurs de liaison sont différentes et plus proches de celles des composés parents que celles prédites par le VCA. Ce comportement est également lié à la relaxation structurelle, car chaque carbone de la cellule est entouré d'un mélange d'atomes Sr et Rb, définissant ainsi une coquille avec deux liaisons différentes, Sr – C et Rb – C.

III.03.03. Les propriétés électroniques et magnétiques

Nous nous concentrons maintenant sur les propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage $Rb_xSr_{1-x}C$. C'est intéressant pour montrer la tendance qui se dégage lors de la variation de la composition Rb, et également déterminer si

l'alliage est semi-conducteur ou semi-métallique. Les valeurs obtenues de la différence d'énergie EAFM-FM entre les états AFM et FM sont répertoriés dans le tableau III.6. Puisque la valeur positive ou négative de EAFM-FM signifie FM ou AFM état, respectivement, on peut voir que la commande FM est plus favorable pour l'alliage riche en Sr, tandis que riche en Rb l'alliage a tendance à être anti-ferromagnétique. Les valeurs calculées des moments magnétiques totaux par cation sont illustrés dans le tableau III.6. Comme prévu, il se situe entre 2 et 3 μB , ce qui correspond à ceux de SrC et les composés RbC, respectivement. La figure III-25 montre les structures de bande pour l'alliage $\text{Rb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}$ dans la phase zinc-blende pour $x = 0.125, 0.5$ et 0.875 (à titre de comparaison). La première analyse notable concerne la nature de la bande interdite. Sur la figure, nous pouvons voir une transition directe au point, contrairement au composés parent. La même transition directe est également observée pour d'autres compositions Rb. La seconde analyse est la demi-métallicité observée dans la partie de spin minoritaire, sauf dans le cas $x = 0.875$, où la structures de bande des deux parties de spin ont un caractère semi-conducteur sans qu'aucune bande ne traverse le niveau de Fermi. Afin de mieux comprendre les propriétés magnétiques de l'alliage $\text{Rb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}$, la densité de spin des états a été calculé pour x allant de 0.125 à 0.875 dans l'état FM et représenté sur la figure III.26. Nous voulions montrer uniquement la région énergétique autour du niveau de Fermi qui est la partie la plus intéressante. Afin de mieux comprendre la tendance en fonction de la teneur en Rb, nous avons calculé les valeurs d' E_x et E_b , défini précédemment, de chaque concentration x . La figure III.27 montre la variation d' E_x et E_b en fonction de la composition x . À partir de ces valeurs, nous voyons qu' E_x et E_b atteignent des valeurs limites à $x = 0$ et 1 qui correspondent à ceux des composés parents. Comme le montre la figure III.27, E_x augmente avec l'augmentation de x , tandis qu' E_b diminue. Cela induit une augmentation du soi-disant retournement entre les états p majoritaires et minoritaires. On peut donc associer cette différence entre les p -orbitales majoritaires et minoritaires au état

de l'alliage $\text{Rb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}$. En effet, pour de petites valeurs d' x , l'alliage tend vers un matériau ferromagnétique avec une grande bande p , lorsqu' x augmente, l'alliage devient un semi-conducteur avec une bande p étroite.

Tableau III.6: paramètres de maille a , la différence d'énergie entre les deux états AFM et l'FM ($E_{\text{AFM-FM}}$), le moment magnétique total m_{tot} et l'état magnétique la plus stable pour les différentes concentrations.

Composé chimique	a (Å)	$E_{\text{AFM-FM}}$ (meV/cation)	m_{tot} ($\mu\text{B}/\text{cation}$)	État magnétique
SrC	6.13	74.3	2.0	FM
$\text{Rb}_{0.125}\text{Sr}_{0.875}\text{C}$	6.21	61.2	2.125	FM
$\text{Rb}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{C}$	6.30	41.6	2.25	FM
$\text{Rb}_{0.375}\text{Sr}_{0.625}\text{C}$	6.40	27.0	2.375	FM
$\text{Rb}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{C}$	6.51	12.2	2.5	FM
$\text{Rb}_{0.625}\text{Sr}_{0.375}\text{C}$	6.64	-17.3	2.625	AFM
$\text{Rb}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{C}$	6.79	-21.6	2.75	AFM
$\text{Rb}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{C}$	6.95	-23.4	2.875	AFM
RbC	7.10	-326.0	3.0	AFM

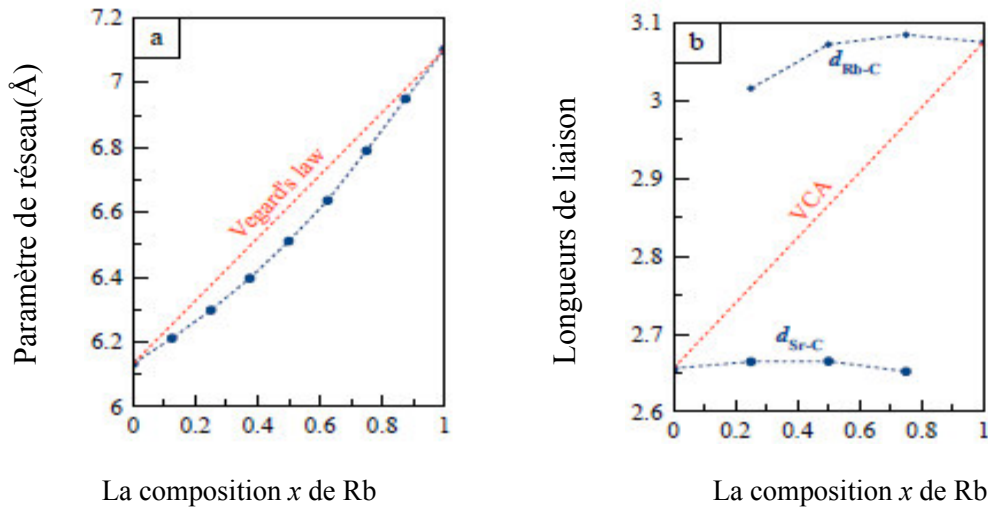


Figure III.24. a) La variation du paramètre de reseau en fonction de la composition Rb. La courbe bleue en pointillés et la ligne rouge en pointillés correspondent respectivement aux équations (III.13) et (III.14). b) La variation des longueurs des liaisons en fonction de la composition Rb, la ligne rouge pointillée correspond à la variation EVC. Les cercles remplis sont les valeurs calculées.

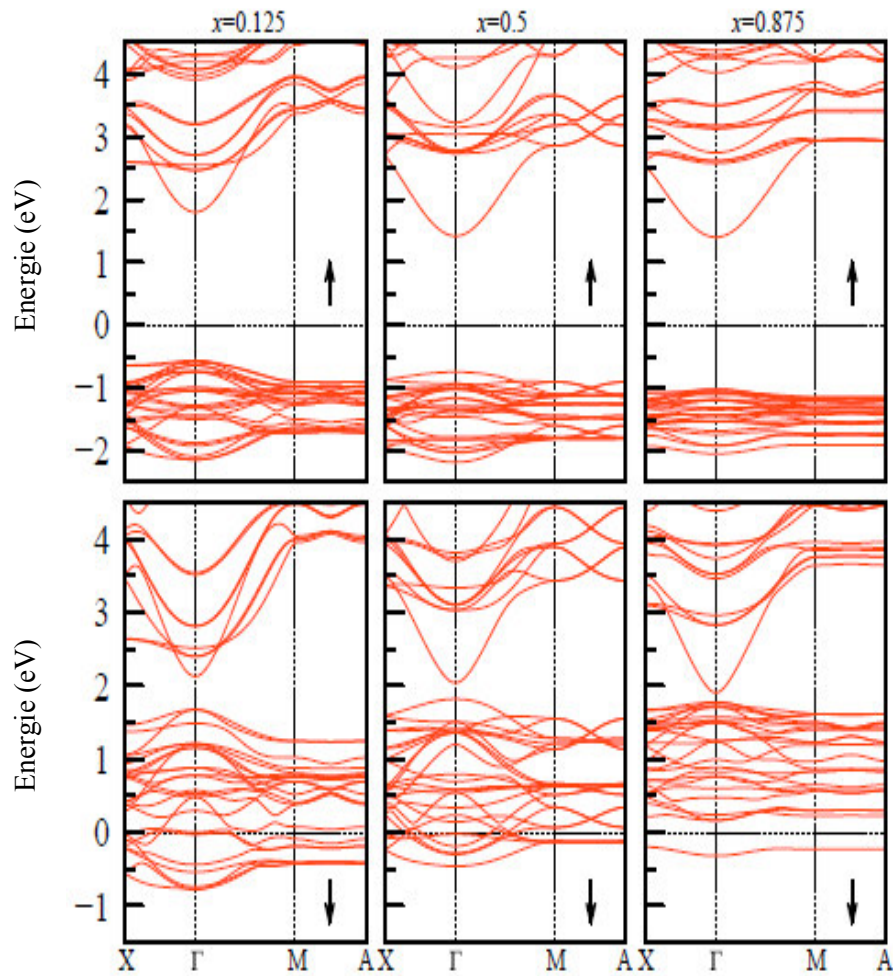


Figure III.25. Structures de bandes de spin polarisées de l'alliage $\text{Rb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}$ dans la phase Zinc blend FM pour $x = 0.125, 0.5$ et 0.875 . L'énergie de Fermi est fixée à zéro.

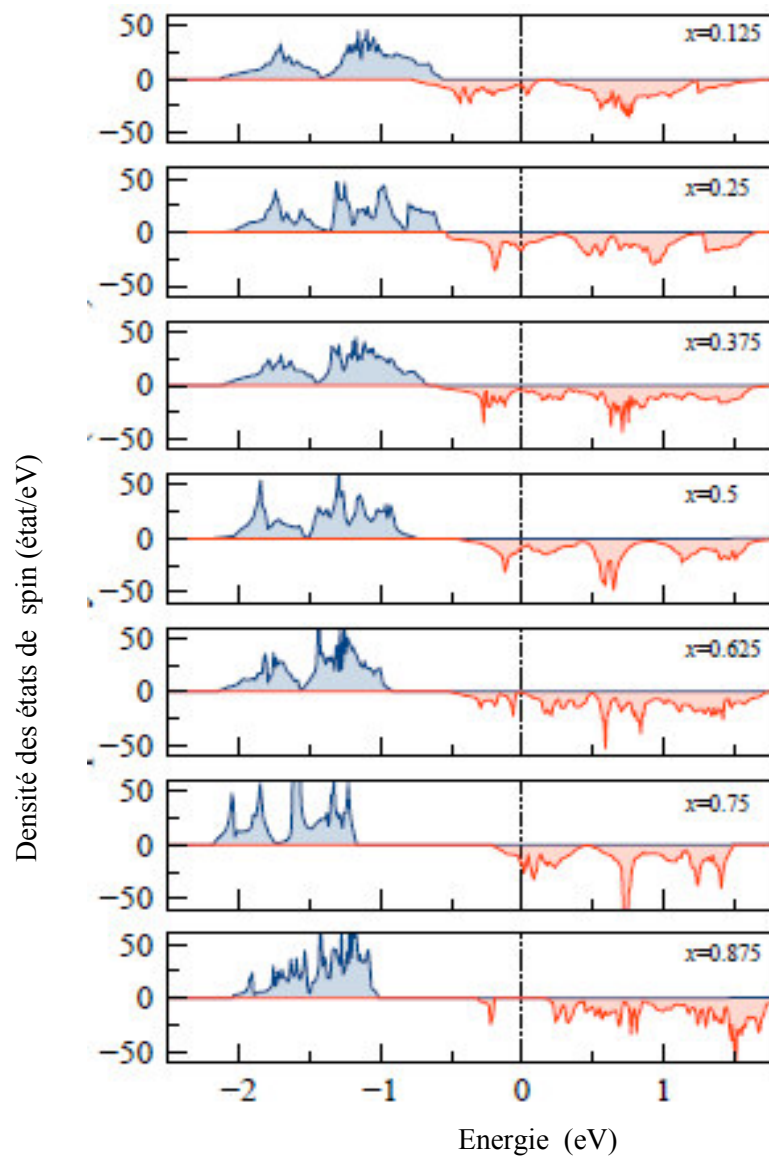


Figure III.26. Densité totale des états de l'alliage $\text{Rb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}$ dans la phase zinc blende FM pour $x = 0.125$ à 0.875 . L'énergie de Fermi est fixée à zéro.

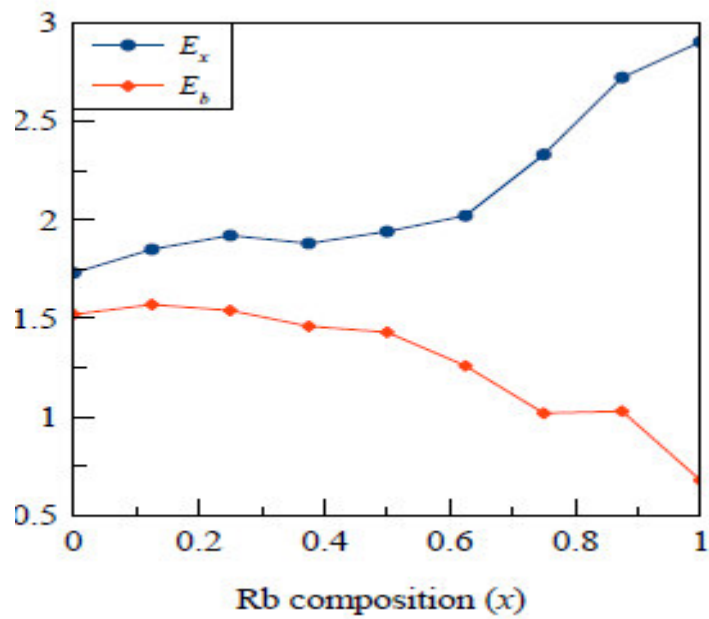


Figure III.27. Le fractionnement d'échange E_x et la largeur de bande de l'orbitale p de valence E_b du maximum de la bande de valence (VBM) en fonction de la composition de Rb. Les valeurs sont celles de la phase de blende de zinc FM de l'alliage $Rb_xSr_{1-x}C$.

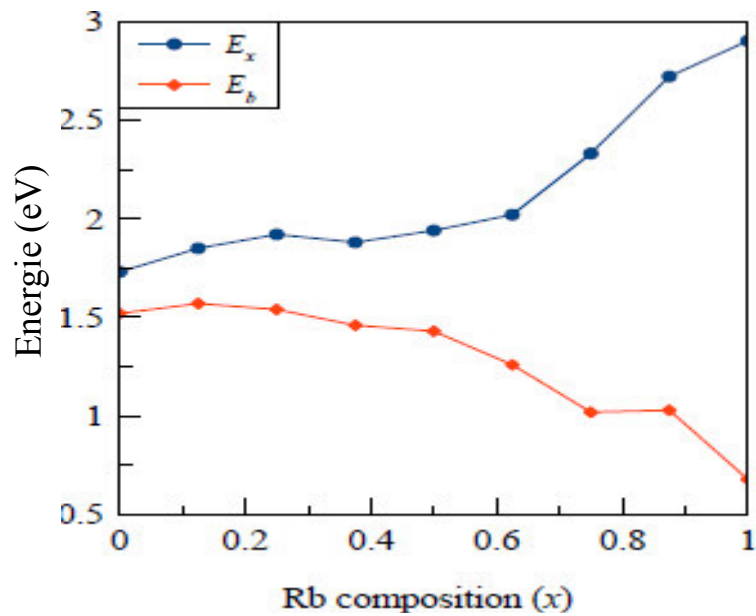


Fig III.27 Le fractionnement d'échange E_x et la largeur de bande de l'orbitale p de valence E_b du maximum de la bande de valence (VBM) en fonction de la composition de Rb. Les valeurs sont celles de la phase de blende de zinc FM de l'alliage $Rb_xSr_{1-x}C$.

Références

- [01] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, 864, (1964).
- [02] H.J.F.Jansen, A.J.Freeman, Phys. Rev. B. 30, 561, (1984).
- [03] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), ISBN 3-9501031-1-2, (2001).
- [04] J. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Letter. 77, 3865, (1996). F.
- [05] D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 244(1994).
- [06] A.Lakdja et al .Materials Science-Poland.35(3).2017.pp.436-469R.W.G.
- [07] Wenxu Zhang et al 1204.4233v2 [cond-mat.mtrl-sci] 23 Jun 2012
- [08] Rashid Ahmed, Fazal-e-Aleem, S. Javad Hashemifar, Hadi Akbarzadeh, Physica B 403(2008)1876.
- [09] B. Bouhafs, H. Aourag, M. Cartier, J. Phys.: Condens. Matter (2000) 5655
- [10] L. Beldi et al Materials Chemistry and Physics 237 (2019) 121875
- [11] Berrezoug et al Condensed Matter Physique
- [12] Andrea F. Young, Javier A. Montoya, Chrystele Sanloup, Michele Lazzeri, Eugene Gregoryanz and Sandro Scandolo, Phys. Rev. B 73,153102 (2006).
- [13] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Teubner, Leipzig, 1928.
- [14] A. Reuss, Z. Angew, Math Mech. 9 (1929) 49.

- [15] S.M. Saini, N. Singh, T. Nautiyal, S. Auluk, *J. Phys : Condens. Matter* 19 (2007)176203.
- [16] M.B. Stearns, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, in : H.P.J.W¹/₄in(Ed.), Landolt-Bornstein, New Series Group 3, vol.19, Part A, Springer, Berlin, 1986.
- [17] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, Ali H. Reshak, H. Baltache, M. Rabah, *Comput.Mater. Sci.* 38 (2006) 29.
- [18] Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, **21**, 395502, doi:10.1088/0953-8984/21/39/395502.
- [19] Perdew J.P., Wang Y., *Phys. Rev. B*, 1992, **45**, 13244–13249, doi:10.1103/PhysRevB.45.13244.
- [20] Kresse G., Joubert D., *Phys. Rev. B*, 1999, **59**, 1758–1775, doi:10.1103/PhysRevB.59.1758
- [21] Monkhorst H.J., Pack J., *Phys. Rev. B*, 1976, **13**, 5188–5192, doi:10.1103/PhysRevB.13.5188
- [22] Vegard L., *Z. Phys.*, 1921, **5**, 17–26, doi:10.1007/BF01349680

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a été effectué en deux étapes. Dans la première, on a étudié les propriétés structurales, électroniques et élastiques des composés AIP, RbC et SrC par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW). Les paramètres structuraux d'équilibre sont obtenus en minimisant l'énergie totale en fonction du volume. On a trouvé que l'AIP se cristallise dans la structure ZB l'état non magnétique et pour l'RbC et le SrC se stabilisent dans l'état AFM B1 et FM B1 respectivement. La structure de bandes calculée pour ces composés binaires confirme la nature indirecte de la bande interdite pour l'AIP et le SrC, et un gap direct pour le RbC ; d'après les résultats, ces matériaux sont mécaniquement stables ou on voit que l'AIP est fragile le RbC ductile dans la structure RS et fragile dans la structure ZB tandis que le SrC possède des propriétés élastiques opposées de celles du RbC. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ce qui est disponible.

Ensuite, nous avons fait usage de la technique de la super cellule avec la méthode FP-LAPW pour étudier l'évolution des propriétés en fonction de la concentration des composés $Al_{1-x}Rb_xP$ et $Al_{1-x}Sr_xP$ nous avons constaté ainsi que

- La présence du gap seulement dans le Channel UP (caractère dem-métallique).
- Présence du moment magnétique d'origine d'une hybridation s-p
- Le module de compression du AIP est nettement supérieur à celui du $Al_{1-x}Rb_xP$ et $Al_{1-x}Sr_xP$, et que sa valeur diminue progressivement en ajoutant du Rubidium et du Strontium dans le composé. En même temps, le paramètre de maille augmente progressivement. Ceci est cohérent du moment que pour des paramètres de maille plus petits, la compressibilité du matériau diminue.

Concernant le troisième composant $\text{Rb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{C}$ nous avons utilisé la méthode pseudo-potential pour déchiffrer leurs différentes propriétés. On constate que le composé perd sa caractéristique ferromagnétique et devient antiferromagnétique à partir de la concentration $\text{Rb}_{0.625}\text{Sr}_{0.375}\text{C}$ et ça change en parallèle le moment magnétique de 2 pour SrC à $3\mu\text{B}$ pour RbC . Comme il est remarquable l'augmentation de paramètre du réseau. Enfin, nous concluons que les trois alliages peuvent être de bons candidats pour l'industrie électronique en particulier la spintronique en raison de leurs propriétés importantes.

Les résultats de cette étude serviront de bonne référence pour les futures études.

RÉSUMÉ

Une méthode de calcul Ab-Initio a été utilisée pour étudier les propriétés structurales, électroniques et élastiques des composés binaires

AIP, RbC et SrC, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). L'énergie de d'échange-corrélation est décrite dans l'approximation du gradient généralisé (GGA). D'après les résultats des propriétés électroniques, nous constatons que l'AIP et le SrC ont des bandes interdites indirectes et le RbC a un gap direct, mécaniquement ces matériaux sont stables ; comme on a utilisée la mêmes méthode pour étudie les propriétés des alliage ternaire $Al_{1-x}Rb_xP$ et $Al_{1-x}Sr_xP$;et une méthode pseudo- potentiel pour déchiffrer les propriétés du compose $Rb_{1-x}Sr_xC$ ces matériaux sont mécaniquement stables avec des caractères semi –métallique ou bien semi conducteurs (sa dépend du concentration) et un moment magnétique important . Une cohérence a été montrée entre nos résultats et d'autres calculs pris en compte de la différence des méthodes de calcul.

Mots clés:

FP-LAPW, pseudo- potentiel, DFT, Structure électronique, propriétés magnétiques, composés binaires, alliages.

ABSTRACT

An Ab-Initio calculation method was used to study the structural, electronic and elastic properties of AIP, RbC and SrC binary compounds, using the linearised augmented plane wave method (FP-LAPW). The exchange-correlation energy is described in the generalized gradient approximation (GGA). From the electronic properties results, we find that AIP and SrC have indirect band gap and RbC has a direct one, mechanically these materials are stable; as we used the same method to study the properties of the ternary alloys $Al_{1-x}Rb_xP$ and $Al_{1-x}Sr_xP$; and a pseudo potential method to decipher the properties of the $Rb_{1-x}Sr_xC$ compound, these materials are mechanically stable with semi-metallic or semi-conductive characteristics (depending on the concentration) and a large magnetic moment.

Consistency was shown between our results and other calculations taking into account the difference in calculation methods.

Key words:

FP-LAPW, pseudo potential, DFT, electronic structure, magnetic properties, binary compounds, alloys.

المخلص

تم استخدام طريقة Ab-Initio الحسابية لدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمرنة للمركبات الثنائية AIP و RbC و SrC ، باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة الخطية (FP-LAPW). يتم وصف طاقة الارتباط التبادلي في تقريب التدرج المعمم (GGA). من نتائج الخصائص الإلكترونية ، نجد أن AIP و SrC يحتوي على فجوات طاوقية غير مباشرة و RbC به فجوة مباشرة ، وهذه المواد مستقرة ميكانيكياً ؛ كما تم استخدام نفس الطريقة لدراسة خصائص السبائك الثلاثية $Al_{1-x}Rb_xP$ و $Al_{1-x}Sr_xP$ ؛ وطريقة احتمالية زائفة لفك رموز خصائص المركب $Rb_{1-x}Sr_xC$ ، هذه المواد مستقرة ميكانيكياً بخاصية شبه معدنية أو شبه موصلة (تعتمد على التركيز) وعزم مغناطيسي مهم . تم توضيح الاتساق بين نتائج حساباتنا والحسابات الأخرى مع مراعاة الاختلاف في طرق الحساب.

الكلمات الدالة:

FP-LAPW ، الاحتمال الزائف ، DFT ، الهيكل الإلكتروني ، الخصائص المغناطيسية ، المركبات الثنائية ، السبائك.