

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
ACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBÈS

THESE DE DOCTORAT

DE 3 ème CYCLE

Présentée par :

Mlle El Ahmar Yamina

Domaine : sciences de la matière

Filière : physique

Intitulé de la formation : simulation en physique des matériaux

Intitulée

**Etude *ab-initio* de la structure magnétique
de Mg_2X (X = Si, Ge, Sn) dopés
Gadolinium**

Soutenu le...../...../2019.

Devant le jury composé de :

Président : Mme. KACIMI Salima

Professeur, U. SBA

Examineurs :

Mme. AIT ABDERRAHMANE Samia

Professeur, U. SBA

Mr. BOUKORTI Abdelkader

Professeur, U. Mostaganem)

Mr. DAHANI Ameur

MCA. U de Saida

Directeur de thèse : Mr. ZAOUI Al

Professeur, U. SBA

Année universitaire : 2018/2019

Dédicace

À la mémoire de mes parents

Qui sont les personnes les plus chères à mon cœur.

J'espère que, du monde qui sont sien maintenant, ils apprécient cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours prié pour le salut de leurs âmes.

Quisse Dieu, le tout-puissant, les avoir en sa sainte miséricorde !

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué dans le laboratoire de Physique Computationnelle des Matériaux (LPCM) de l'Université de Sidi Bel-Abbès (sous la direction du Prof. A. Zaoui) dans le cadre de préparation du diplôme de Doctorat en Physique, option « simulation en physique des matériaux ».

Mes remerciements vont tout d'abord à ceux qui n'ont pas cru en moi et à mes capacités à relever ce défi car c'est grâce à eux que j'y suis parvenu, la citation de Mandela en est la preuve « Cela semble toujours impossible, jusqu'à ce qu'on le fasse ».

J'exprime mes remerciements à Mme KACIMI salima, Professeur à l'Université de Sidi Bel-Abbès, de présider le jury de ce soutenance.

Je remercie vivement Mr BOUKORTT Abdelkader Professeur à l'Université de Mostaganem , Mr DAHANI Ameer MCA à l'Université de Saida, et Mme. AIT ABDERRAHMANE Samia Professeurs à l'Université de Sidi Bel- Abbès en faisant parties de ce jury.

Un remerciement très particulier va à Mr ZAOUI ali, Professeur à l'Université de Sidi Bel-Abbès pour m'avoir permis de réaliser ce travail sous sa direction, pour sa disponibilité, son aide et surtout sa compréhension. Ainsi que de m'avoir proposé un sujet aussi passionnant qu'intéressant. Il m'a toujours encouragé et précieusement conseillé. Il m'a tout le temps réservé un accueil chaleureux et fructueux lors de toutes mes sollicitations. Je souhaite tout d'abord lui exprimer ma profonde gratitude.

Je voudrais aussi remercier chaleureusement chacun des membres du jury qui me font le grand honneur de juger ce travail.

Je tiens également à exprimer mes remerciements aux membres du laboratoire de Physique Computationnelle des Matériaux LPCM) de l'université de Sidi Bel Abbès ainsi qu'à tous mes enseignants.

Ensuite je tiens à remercier tous ceux qui d'une façon ou d'une autre ont contribué à la réalisation de ce travail ainsi que les membres de ma famille et en particulier mes chères sœurs et mes chères copines.

Et je termine par cette citation de Mère Teresa « Nous réalisons que ce que nous accomplissons n'est qu'une goutte dans l'océan. Mais si cette goutte n'existait pas dans l'océan, elle manquerait. ».

Pour mon cher collègue Mr HADDOUCHE zouaoui

C'est avec ces quelques lignes que je viens vous témoigner ma très grande satisfaction d'avoir collaborer avec vous sur le projet qui nous a, un temps, réunis. Je vous suis reconnaissante de m'avoir apporté bien plus que votre soutien, votre professionnalisme et votre savoir-faire. Pour réaliser ce projet avec succès, nul doute que je n'aurai pas pu rencontrer pareil collaborateur que vous. Votre vision, votre talent et votre investissement ont permis de mener à bien cette formidable aventure professionnelle.

Sachez que ces quelques mots ne sont qu'une infime partie de ma reconnaissance et ne peuvent suffire à remplir ma jarre de remerciements et d'éloges à votre égard. Ce fut, pour moi, un très grand honneur d'avoir à mes côtés une personnalité aussi dévouée et talentueuse, qui malgré les obstacles et les difficultés rencontrés, a toujours su faire preuve de recul, d'exigences et de persévérance. Ainsi, le travail accompli dépasse largement mes attentes et mes espérances et je le dois en grande partie à votre contribution, qui fut une aide précieuse.

Sans jamais perdre de vue l'objectif à atteindre, vous avez usé de toutes vos compétences et votre dévouement n'a d'égal que votre humilité et votre intégrité. Le succès rencontré est indéniablement votre succès.

Consciente aujourd'hui que je vous dois beaucoup, je vous fais part de ma disponibilité si au besoin, le temps ou un nouveau challenge, nous donnait l'occasion de collaborer ensemble. Certes, mon soutien sera probablement moins prolifique, mais je m'engage à mettre tout mon dévouement pour que notre collaboration soit satisfaisante et qu'elle puisse s'exprimer pleinement. Je me permets de vous exprimer à nouveau ma gratitude et mes sincères remerciements.

الملخص بالعربية:

استعملت نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) القائمة على طريقة الموجات المستوية المعدلة الخطية لجهد تام (FP-LAPW) لدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية للمركبات Mg_2X ($X= Si, Ge$ et Sn) في الصيغة البلورية من نوع CaF_2 . ضمن تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) تم تحديد أبعاد البلورة من خلال حساب ثابت الشبكة ومعاملات الانضغاطية ومشتقاتها وحساب الحجم لكل مركب و أسلوب نهج باك جونسون المعدل (mBJ-GGA-PBE) لحساب مستويات الطاقة وتحديد فجوة الطاقة. تبين من بنية النطاق الإلكتروني وكثافة الحالات أن المركبات (Mg_2X ($X= Si, Ge$ et Sn)) لها فجوة غير مباشرة في الاتجاه $\Gamma \rightarrow X$.

خصص الجزء الثاني لدراسة المغناطيسية في أشباه الموصلات (Mg_2X ($X= Si, Ge$ et Sn)) المنشطة (Gd) باستخدام التقريبيين GGA + U و GGA لمصطلح التبادل والارتباط. لحساب تأثيرات الارتباط الموجودة في الطبقات المعبئة جزئياً (Gd) استخدمنا العامل Hubbard U بقيمة متغيرة في هامش يتراوح بين 2-8 إلكترون فولت ($Mg_{62}Gd_2X_{32}$ ($X= Si, Ge$ et Sn)) المنشطة Gd هي مركبات معدنية مغناطيسية لها قيم كبيرة لدرجة حرارة كوري تبين ان التقريبيين (GGA + U et mBJ + U) يعطيان أفضل وصف للخصائص الإلكترونية والمغناطيسية للمركبات (Mg_2X ($X= Si, Ge$ et Sn)) S والنقية والمنشطة.

الكلمات المفتاحية: (النظرية الوظيفية للكثافة) DFT , Density Functional Theory , FP-LAPW ، GGA + U ؛ أشباه الموصلات (Mg_2X ($X= Si, Ge, Sn$))؛ المغناطيسية (فرومغناطيسية) . الأرض النادرة، Godalonium Gd.

Résumé (en Français)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est utilisée pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé Mg_2X ($X=Si, Ge$ et Sn). Dans la structure antiflorite de type CaF_2 . En utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) et l'approximation de Becke-Johnson modifiée (mBJ-GGA-PBE) pour l'énergie et le potentiel d'échange-corrélation. Les paramètres de maille, les modules de compressibilités et leurs dérivées premières par rapport à la pression calculés sont en bon accord avec d'autres données théoriques et expérimentales. La structure de bande électronique et la densité d'états montrent que les composés Mg_2X ($X=Si, Ge$ et Sn) possèdent un gap indirect suivant la direction $\Gamma \rightarrow X$.

La deuxième partie a été consacrée à l'étude du ferromagnétisme dans les semiconducteurs Mg_2X ($X= Si, Ge$ et Sn) dopés au gadolinium Gd. En utilisant les deux approximations GGA et GGA+U pour le terme d'échange et de corrélation.

Pour rendre compte des effets de corrélation existant dans les couches localisés f (Gd) partiellement remplies, pour ces matériaux, nous avons utilisés le paramètre Hubbard U , les valeurs de U sont variées dans une marge entre 2-8 eV. $Mg_{62}Gd_2X_{32}$ ($X = Si, Ge$ et Sn) dopé Gd sont des composés métalliques magnétiques aux grandes valeurs de températures de Curie. Il a été constaté que les deux potentiels d'échange (GGA + U et mBJ + U) fournissent une meilleure description des propriétés électroniques et magnétiques des composés purs et dopés.

Mots clés : Théorie fonctionnelle de la densité; FP-LAPW, GGA+U ; Semiconducteur Mg_2X ($X= Si, Ge$ et Sn) ; Semiconducteur ; ferromagnétisme ; terre Rare ; Gadolinium Gd.

Abstract (en Anglais)

The full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method based on density functional theory (DFT) is used to study the structural and electronic properties of the Mg_2X ($X = Si, Ge$ and Sn) compound in the antiferroite structure of CaF_2 type. Using the generalized gradient approximation (GGA-PBE) and the modified Becke-Johnson approximation (mBJ-GGA-PBE) for energy and exchange-correlation potential. The lattice parameters, the bulk modulus and its pressure derivative are in good agreement with other theoretical and experimental data. The electronic band structure and the density of states show that the compounds Mg_2X ($X = Si, Ge$ and Sn) have an indirect gap in the direction $\Gamma \rightarrow X$.

The second part was devoted to the study of ferromagnetism in the gadolinium Gd-doped Mg_2X semiconductors ($X = Si, Ge, Sn$). Using the two approximations GGA and GGA + U for the exchange and correlation interaction. To account for the correlation effects existing in partially located f (Gd) localized layers. For these materials, we used the parameter Hubbard U; the values of U are varied in a margin between 2-8 eV. $Mg_{62}Gd_2X_{32}$ ($X = Si, Ge$ and Sn) doped Gd are magnetic metal compounds with large Curie temperature values. It has been found that the two exchange potentials (GGA + U and mBJ + U) provide a better description of the electronic and magnetic properties of the pure and doped compound.

Key words: Functional theory of density; FP-LAPW, GGA + U; Semiconductor ; ferromagnetism ; Mg_2X ($X = Si, Ge$ and Sn); f; Rare earth; Gadolinium Gd.

Table des matières

Liste des figures	x
Liste des tableaux.....	xiv
Introduction générale	1
Chapitre I : l'état de l'art	8
I. Classification des matériaux selon leurs propriétés électriques.....	9
II. Définitions des milieux semi-conducteurs intrinsèques (simples et composés)	10
III. Concept de Structure de bandes	11
IV. Gap direct et gap indirect	12
V. Dopage et Semi-conducteurs extrinsèques.....	13
V.1. Semi-conducteurs de type n	13
V.2. Semi-conducteurs de type p	14
VI. Classification des matériaux selon leurs propriétés magnétiques	14
VI.1. Diamagnétisme :	15
VI.2. Paramagnétisme :	15
VI.3. Ferromagnétisme :	15
VI.4. Ferrimagnétisme :	15
VI.5. Antiferromagnétisme :	16
VII. Généralités sur les propriétés des terres rares.....	17
VII.1. Configuration électronique des terres rares	18
VII.2. Le gadolinium Gd	18
Chapitre II : Théorie et les méthodes de calculs.....	20
I. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	21
I.1. L'équation de Schrödinger à un électron - Hamiltonien exact du cristal	21
I.2. L'approximation de Born-Oppenheimer	21
II. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	22

II.1.	Les équations de Kohn et Sham.....	23
II.2.	La fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	24
II.2.1.	L'approximation de la densité locale (LDA).....	25
II.2.2.	L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	25
II.2.3.	Approximations LSDA et GGA avec polarisation de spin.....	26
II.2.4.	Approximation LDA+U et GGA+U.....	26
II.3.	La résolution des équations de Kohn-Sham.....	27
Chapitre III : La méthode FP-LAPW		29
I.	Introduction.....	30
II.	Les types de base des méthodes de premier principes	32
II.1.	La base localisée autour d'un site atomique	32
II.2.	La base délocalisée.....	32
II.3.	La base mixte	33
III.	Les caractéristiques générales de la méthode FP-LAPW.....	33
III.1.	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	33
III.2.	Le principe de la méthode LAPW.....	36
III.3.	Les rôles des énergies de linéarisation E_l	38
III.4.	Le développement en orbitales locales	38
IV.	La méthode LAPW+LO	38
V.	La méthode APW+lo.....	39
V.1.	Le concept de la méthode FP-LAPW	40
V.2.	Le code WIEN2K.....	41
V.2.1.	L'initialisation	41
V.2.2.	Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant).....	42
V.2.3.	La détermination des propriétés	42
Chapitre IV : Résultats et Interprétations		44
I.	Introduction.....	45

II.	Les composés parents	45
II.1.	Détails de calcul	45
II.2.	Propriétés structurales	48
II.3.	Propriétés électroniques	51
II.3.1.	Structure de bandes	51
II.3.2.	Densité d'états	56
II.4.	Effet spin orbite	59
II.5.	Densité de charge électronique	64
III.	Mg ₂ X (X= Si, Ge et Sn) Dopé	66
III.1.	Introduction	66
III.2.	Propriétés électroniques du composé Mg ₆₄ X ₃₂ (X= Si, Ge et Sn) pur	69
III.2.1.	Structure de bandes	69
III.2.2.	Densité d'états	70
III.3.	Etude de Dopage des composés Mg ₆₄ X ₃₂ au gadolinium Gd (Mg ₆₂ Gd ₂ X ₃₂ (X= Si, Ge et Sn))	73
III.3.1.	Détails de calcul	73
III.3.2.	Stabilité magnétique	73
III.3.3.	Les propriétés électroniques	83
III.3.3.a.	Structure de bande	83
III.3.3.b.	Densité d'états	89
III.3.4.	Température de curie	96
	Conclusion	97
	Références	100

Liste des figures

Fig. I. 1 : Structure en bandes d'énergie des matériaux : Isolants, Semi-conducteurs et Métaux. ⁴⁷	9
Fig. I. 2 : Structure de bande dans les semi-conducteurs (cas du silicium: Si), bande de valence, bande de conduction et bande interdite. ⁴⁷	12
Fig. I. 3 : (a) : Semi-conducteurs à gap direct (b) : Semi-conducteurs à gap indirect ⁴⁷	13
Fig. I. 4 : Classification des matériaux magnétiques.	16
Fig. I. 5 : Classification périodique des éléments de Mendeleïev.	17
Fig. II. 1 : Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham.	28
Fig. III. 1 : Les différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des fonctions d'ondes.	31
Fig. III. 2 : (a) Approximation Muffin-tin de la forme du potentiel, (b) Forme de la fonction d'onde dans les deux régions.	34
Fig. III. 3 : Potentiel «Muffin-Tin»	34
Fig. III. 4 : (a) Potentiel muffin-tin, (b) Potentiel complet.	41
Fig. III. 5 : L'organigramme du code Wien2k.	43
Fig. IV. 1: test de convergence pour $R_{MT} \times K_{MAX}$ qui détermine les fonctions de base où la taille de la matrice, et le nombre des points k dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ)	47
Fig. IV. 2 : Structure cristalline du composé Mg_2X ($X= Si, Ge$ et Sn). Les atomes de Mg en Jaune occupent les sites tétraédriques et les atomes de X (Si, Ge et Sn) en gris occupent les sites cfc.	47
Fig. IV. 3: Calcul non spin-polarisé (NSP) de l'énergie totale en fonction du volume du Mg_2X ($X= Si, Ge$ et Sn). Dans la structure CaF_2 .	50
Fig. IV. 4 : La zone de Brillouin (BZ) de la structure CaF_2 .	51
Fig. IV. 5: Calcul non spin-polarisé (NSP) de la structure de bande du Mg_2Si dans la structure CaF_2 en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBj- GGA-PBE. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	53
Fig. IV. 6 : Calcul non spin-polarisé (NSP) de la structure de bande du Mg_2Ge dans la structure CaF_2 en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBj- GGA-PBE. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	53
Fig. IV. 7 : Calcul non spin-polarisé (NSP) de la structure de bande du Mg_2Sn dans la structure CaF_2 en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBj- GGA-PBE. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	54

Fig. IV. 8 : Calcul de la densité d'états totale et partielle du Mg_2X ($X= Si, Ge$ et Sn) dans la structure CaF_2 en utilisant GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi.....	58
Fig. IV. 9 : Calcul non spin-polarisé (NSP) de la structure de bande du Mg_2Si dans la structure CaF_2 en utilisant les deux approximations GGA-PBE-SO et mBj-GGA-PBE-SO. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.....	60
Fig. IV. 10: Calcul non spin-polarisé (NSP) de la structure de bande du Mg_2Ge dans la structure CaF_2 en utilisant les deux approximations GGA-PBE-SO et mBj-GGA-PBE-SO. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.....	61
Fig. IV. 11 : Calcul non spin-polarisé (NSP) de la structure de bande du Mg_2Sn dans la structure CaF_2 en utilisant les deux approximations GGA-PBE-SO et mBj-GGA-PBE-SO. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.....	62
Fig. IV. 12 : Représentation en contour du calcul non spin-polarisé (NSP) de la densité de charge électronique en utilisant GGA-PBE dans la direction (1.0.0) du Mg_2X ($X= Si, Ge$ et Sn),	65
Fig. IV. 13 : Supercellule (2x2x2) de Mg_2X ($X= Si, Ge$ et Sn) contenant 96 atomes (Mg : sphères jaunes, X: sphères grises) $Mg_{64}X_{32}$ ($X= Si, Ge$ et Sn).	68
Fig. IV. 14 : Supercellule de $Mg_{62}Gd_2X_{32}$ ($X= Si, Ge$ et Sn) (Mg : sphères jaunes, X: sphères grises) ; (a) dans l'arrangement « Proche », (b) dans l'arrangement « Lointain ».....	68
Fig. IV. 15 : Calcul non spin-polarisé (NSP) de la structure de bande du $Mg_{64}X_{32}$ ($X= Si, Ge$ et Sn) pur en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBj- GGA-PBE. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.....	71
Fig. IV. 16 : Calcul de la densité d'états totale et partielle du $Mg_{64}X_{32}$ ($X= Si, Ge$ et Sn) pur en utilisant mBJ -GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi.	72
Fig. IV. 17 : La variation de la différence d'énergie entre les états FM et NM ($E_{FM}-E_{NM} (Ry)$), AFM et NM ($E_{AFM}-E_{NM} (Ry)$), du $Mg_{62}Gd_2Si_{32}$ en fonction de potentiel effective U_{eff} dans la configuration « Proche » l'état non magnétique est prise comme référence.....	80
Fig. IV. 18 : La variation de la différence d'énergie entre les états FM et NM ($E_{FM}-E_{NM} (Ry)$), AFM et NM ($E_{AFM}-E_{NM} (Ry)$), du $Mg_{62}Gd_2Ge_{32}$ en fonction de potentiel effective U_{eff} dans la configuration « Proche » l'état non magnétique est prise comme référence.....	80
Fig. IV. 19 : La variation de la différence d'énergie entre les états FM et NM ($E_{FM}-E_{NM} Ry$), AFM et NM ($E_{AFM}-E_{NM} (Ry)$), du $Mg_{62}Gd_2Sn_{32}$ en fonction de potentiel effective U_{eff} dans la configuration « Proche » l'état non magnétique est prise comme référence.....	81

Fig. IV. 20 : Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du $Mg_{62}Gd_2X_{32}$ ($X= Si, Ge$ et Sn) à l'état ferromagnétique (FM) dans la configuration « Proche » en utilisant GGA-PBE, mBJ GGA-PBE, spin majoritaire (up), et spin minoritaires (dn). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	84
Fig. IV. 21 : Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du $Mg_{62}Gd_2X_{32}$ ($X= Si, Ge$ et Sn) à l'état ferromagnétique (FM) dans la configuration « Proche » en utilisant GGA-PBE+2eV, mBJ- GGA-PBE +2eV, spin majoritaire (up), et spin minoritaires (dn). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	85
Fig. IV. 22 : Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du $Mg_{62}Gd_2X_{32}$ ($X= Si, Ge$ et Sn) à l'état ferromagnétique (FM) dans la configuration « Proche » en utilisant GGA-PBE+4eV, mBJ- GGA-PBE +4eV, spin majoritaire (up), et spin minoritaires (dn). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	86
Fig. IV. 23 : Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du $Mg_{62}Gd_2X_{32}$ ($X= Si, Ge$ et Sn) à l'état ferromagnétique (FM) dans la configuration « Proche » en utilisant GGA-PBE+6eV,..	87
Fig. IV. 24 : Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du $Mg_{62}Gd_2X_{32}$ ($X= Si, Ge$ et Sn) à l'état ferromagnétique (FM) dans la configuration « Proche » en utilisant GGA-PBE+8eV, mBJ -GGA-PBE +8eV, spin majoritaire (up), et spin minoritaires (dn). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	88
Fig. IV. 25 : Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du 4f-Gd du $Mg_{62}Gd_2Si_{32}$ à l'état ferromagnétique (FM) dans la configuration « Proche » en utilisant GGA-PBE+U ($U = 0, 2,4, 6,8$) et mBJ GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.....	90
Fig. IV. 26 : Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du 4f-Gd du $Mg_{62}Gd_2Ge_{32}$ à l'état ferromagnétique (FM) dans la configuration « Proche » en utilisant GGA-PBE+U ($U = 0, 2,4, 6,8$) et mBJ GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.....	91
Fig. IV. 27 : Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du 4f-Gd du $Mg_{62}Gd_2Sn_{32}$ à l'état ferromagnétique (FM) dans la configuration « Proche » en utilisant GGA-PBE+U ($U = 0, 2,4, 6,8$) et mBJ GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.....	92

- Fig. IV. 28** : Calcul de la densité d'états totale et partielle du $Mg_{62}Gd_2Si_{32}$ à l'état ferromagnétique (FM) dans la configuration « Proche » en utilisant GGA-PBE et GGA-PBE+6eV. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement..... 93
- Fig. IV. 29** : Calcul de la densité d'états totale et partielle du $Mg_{62}Gd_2Ge_{32}$ à l'état ferromagnétique (FM) dans la configuration « Poche » en utilisant GGA-PBE et GGA-PBE+6eV. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement..... 94
- Fig. IV. 30** : Calcul de la densité d'états totale et partielle du $Mg_{62}Gd_2Sn_{32}$ à l'état ferromagnétique (FM) dans la configuration « Proche » en utilisant GGA-PBE et GGA-PBE+6eV. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement..... 95

Liste des tableaux

Tableau IV.1: Les positions Wyckoff, les rayons muffin-tin, les points spéciaux, l'énergie cutt-off et les configurations électroniques des matériaux Mg_2X ($X=Si, Ge$ et Sn).	46
Tableau IV. 2: Valeurs des calculs non spin-polarisé en utilisant GGA-PBE des paramètres de réseau d'équilibre a (Å), module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée (B') du Mg_2X ($X= Si, Ge$ et Sn). Comparées à d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles.	49
Tableau IV.3: Valeurs du gap fondamental (E_g) obtenues à partir de la structure de bande du Mg_2X ($X= Si, Ge$ et Sn) dans l'état Non-magnétique (NM) en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBj -GGA-PBE.....	55
Tableau IV. 4: Valeurs du gap fondamental (E_g) obtenues à partir de la structure de bande du Mg_2X ($X= Si, Ge$ et Sn) dans l'état Non-magnétique (NM) en utilisant les deux approximations GGA-PBE-SO et mBJ-GGA-PBE-SO.	59
Tableau IV.5: les valeurs du ΔSO , obtenues à partir de la structure de bande des trois composés Mg_2Si, Mg_2Ge et Mg_2Sn respectivement, dans l'état non-magnétique (NM) en utilisant les deux approximations GGA-PBE-SO et mBJ-GGA-PBE-SO.	63
Tableau IV.6 : Valeurs du gap fondamental (E_g) obtenues à partir de la structure de bande du $Mg_{64}X_{32}$ ($X= Si, Ge$ et Sn) dans l'état Non-magnétique (NM) en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBJ- GGA-PBE.....	70
Tableau IV.7: Valeurs des calculs Des énergies relatives aux alignements des spins ferromagnétique (E_{FM} (Ry)), antiferromagnétique (E_{AFM} (Ry)) et non-magnétique (E_{NM} (Ry)) pour les deux configurations « Proche» et « Lointain» en utilisant les deux approximations GGA et GGA+U ($U= 2, 4, 6,8$) du $Mg_{62}Gd_2Si_{32}$	75
Tableau IV.8: Valeurs des calculs Des énergies relatives aux alignements des spins ferromagnétique (E_{FM} (Ry)), antiferromagnétique (E_{AFM} (Ry)) et non-magnétique (E_{NM} (Ry)) pour les deux configurations « Proche» et « Lointain» en utilisant les deux approximations GGA et GGA+U ($U= 2, 4, 6,8$) du $Mg_{62}Gd_2Ge_{32}$	76
Tableau IV.9: Valeurs des calculs Des énergies relatives aux alignements des spins ferromagnétique (E_{FM} (Ry)), antiferromagnétique (E_{AFM} (Ry)) et non-magnétique (E_{NM} (Ry)) pour les deux configurations « Proche» et « Lointain» en utilisant les deux approximations GGA et GGA+U ($U=2, 4, 6,8$) du $Mg_{62}Gd_2Sn_{32}$	77
Tableau IV. 10 : Valeurs des calculs de la différence d'énergie entre les états FM et NM ($E_{FM}-E_{NM}$ (Ry)), AFM et NM ($E_{AFM}-E_{NM}$ (Ry)), du $Mg_{62}Gd_2X_{32}$ ($X= Si, Ge$ et Sn) en utilisant GGA-PBE et GGA-PBE+U ($U= 2, 4, 6,8$) dans la configuration « Proche».	78

Tableau IV.11: Valeurs des calculs de la différence d'énergie entre les états FM et NM ($E_{FM}-E_{NM}$ (Ry)), AFM et NM ($E_{AFM}-E_{NM}$ (Ry)), du $Mg_{62}Gd_2X_{32}$ ($X= Si, Ge$ et Sn) en utilisant GGA-PBE et GGA-PBE+U ($U= 2, 4, 6,8$) dans la configuration « Lointain»..... 78

Tableau IV.12: Valeurs des calculs des moments magnétiques, μ_{Total} ($\mu B/molécule$), et par atomes μ_{Gd} , μ_{Mg} (μB) et μ_{Ge} (μB) et dans la région interstitielle, $\mu_{Int.}$ (μB) du $Mg_{62}Gd_2Si_{32}$ en utilisant GGA-PBE et GGA-PBE+U ($U= 2, 4, 6,8$). 82

Tableau IV.13 : Valeurs des calculs des moments magnétiques, μ_{Total} ($\mu B/molécule$), et par atomes μ_{Gd} , μ_{Mg} (μB) et μ_{Ge} (μB) et dans la région interstitielle, $\mu_{Int.}$ (μB) du $Mg_{62}Gd_2Ge_{32}$ en utilisant GGA-PBE et GGA-PBE+U ($U= 2, 4, 6,8$)..... 82

Tableau IV.14: Valeurs des calculs des moments magnétiques, μ_{Total} ($\mu B/molécule$), et par atomes μ_{Gd} , μ_{Mg} (μB) et μ_{Ge} (μB) et dans la région interstitielle, $\mu_{Int.}$ (μB) du $Mg_{62}Gd_2Sn_{32}$ en utilisant GGA-PBE et GGA-PBE+U ($U= 2, 4, 6,8$)..... 83

Tableau IV.15: Valeurs des calculs de la différence d'énergie entre les états FM et AFM ($E_{AFM}- E_{FM}$ (meV)) et les températures de curie, du $Mg_{62}Gd_2X_{32}$ ($X= Si, Ge$ et Sn) en utilisant les deux approximations GGA-PBE et GGA-PBE+U ($U=2, 4, 6,8$) dans la configuration «Proche». 96

Introduction générale

La science des matériaux repose sur la relation entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent (métaux, polymères, semi-conducteurs, céramiques, composites, etc.). Elle est au cœur de beaucoup des grandes révolutions techniques. .

Depuis l'antiquité, les phénomènes magnétiques ont toujours retenu l'attention. Aujourd'hui le champ d'étude du magnétisme est très diversifié et pluridisciplinaire. L'étude du magnétisme représente un enjeu majeur tant du point de vue fondamental, pour en comprendre l'origine et les mécanismes, qu'applicatif.

Les matériaux magnétiques sont devenus omniprésents dans notre environnement vu leur grand usage dans la technologie moderne. Ils composent de nombreux dispositifs électromécaniques et électroniques, à savoir, les génératrices, les transformateurs, les moteurs électriques, les postes de radio ou de télévision et les téléphones, notamment dans la technologie du stockage de l'information à savoir dans l'industrie des ordinateurs, les appareils audio et vidéo.

L'étude des composés à base d'éléments de terre rare (TR) est en plein développement et a ouvert la voie à de nombreuses applications, anciennes ou émergentes, comme l'élaboration d'aimants permanents, l'enregistrement magnétique, l'électronique de spin, la magnétorésistance, la réfrigération magnétique, les matériaux magnétostrictifs etc. La communauté scientifique cherche à optimiser les performances des matériaux connus, à en découvrir d'autres matériaux magnétiques à base d'éléments TR ainsi que la recherche de nouvelles phases aux propriétés exacerbées.

L'origine des propriétés magnétiques exceptionnelles des composés à base d'éléments de terre rare est liée au magnétisme localisé des orbitales $4f$ des éléments de terre rare.

La combinaison de deux éléments chimiques ou plus quand cela est possible donne en général une nouvelle substance dont les propriétés sont tout à fait nouvelles. Telle que l'insertion d'impuretés magnétiques dans les semiconducteurs autorise le jumelage, au sein d'un même matériau, de propriétés électroniques et de propriétés magnétiques, ce qui ouvre d'immenses perspectives. En effet, si on pense que dans l'électronique et l'informatique actuelles, l'information est d'une part traitée et véhiculée par les charges, et d'autre part stockée par l'aimantation, on comprend que parvenir à marier les deux techniques constituerait une révolution : c'est ce que propose l'électronique de spin[1].

Ceci donne une latitude salutaire aux chercheurs pour mettre au point de nouveaux matériaux ayant des qualités particulières recherchées, comme Récemment, un intérêt considérable est porté sur les matériaux fonctionnels. C'est dans ce cadre que se situe notre

approche qui vise à mettre à jour et à étudier les mécanismes fondamentaux qui régissent ces matériaux ferromagnétiques et à la caractérisation de leurs propriétés tant structurales que magnétiques.

Les composés du type Mg_2X ($X=Si, Ge$ et Sn) ainsi que leurs solutions solides ont longtemps été considérés comme des matériaux thermoélectriques prometteurs. En particulier, ainsi, ils ont fait l'objet d'un grand intérêt, tant d'un point de vue expérimental que théorique, de la part de la communauté scientifique. Les progrès dans ce domaine ont été particulièrement rapides ces dernières années, cela est dû d'une part à la technique expérimentale devenue disponible pour explorer les structures atomiques et électroniques et d'autre part, au développement de méthodes théoriques telle que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le Siliciure de magnésium Mg_2Si , le Germaniure de magnésium Mg_2Ge et le Magnésium stannide Mg_2Sn du type Mg_2X ($X=Si, Ge$ et Sn) ont été découverts par U. Winkler en 1955[2]. Ces composés cristallisent dans la structure Anti fluorite (structure type CaF_2). Leurs groupes d'espace est $Fm3m$ [3, 4] sont constitués de Mg et également d'éléments X ($X=Si, Ge$ et Sn) qui présentent une forte différence d'électronégativité relative. Le paramètre de la maille augmente avec le rayon atomique des atomes X , et sa valeur est de $\sim 6,35$ Å pour Mg_2Si , $\sim 6,38$ Å pour Mg_2Ge , et $\sim 6,75$ Å pour Mg_2Sn [3].

Du fait de la présence majoritaire de Mg , les composés sont légers et ont une densité respective de $1,88 \text{ g.cm}^{-3}$, $3,08 \text{ g.cm}^{-3}$ et $3,59 \text{ g.cm}^{-3}$ [5, 6]. Les composés Mg_2X ($X=Si, Ge$ et Sn) sont des semi-conducteurs à faible gap indirect [3, 7]. Leurs structures de bandes et ainsi que leurs propriétés électriques sont relativement similaires à celles des semi-conducteurs du groupe IV, à savoir Si et Ge . C'est E.N. Nikitin en 1958[8] qui a proposé d'utiliser ces composés Mg_2X pour la thermoélectricité en remarquant qu'ils possédaient des grands coefficients Seebeck. De plus, ces matériaux présentent une bonne marge de progression étant donné que leurs conductivités thermiques de réseau sont élevées à température ambiante [9].

Les composés du type Mg_2X ($X=Si, Ge$ et Sn) ainsi que leurs solutions solides ont longtemps été considérés comme des matériaux thermoélectriques prometteurs [10, 11]. Leur intérêt réside non seulement dans le facteur de mérite proche de celui des matériaux conventionnels, mais aussi dans la disponibilité (faible coût) et la non-toxicité des éléments constituants.

Vu que les composés Mg_2X ($X=Si, Ge$ et Sn) sont isomorphes, il est naturel que des travaux expérimentaux et théoriques sur leurs solutions solides aient été abordés depuis longtemps. Les résultats obtenus montrent bien qu'il est possible d'obtenir des solutions solides ($Mg_2Sn_{1-x}Ge_x$, $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ et $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$) de conductivité thermique bien inférieure à celle des composés de base [11]. Il est montré que parmi ces compositions, les solutions solides de composition $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ sont particulièrement intéressantes.

La synthèse des composés Mg_2X ($X=Si, Ge$ et Sn) et de leurs solutions solides peut être réalisée selon différentes méthodes comme fusion directe, mécano-synthèse [3], réaction à état solide à basse température suivie de frittage par plasma etc. [12]. Nous citerons quelques travaux de synthèses ci-dessous.

En 1966, Muntyanu et al. ont construit un diagramme de phase binaire du système ($Mg_2Si - Mg_2Sn$) [13]. Les échantillons de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ont été synthétisés en mélangeant du magnésium (Mg), du silicium (Si) et de l'étain (Sn) ($x = 0.0, 0.1, 0.2, \dots, 1.0$).

En 1968, un autre diagramme de phases $Mg_2Si - Mg_2Sn$ a été construit par Nikitin et al. [14]. Des quantités stœchiométriques de Mg , Si et Sn ont été mélangées (en utilisant les mêmes rapports atomiques que dans [13]).

En 1996, Riffel et Schilz ont synthétisé des solutions solides $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ avec $x = 0.0, 0.2$ et 0.4 par broyage planétaire à billes et pressage à chaud [15].

En 2004, une seule phase de $Mg_2Si_{0.5}Sn_{0.5}$ a été synthétisée par Isoda et al. [16] et plus tard par Isoda et al. en 2006 [17] par une méthode de réaction liquide-solide suivie d'un pressage à chaud.

En 2006, Zaitsev et al. ont synthétisé et étudié les solutions solides $Mg_2Si - Mg_2Sn$ [5]. La solubilité solide a été observée pour $x < 0.4$ et $x > 0.6$. $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ et $Mg_2Si_{0.6}Sn_{0.4}$ avaient tous deux de bonnes propriétés thermoélectriques, le premier ayant un facteur de mérite supérieur (ZT), mais le second étant plus résistant à l'oxydation et plus stable à la vaporisation à haute température.

En 2007, Jung et al. ont utilisé la modélisation thermodynamique pour construire un diagramme de phase ternaire $Mg-Si-Sn$ [18]; Zhang et al. [19] ont synthétisé $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6$ et 0.8) par deux méthodes différentes. La première technique implique la fusion et la solidification de quantités stœchiométriques des éléments par chauffage à haute fréquence (HF) dans une atmosphère d'Ar. Dans la deuxième méthode, les composés Mg_2Si et Mg_2Sn sont élaborés en mélangeant et en faisant fondre du Mg et du Si , et du Mg et du Sn , respectivement.

En 2009, Luo et al. [20] et en 2010 Zhang et al. [21] ont synthétisé le composé $Mg_2Si_{0.50}Sn_{0.50}$. Par réaction à état solide à basse température suivie de frittage par plasma.

En 2011, Kozlov et al.[22] ont synthétisé $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($x = 0.5, 0.58$ et 0.75) par la méthode CALPHAD classique ; Zhou et al.[23] ont élaborés les composés $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ (avec $x = 0.2, 0.4, 0.6$ et 0.8 .) par irradiation par micro-ondes. Ils affirment que cette méthode réduit considérablement l'oxydation et l'évaporation du Mg par rapport à celle de techniques plus classiques, telles que la fusion et les réactions à l'état solide. Dans la même année Boudemagh et al. [24]. ont étudié la structure de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ à différentes températures, sur des échantillons de quatre compositions nominales différentes ($x = 0.0, 0.4, 0.6$ et 1.0) ; Des expériences similaires ont été effectuées sur des échantillons $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ de différentes compositions nominales par Chen et al.[25] ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.45, 0.55, 0.6, 0.7$ et 0.8). Et Des échantillons de $Mg_2Si_{0.5}Sn_{0.5}$ dopés au Sb et non dopés ont été réalisés par Gao et al.[6].

En 2012, Des couches minces de solutions solides $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$, avec des compositions $x = 0.4, 0.5$ et 0.6 dopés à l'argent, ont été synthétisées par Co-pulvérisation cathodique assistée par plasma pour la première fois, par Le-Quoc et al.[26]; Le groupe de Vidar Hansen au Département des sciences et technologies de l'Université de Stavanger, ont synthétisé le composé $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) par microscopie électronique en transmission [27].

Actuellement, les solutions solides $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ sont parmi les plus étudiées [3] sont particulièrement intéressantes par la possibilité d'être dopées avec plusieurs éléments différents pour obtenir des matériaux de types n ou p, sans compter que les éléments constituants répondent aux exigences économiques et environnementales (bas coût, disponibilité) contrairement aux deux autres compositions qui contiennent du Ge.

C'est de façon empirique que les premières études de dopage ont été réalisées en utilisant de l'antimoine comme dopant par Isoda et al.[16] et Zaitsev et al.[18]. De nombreuses autres études sur $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ dopé avec de l'antimoine (Sb), font également mention de très bonnes valeurs de ZT comme celles de Isoda et al.[17], Zhang et al.[28], Gao et al.[29] et Gao et al.[6] Luo et al. [30] ont dopé leurs échantillons avec du bismuth (Bi).

Tani *et al.* ont été les premiers à effectuer des calculs de DFT pour déterminer quels sont les meilleurs dopants pour le système $Mg_2(Si, Sn)$ [31]. Ils ont ainsi montré, par le calcul que les éléments tels As, P, Sb, Bi et Al mènent à une conduction de type n et que les éléments tels Ga, B et Ag mènent au type p. Ce calcul repose sur les enthalpies de formation des composés en fonction du taux d'insertion des dopants et du nombre de charges que peut donner ce dopant. Ils ont déterminé que les éléments Sb et Bi sont les meilleurs dopants étant donné qu'il est possible de les insérer dans des proportions significatives dans la maille cristalline et suffisantes pour obtenir un facteur de puissance optimisé.

Ils ont également démontrant l'impossibilité d'avoir des bons matériaux de type p. Les résultats ont été confirmés dans le cas du Sb par Tobola et al.[32]. et Tan *et al.*[33]

Tobola *et al.*[32] ont investigué par le calcul l'effet du dopage, des lacunes et de leurs combinaisons sur le nombre de porteurs de charge et le rôle du contrôle de la stœchiométrie en magnésium sur l'amélioration des propriétés thermoélectriques. De ce constat, Kato *et al.*[34]. Liu *et al.*[35] ont utilisé ce résultat pour synthétiser différents composés avec un excès de Mg allant de 0 à 0,15 % molaire et ont montré que la composition $Mg_{2.2}Si_{0.49}Sn_{0.5}Sb_{0.01}$ permet d'avoir un ZT de 1,25 à 800 °K. De nombreuses autres études montrent l'effet positif de l'excès du Mg et du dopage par le Sb ou le Bi [36-38] sur l'amélioration des propriétés thermoélectriques.

Récemment G. Murtaza et al.[39] ont rapporté des calculs sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques, thermoélectriques et optiques des composés Mg_2X ($X = Si, Ge$ et Sn) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). J. de Boor et al.[40] ont étudié les progrès récents dans les solutions solides à base de siliciure de magnésium thermoélectrique de type p. J. Bourgeois et al.[41] ont rapporté des études théoriques et expérimentales sur Mg_2Si et Mg_2Sn et leurs alliages $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$. Tao Fanet et al.[42] ont étudié les propriétés électroniques de diverses solutions solides $Mg_2Si_{1-x}Pb_x$ en utilisant des calculs de premier principe.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude des composés Mg_2X ($X = Si, Ge, et Sn$) et également sur l'effet induit par le dopage au Gadolinium Gd sur leurs propriétés électriques et magnétiques. Et ce afin de prédire l'existence de nouveaux matériaux ferromagnétiques.

Tous nos calculs, ont été effectués avec la méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation et potentiel total (FP-LAPW)[43], basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à travers les trois approximations (GGA-PBE) (GGA: Generalized Density Approximation) paramétrée par Perdew–Burke et Ernzerhof [44], mBJ- GGA-PBE qui est une combinaison de la partie du potentiel d'échange de TB-mBJ et la partie du potentiel de corrélation de GGA-PBE[45, 46] et GGA- PBE+U pour la modélisation des effets d'échange et corrélation électroniques.

Le manuscrit présenté est structuré en quatre chapitres :

- ✓ Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les différentes propriétés des semi-conducteurs, le magnétisme et les propriétés des éléments de terres rares.
- ✓ Le deuxième chapitre est réservé à l'ensemble des concepts et fondements théoriques nécessaires à la compréhension de la méthode de calcul utilisée, à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).
- ✓ Le troisième chapitre décrit la méthode FP-LAPW, ainsi que les étapes essentielles pour le calcul de la structure électronique dans les solides.
- ✓ Le quatrième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus par le calcul.
- ✓ Finalement, nous terminerons par une conclusion générale, résumant les principaux résultats obtenus, et également par quelques perspectives à envisager.

Chapitre I : l'état de l'art

I. Classification des matériaux selon leurs propriétés électriques

Les matériaux sont classés en trois familles, conducteurs, isolants et semi-conducteurs, selon les propriétés électriques, voir **Fig. I.1**

a. Conducteurs : Les métaux comme, le cuivre (Cu), l'or (Au), l'argent (Ag), le fer (Fe) et l'aluminium (Al) sont des conducteurs de courant électrique. La conductivité électrique élevée est due à la présence d'électrons libres dans la couche externe. La résistivité ρ est donc très faible ($\rho \leq 10^{-5} \Omega.cm$).

b. Isolants : sont des matériaux non conducteurs de courant électrique, tels que le verre, le mica, la silice (SiO₂) et le carbone (Diamant)..... La résistivité ρ des isolants est donc très élevée ($\rho \geq 10^8 \Omega.cm$) par suite leur conductivité est donc très faible ($\sigma = \frac{1}{\rho}$).

c. Semi-conducteurs : Cette classe de matériaux a une résistivité ρ intermédiaire entre les métaux (conducteur) et les isolants (non conducteur) ($10^{-3} \geq \rho \geq 10^4 \Omega.cm$). Les électrons libres et les trous mobiles sont les porteurs de charges à l'origine de la conductivité électrique. Un semi-conducteur peut être soit intrinsèque (pur) ou extrinsèque (dopé par des impuretés).

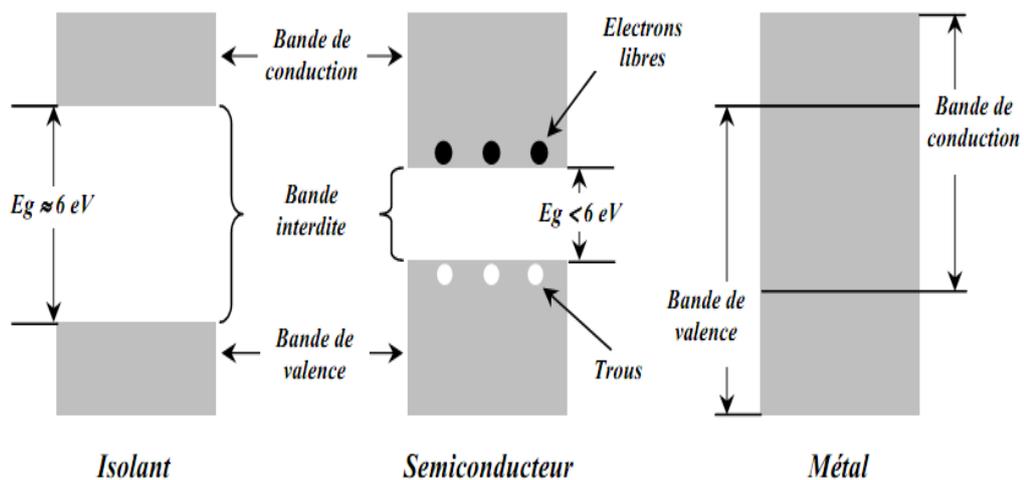


Fig. I. 1 : Structure en bandes d'énergie des matériaux : Isolants, Semi-conducteurs et Métaux.⁴⁷

II. Définitions des milieux semi-conducteurs intrinsèques (simples et composés)

a. Semi-conducteurs intrinsèques simples :

Un semi-conducteur intrinsèque simple est composé d'un seul composant tels que les semi-conducteurs de la colonne IV de la classification périodique comme ; le silicium (Si) et de Germanium (Ge).

b. Semi-conducteurs intrinsèques composés :

Dans cette famille, le semi-conducteur est composé d'au moins deux genres d'atomes différents.

- **Les semi-conducteurs binaires de la classe (II-VI)** : sont composés d'un élément de la colonne II et d'un autre élément de la colonne VI de la classification périodique. Tels que : Sulfure de zinc (ZnS), Séléniure de zinc (ZnSe), Tellurure de zinc (ZnTe), Sulfure de cadmium (CdS), Séléniure de cadmium (CdSe), Oxyde de zinc (ZnO).

- **Les semi-conducteurs de la classe (III-V)** sont constitués d'un élément de la colonne III et d'un autre élément de la colonne V de la classification périodique. Tels que: Arséniure de gallium (GaAs), Phosphure de gallium (GaP), Antimoniure de gallium (GaSb), Phosphure d'indium (InP), Arséniure d'indium (InAs), Antimoniure d'indium (InSb).

- **Semi-conducteurs binaires de la classe (IV-VI)** : sont constitués de deux éléments de la colonne VI, Tels que Sulfure de plomb (PbS), Séléniure de plomb (PbSe), Tellurure de plomb (PbTe), Tellurure d'étain (SnTe), Sulfure de germanium (GeS), Séléniure de germanium (GeSe), Sulfure d'étain(II) (SnS) et Tellurure de germanium (GeTe).

Il y a aussi d'autres types de semi-conducteurs composés de trois atomes différents (*ternaires*) et même de quatre atomes (*quaternaires*). Tels que:

- Semi-conducteurs ternaires : Arséniure d'aluminium-indium (AlInAs), Phosphure de gallium-indium (InGaP), Antimoniure d'aluminium-indium (AlInSb), Arséniure-nitride de gallium (GaAsN), Arséniure-phosphure de gallium (GaAsP), Nitride de gallium-aluminium (AlGaN), Phosphure de gallium-aluminium (AlGaP)).

- Semi-conducteurs quaternaires: Phosphure de gallium-indium-aluminium (AlGaInP), Arséniure-phosphure de gallium-indium (InGaAsP), Arséniure-phosphure de gallium-aluminium (AlGaAsP), Arséniure-phosphure d'aluminium-indium (AlInAsP), Arséniure-nitride de gallium-aluminium (AlGaAsN), Arséniure-nitride de gallium-indium (InGaAsN), Arséniure-nitride d'aluminium-indium (InAlAsN), Arséniure-antimoniure-nitride de gallium (GaAsSbN).

Généralement, les semi-conducteurs se cristallisent dans l'une des structures suivantes : Structure diamant, structure Zinc blende (Cubique), structure Wurtzite (Hexagonale) et la

structure NaCl. Exemples : le silicium Si et germanium Ge se cristallisent dans la structure diamant.

III. Concept de Structure de bandes

« Dans un tome isolé, les électrons occupent des niveaux discrets d'énergie. Lorsque la distance entre deux atomes est de l'ordre atomique, distance interatomique ($d \approx \text{Å}$), les niveaux d'énergie sont dédoublés. Dans le cas de plusieurs atomes, cas des cristaux ou des particules à caractère massif, la dégénérescence des niveaux d'énergie forme des bandes d'énergie. Dans les semi-conducteurs, ces bandes d'énergie sont appelées bandes de valence (BV) et bande de conduction (BC), elles sont séparées par une bande interdite (BI) de largeur E_g .

La formation des bandes, bande de valence et bande de conduction, s'explique du fait que la distance interatomique (d_i) diminue les niveaux d'énergie atomiques, par exemple l'atome isolé de silicium d'électrons de valence $3s^2 3p^2$, se couplent pour former $4N$ états électroniques dans la bande de valence et $4N$ états électroniques dans la bande de conduction (N est le nombre d'atomes). En effet, lorsque la distance diminue les états s donnent naissance à N états liants occupés par N électrons et N états antiliants occupés par N électrons et les états p donnent naissance à $3N$ états liants occupés par $2N$ électrons et $3N$ états antiliants vides. Dans le cas de silicium massif (cristal), la distance a_o correspond au paramètre de maille. A cette distance les deux bandes (BC) et (BV) sont séparées par une bande interdite de largeur E_g .

A température zéro absolue (0K), la bande supérieure (bande de conduction) est vide et la bande inférieure (bande de valence) est complètement pleine. Cette condition est réalisée pour les éléments de la colonne IV tel que le silicium et le germanium. Il est bien clair que le nombre d'électrons périphériques (4 é) est égal à la moitié du nombre d'états disponibles (8 états). Cette condition peut être réalisée aussi pour les semi-conducteurs composés binaires, ternaires ou même quaternaires. » [47]

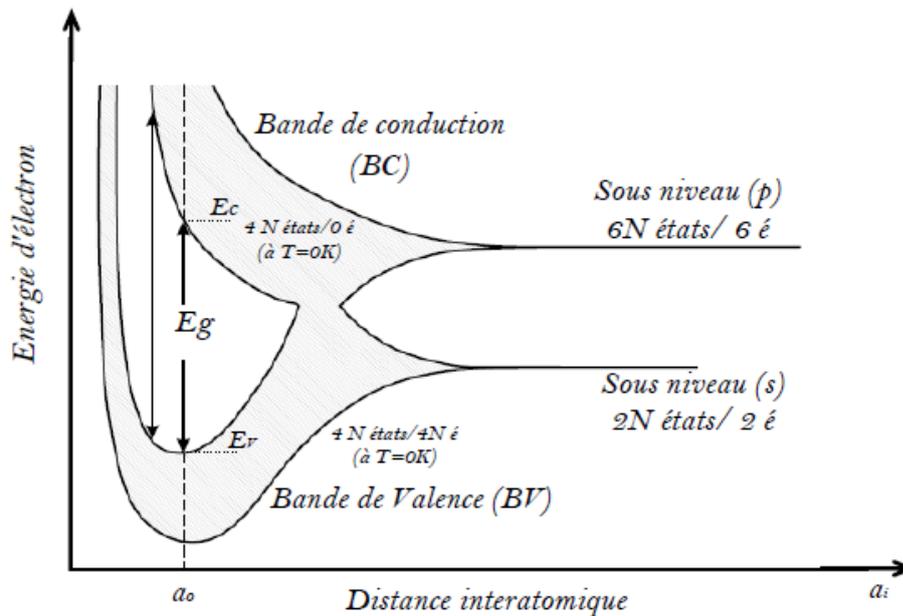


Fig. I. 2 : Structure de bande dans les semi-conducteurs (cas du silicium: Si), bande de valence, bande de conduction et bande interdite.⁴⁷

IV. Gap direct et gap indirect

On dit que le semi-conducteur est à gap direct si le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence correspondent à la même valeur de vecteur d'onde k dans la zone de Brillouin (ZB)

Si au contraire, ce maximum et ce minimum n'ont pas la même valeur de vecteur d'onde \vec{k} c'est-à-dire le vecteur d'onde n'est pas conservé on dit que le semi-conducteur est à gap indirect; c'est le cas du silicium et du germanium.

Cette distinction entre gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour le choix des matériaux pour les applications optoélectroniques

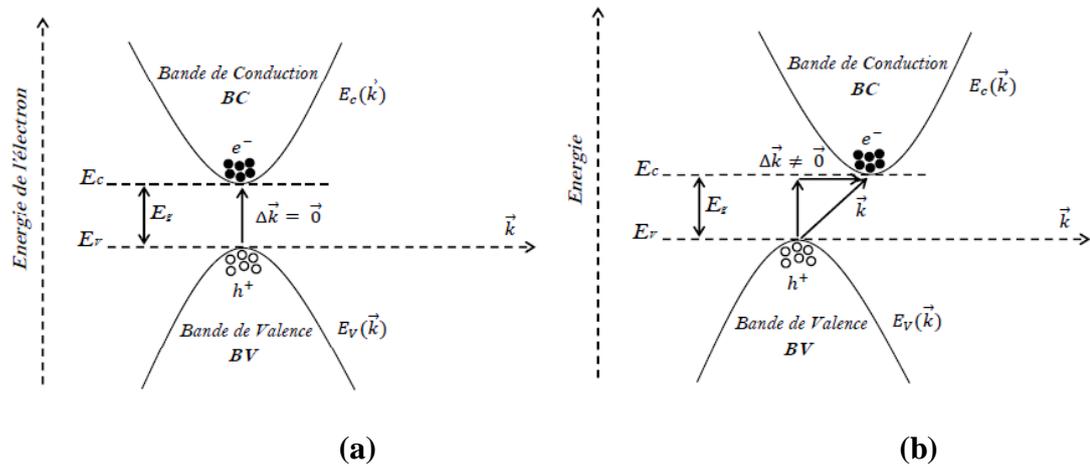


Fig. I. 3 : (a) : Semi-conducteurs à gap direct (b) : Semi-conducteurs à gap indirect ⁴⁷

V. Dopage et Semi-conducteurs extrinsèques

Le dopage consiste à incorporer des atomes convenablement sélectionnés (désignés « impuretés ») à l'intérieur d'un semi-conducteur intrinsèque afin d'en gérer les propriétés électriques. Les matériaux ainsi dopés sont nommés semi-conducteurs extrinsèques.

La technique du dopage accroît la densité des porteurs à l'intérieur du semi-conducteur. Si elle augmente la densité d'électrons, on parle d'un dopage de type N. Dans le cas contraire, si elle accroît celle des trous, on parlera d'un dopage de type P. Les matériaux ainsi dopés sont appelés semi-conducteurs extrinsèques.

V.1. Semi-conducteurs de type n

Le dopage de type n augmente la densité en électrons dans le semi-conducteur. Pour ce faire, on plante des atomes riches en électrons dans le semi-conducteur. Par exemple, dans le cas du silicium (Si), les atomes de Si sont tétravalents, ont quatre électrons de valence, Pour doper le silicium en N, on incorpore un atome pentavalent ayant cinq électrons de valence, tels que : le phosphore (P), l'arsenic (As) ou l'antimoine (Sb)...

Cette impureté incorporée dans le réseau cristallin implique quatre liaisons covalentes avec ses voisins. Le cinquième électron n'est pas impliqué dans une liaison, se retrouve faiblement lié à l'impureté et peut être facilement excité vers la bande de conduction. Aux

températures ordinaires, pratiquement tous ces électrons le sont. Dans un semi-conducteur extrinsèque de type n, la concentration en trous est négligeable devant celle des électrons. Les électrons sont *porteurs majoritaires* et les trous *porteurs minoritaires*. Et parce que les atomes à cinq électrons ont un électron en plus à « donner », ils sont désignés atomes donneurs.

V.2. Semi-conducteurs de type p

Le dopage de type P consiste à accroître la densité en trous dans le semi-conducteur. Pour le faire, on introduit des atomes pauvres en électrons dans le semi-conducteur afin de générer un excès de trous. Dans l'exemple du silicium, on incorpore un atome trivalent (colonne III du tableau périodique), tels que le bore ou le gallium. Cet atome n'ayant que trois électrons de valence, il ne peut produire que trois liaisons covalentes avec ses quatre voisins produisant ainsi un trou dans le réseau, trou qui pourra être rempli par un électron donné par un atome de silicium voisin, déplaçant ainsi le trou. Quand le dopage est suffisant, le nombre de trous dépasse de loin le nombre d'électrons. Les trous sont alors des *porteurs majoritaires* et les électrons des *porteurs minoritaires*. L'atome dopant est dans ce cas nommé *accepteur*.

VI. Classification des matériaux selon leurs propriétés magnétiques

Les matériaux sont classés selon cinq classes selon leur comportement en présence d'un champ magnétique d'excitation. Cette réaction est calculée par l'induction qui est la quantité de flux magnétique par unité de surface. L'équation permettant de joindre l'induction au champ magnétique est :

$$B = \mu_0 (1 + \chi) H \quad (I-1)$$

B induction magnétique (T)

μ_0 perméabilité du vide (H/m)

χ susceptibilité magnétique (*sans unités*)

H champ magnétique (A/m)

La relation (I-1) permet de voir que l'induction pour un champ magnétique donné est d'autant plus importante que la susceptibilité est élevée. Basant sur le comportement en présence d'un champ magnétique d'excitation, il existe cinq importants types de magnétisme: diamagnétisme, paramagnétisme, ferromagnétisme, ferrimagnétisme, antiferromagnétisme.

VI.1. Diamagnétisme :

« En général, les électrons appartenant aux atomes d'une substance se regroupent par paires, annulant leurs moments magnétiques respectifs, si bien que les atomes de la plupart des corps ne possèdent pas de moment magnétique permanent. Ces substances sont dites diamagnétiques et ne s'aimantent qu'en présence d'un champ magnétique extérieur. Elles induisent dans ce cas un moment magnétique opposé à la direction du champ magnétique, ce qui explique pourquoi les corps diamagnétiques se trouvent repoussés par les aimants. Parmi les substances affichant un diamagnétisme élevé, on peut citer le bismuth métallique et les molécules organiques comme le benzène. »[48]

VI.2. Paramagnétisme :

« Les substances paramagnétiques ne possèdent pas d'aimantation en l'absence de champ magnétique extérieur, car les moments magnétiques de leurs atomes s'orientent au hasard, si bien que le moment magnétique résultant est nul. Placés dans un champ magnétique, ces corps comme l'oxygène ou le platine acquièrent une faible aimantation dans le même sens que le champ. Ils sont donc attirés par les aimants. »[48]

VI.3. Ferromagnétisme :

« Les matériaux ferromagnétiques comme le fer ou certains de ses alliages présentent une aimantation permanente même en l'absence de champ magnétique extérieur, car les moments magnétiques de leurs atomes s'alignent tous dans la même direction et dans le même sens. Cette structure ordonnée confère à la substance ferromagnétique un moment magnétique total élevé; c'est pourquoi on utilise ce type de matériau dans l'industrie pour réaliser des aimants permanents.

Lorsqu'elles sont chauffées, les substances ferromagnétiques perdent leurs propriétés magnétiques et se transforment en matériaux paramagnétiques. Cette perte devient complète au-dessus d'une certaine température, caractéristique de la substance considérée. Cette température s'appelle la température de Curie, en hommage à Pierre Curie qui la découvrit en 1895. La température de Curie du fer métallique est d'environ 770°C. » [48]

VI.4. Ferrimagnétisme :

« Les corps ferrimagnétiques représentés par les ferrites, famille d'oxydes de fer particuliers, ont des propriétés similaires aux substances ferromagnétiques : ils possèdent une aimantation résultante non nulle en l'absence de champ magnétique extérieur et sont donc considérés comme des aimants. Leur structure cristalline est divisée en deux réseaux caractérisés

chacun par un moment magnétique différent, la somme de ces deux moments étant non nulle. Contrairement aux matériaux ferromagnétiques, les corps ferrimagnétiques sont des isolants électriques, ce qui les rend très intéressants dans l'industrie, notamment en radioélectricité. La magnétite fait partie des substances ferrimagnétiques. » [48]

VI.5. Antiferromagnétisme :

« Les corps antiferromagnétiques tels que l'oxyde ferreux FeO ou le chrome peuvent être considérés comme des substances ferrimagnétiques particulières, pour lesquelles les moments des deux réseaux cristallins sont égaux et opposés. En conséquence, l'aimantation magnétique résultante est nulle. Il existe une température analogue à la température de Curie, appelée température de Néel, au-dessus de laquelle la substance antiferromagnétique devient paramagnétique. » [48]

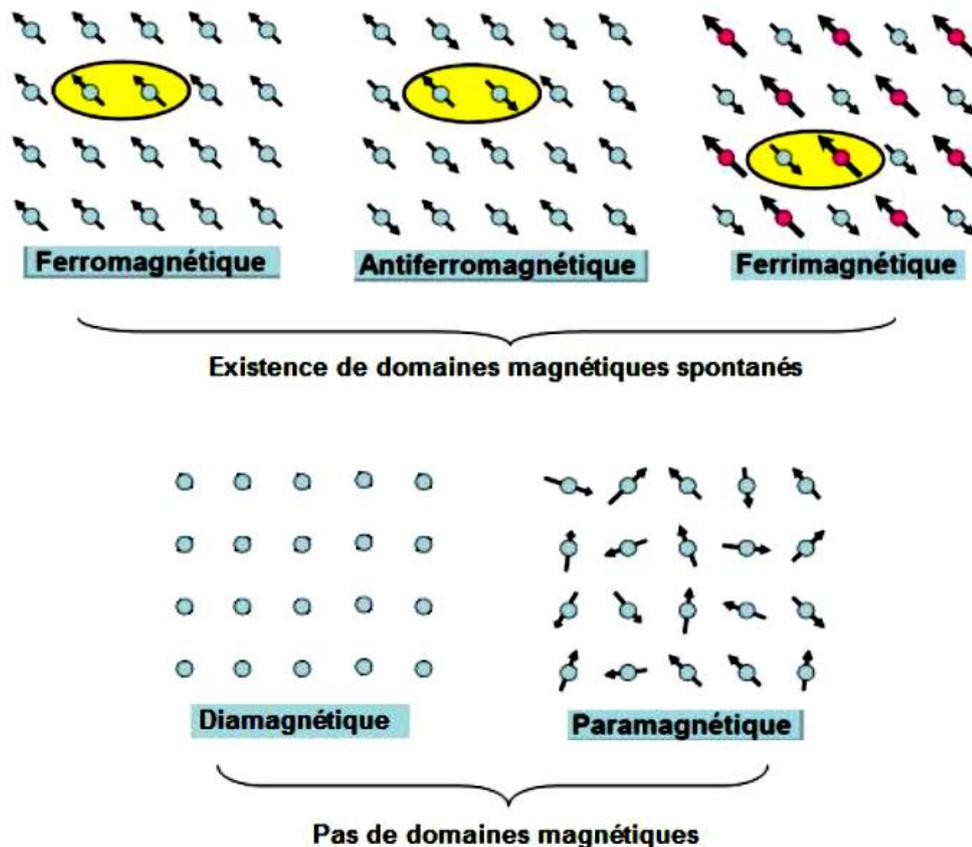


Fig. I. 4 : Classification des matériaux magnétiques.

VII. Généralités sur les propriétés des terres rares

Les terres rares (en anglais, Rare Earth Elements ou R.E.E.) forment un groupe d'éléments (métaux) bien distinct aux propriétés chimiques très voisines comprenant le scandium₂₁Sc, l'yttrium₃₉Y et les quinze lanthanides (le groupe IIIA Ce groupe s'étend du lanthane (numéro atomique Z=57) au Lutécium (Z=71))

Ces métaux sont, contrairement à ce que suggère leur dénomination, assez fréquents dans la croûte terrestre, à l'égal de plusieurs métaux usuels. Sous forme élémentaire, les terres rares ont un aspect métallique et sont bien tendres, malléables et ductiles.

Leur nom de terres rares dérive du fait qu'on les a découverts à la fin du XVIII^e siècle et au début du XIX^e siècle dans des minerais peu fréquents à cette période et à l'exploitation commerciale rendue difficile par le fait que ces minerais étaient dispersés et les terres difficiles à séparer les unes des autres : « terres rares » désignait donc « minerais rares ».

Les terres rares sont purifiées à un niveau industriel via le projet Manhattan dans les années 1940. l'yttrium, trouve une application de masse dans la fabrication de luminophores des tubes cathodiques utilisés dans la télévision couleur en 1970. Ainsi les terres rares font désormais partie des matières premières stratégiques du point de vue de l'économie mondiale.

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub							
		Lanthanides	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Actinides	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Fig. I. 5 : Classification périodique des éléments de Mendeleïev.

VII.1. Configuration électronique des terres rares

Les ions de terres rares trivalents possèdent la structure électronique commune de la configuration électronique complète du Xénon.

Les terres rares ont la même configuration électronique de valence qui est à l'origine de leurs propriétés chimiques très voisines. Leur configuration électronique correspond à celle du gaz rare xénon (Xe) : $[(\text{Xe}) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6]$, à laquelle des électrons s'ajoutent sur les orbitales $4f$, $6s$ et $5d$ (Tableau III.1). Ainsi, le remplissage de l'orbitale interne $4f$ s'étend du lanthane jusqu'au lutétium, alors que l'orbitale externe $5d$ reste vide du praséodyme à l'ytterbium

À l'état oxydé, les Terres Rares n'ont plus d'électrons sur l'orbitale $5d$, tout changement dans le nombre d'électrons se répercutant dans l'orbitale $4f$. En effet, le changement de configuration électronique se fait plutôt dans les orbitales internes que dans les orbitales externes.

En général Les terres rares sont trivalentes (degré d'oxydation +3), dans les conditions naturelles, à l'exception du cérium et de l'euprasiu qui peuvent prendre en plus un autre état ionique.

Le rayon ionique des Terres Rares est lié au remplissage de l'orbital $4f$. Il diminue régulièrement le long de la série, pendant que le nombre d'électrons sur l'orbital $4f$ augmente. Cette réduction est appelée contraction lanthanidique. S'explique par l'augmentation de la charge nucléaire effective lorsqu'un électron est ajouté dans les orbitales f profondes. L'effet d'écran d'un électron $4f$ sur un autre électron de valence est faible entraînant une contraction progressive des orbitales $5s$, $5p$ et $6s$, $6p$ vers le cœur.

VII.2. Le gadolinium Gd

« Le gadolinium est l'élément chimique de numéro atomique 64, de symbole Gd. Il fait partie du groupe des lanthanides. Il doit son nom à la gadolinite, l'un des minéraux où on l'a découvert. Le gadolinium est un métal faisant partie des terres rares. Il est gris argent, malléable et ductile à la température ambiante. Il cristallise sous forme hexagonale à température ambiante, mais possède une autre forme allotropique connue sous le nom de forme bêta, de structure cubique centrée au-dessus de 1 508 K. Le gadolinium est assez stable dans l'air sec. En revanche, il s'oxyde rapidement dans l'air humide. Le gadolinium réagit lentement avec l'eau et est soluble dans les acides dilués L'oxyde de gadolinium a été isolé en 1880 par Jean Charles Galissard de

Marignac, et Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran prépara le métal pur en 1886. Il est nommé d'après le chimiste finlandais Johan Gadolin, qui avait également découvert et donné son nom au minéral dont il est extrait, la gadolinite.

Le gadolinium est classiquement considéré comme l'un des quatre éléments ferromagnétiques mais son point de Curie T_C est très bas (292 K environ, soit 19 °C). La nature réelle de ce magnétisme ordonné en dessous de T_C est contestée. . »[49]

Chapitre II : Théorie et les méthodes de calculs

I. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.1.L'équation de Schrödinger à un électron - Hamiltonien exact du cristal

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

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{II.1})$$

où E est l'énergie totale du système, ψ sa fonction d'onde (fonction propre), et \hat{H} son hamiltonien.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$\hat{H}_T = T_n + T_e + T_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.2})$$

T_n : l'énergie cinétique des noyaux

T_e : l'énergie cinétique des électrons

T_{n-n} : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux

V_{n-e} : l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons

V_{e-e} : l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons

La résolution de l'équation (II.1) conduit à la résolution d'un problème à N corps, qui ne peut être résolue directement. Afin de trouver des états propres acceptables, des approximations ont été appliquées, parmi-elles l'approximation de Born-Oppenheimer[50].

I.2.L'approximation de Born-Oppenheimer

Selon, Born et Oppenheimer, le fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle

noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (II.2) devient :

$$H_T = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.3})$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau; Ce qui donne à cette approximation le nom d'adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à manipuler.

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (II.3) dont les premières sont les méthodes de Hartree-Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Son histoire revient à la première trentaine du 20^{ème} siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [51] et Kohn et Sham [52]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans son état fondamental sont en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ au lieu de la fonction d'onde.

II. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn [51] et Kohn et Sham [52].

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II.4})$$

Il est montré aussi que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.5})$$

ρ_0 : densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \hat{V}_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (\text{II.6})$$

où:

$$F[\rho(r)] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (\text{II.7})$$

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

II.1. Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham [52] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{V_{ext}}[\rho]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.8})$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons), V_{xc} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et V_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle, \quad i = 1, \dots, N. \quad (\text{II.9})$$

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$\hat{V}_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.10})$$

et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.11})$$

Les équations de type (II.9) correspondent aux équations de Kohn et Sham doivent être résolues d'une façon auto cohérente, c'est-à-dire, en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $V_{\text{eff}}(r)$ est obtenu pour lequel l'équation (II.8) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé.

Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint.

II.2. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et il est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\frac{1}{|r-r'|}$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin.

Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "self interaction", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation doit tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le

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

II.2.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$; C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

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

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.12})$$

Où $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange - corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA a été étendue à l'approximation de la densité locale de spin (LSDA), où l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.13})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{xc}(r)$ est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}(r) = \varepsilon_x(r) + \varepsilon_c(r) \quad (\text{II.14})$$

ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle ε_{xc} peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [53], Cerperley et Alder [54], Perdew et Zunger [55], Hedin et Lundqvist [56] et Perdew et Wang [57].

II.2.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, elle été moins exacte avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur le fait de compte des variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est exprimée en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3r \quad (\text{II.15})$$

$f[\rho(r), \nabla \rho(r)]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.

Il existe plusieurs paramétrisations utilisées pour la GGA. Parmi elles celles de Perdew *et al.* [58, 59], Perdew et Wang [60] et Perdew [61].

II.2.3. Approximations LSDA et GGA avec polarisation de spin

Pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin ($\rho \uparrow$ est différent de $\rho \downarrow$, qui représente respectivement les densités électroniques de spin majoritaires et minoritaires). L'approximation locale de la densité de spin, LSDA (Local Spin Density Approximation) est alors utilisée. L'énergie d'échange et corrélation est donnée par les expressions suivantes :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] d^3r \quad (\text{II.16})$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow, |\nabla \rho \uparrow|, |\nabla \rho \downarrow|] d^3r \quad (\text{II.17})$$

II.2.4. Approximation LDA+U et GGA+U

La description et la compréhension des propriétés électroniques des matériaux fortement corrélés sont de grands problèmes pour les calculs *ab initio*. Pour les systèmes à orbitales d ou f fortement localisées, la répulsion coulombienne effective intra-site entre électrons localisés, représentée par U, terme d'Hubbard, est forte devant la largeur de bande. La méthode LDA est alors incapable de décrire l'état fondamental et les corrélations intra atomiques doivent être prises en compte. Les systèmes fortement corrélés tel les oxydes de métaux de transitions et les terres rares, ou d'actinides sont en effet obtenus métalliques en LDA, elle échoue par exemple à déterminer et reproduire l'état fondamental isolant et antiferromagnétique de certains matériaux. Les largeurs de bandes interdites, ainsi que les valeurs de moments magnétiques calculées sont généralement trop faibles pour les isolants de Mott tels que les oxydes de métaux de transition 3d ou les composés à base de terres rares. Afin de traiter correctement les électrons f ou d, il est possible d'introduire les corrélations électroniques "on-site" par le terme d'Hubbard U (GGA+U ou LDA+U), où U est le potentiel de corrélation électronique. L'introduction de ce terme de corrélation conduit à des calculs assez lents qui demandent des machines puissantes.

Par définition le terme d'Hubbard U représente à la limite atomique, l'énergie nécessaire pour faire passer un électron d'une orbitale corrélée à une autre. Autrement dit, U est le coût en énergie pour placer deux électrons sur le même site (de l'atome).

II.3. La résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelé orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\psi_j(k, r) = \sum C_{ji} \varphi_i(k, r) \quad (\text{II.18})$$

Où les $\varphi_i(k, r)$ sont les fonctions de base et les C_{ji} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ji} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent (figure II.1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (\text{II.19})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est déterminée avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui est obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.11).

Si la convergence n'est pas atteinte, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II.20})$$

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

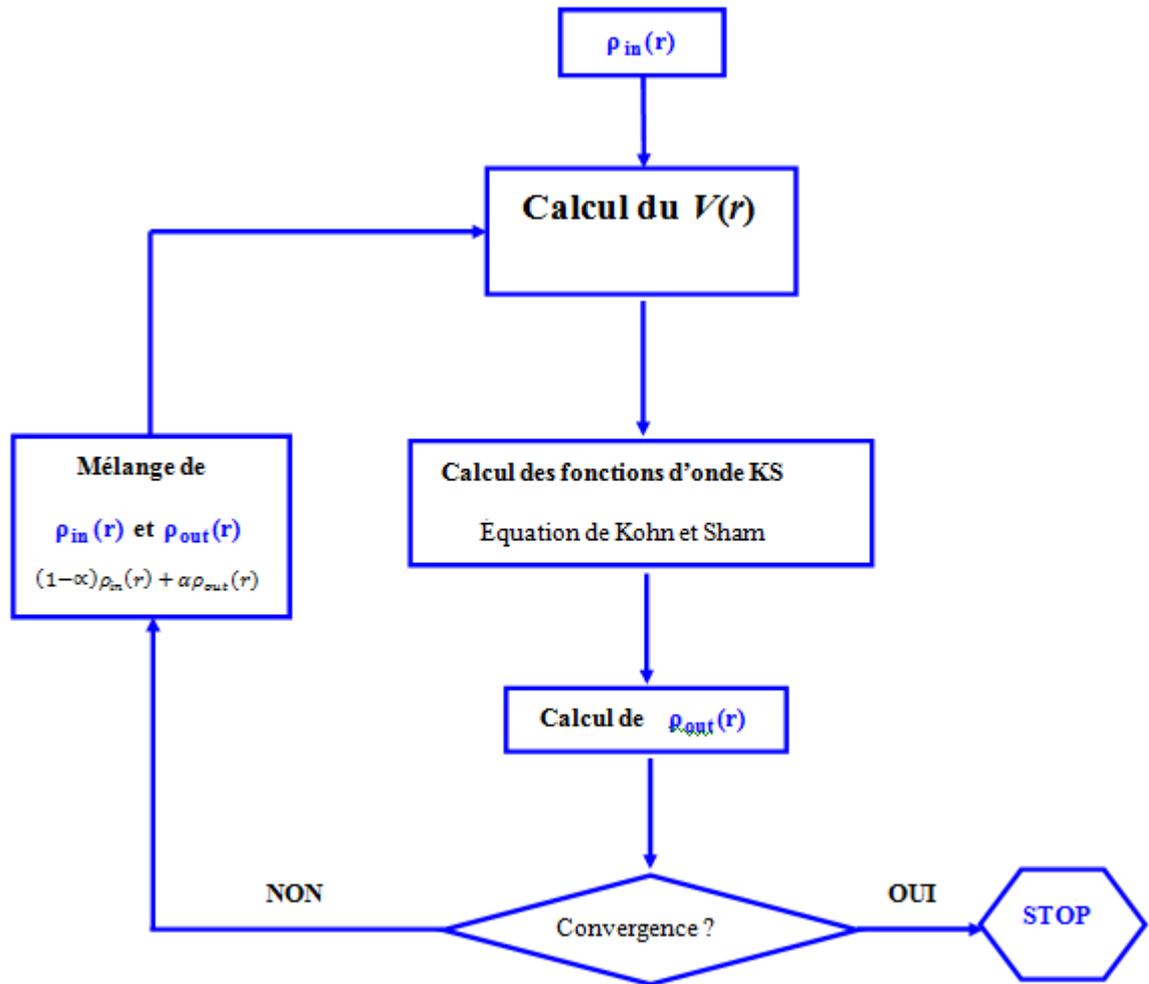


Fig. II. 1 : Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham

Chapitre III : La méthode FP-LAPW

I. Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calculs de la structure de bande, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils requièrent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

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

Le point commun des méthodes de calculs de structures électroniques est la résolution des équations de Kohn et Sham de façon auto-cohérente. Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham. La figure III.1 donne un aperçu des différents traitements envisageables [62].

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

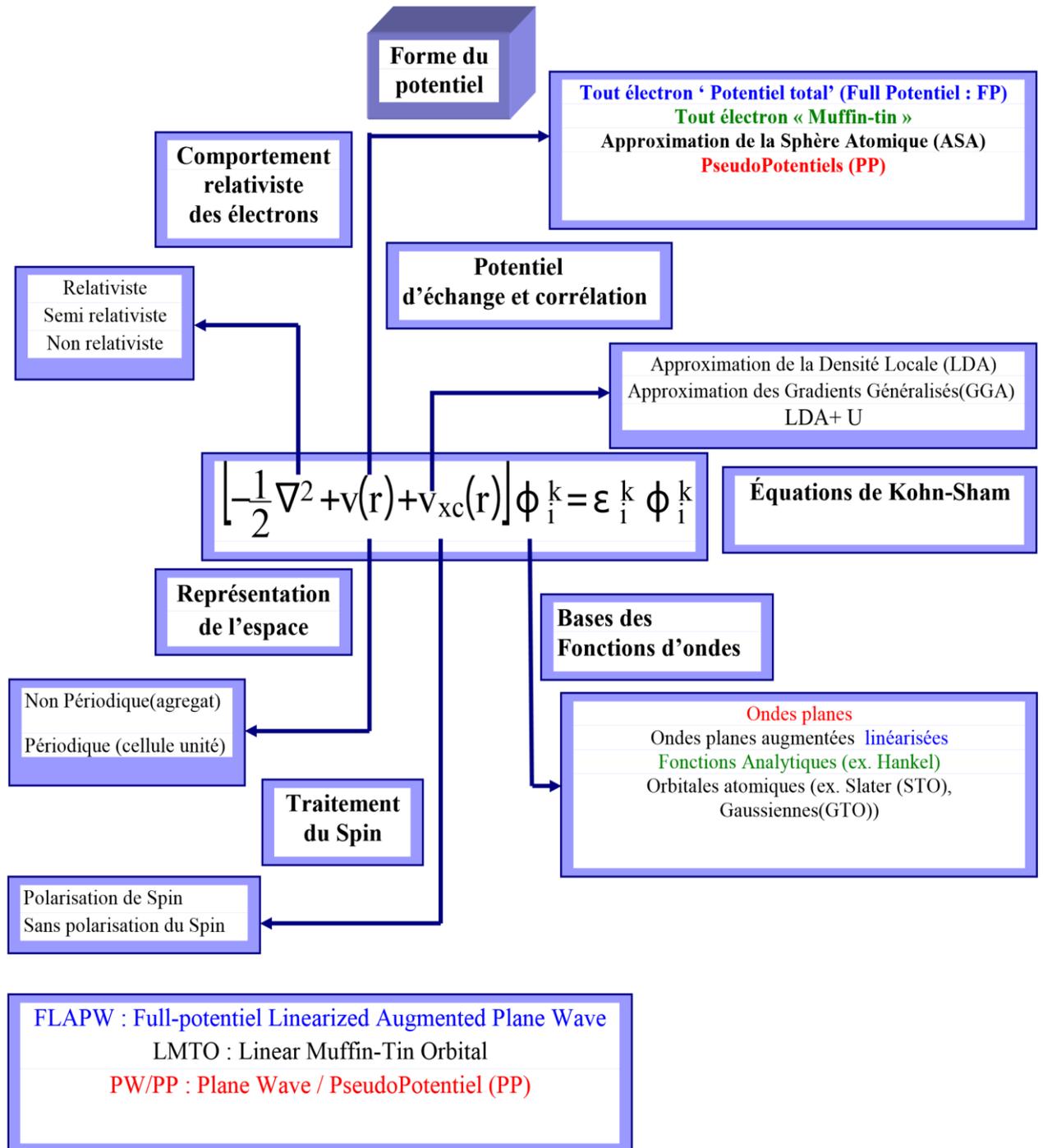


Fig. III. 1 : Les différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des fonctions d'ondes.

La première abréviation signifie orbitales de type Muffin-tin linéarisées, la seconde indique que le potentiel est complet et que la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées, et la troisième signifie que les fonctions de bases sont des ondes planes et que des pseudo-potentiels sont utilisés.

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

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

II. Les types de base des méthodes de premier principes

Les bases disponibles peuvent être subdivisées en trois grandes catégories : les bases empreintes de la chimie, de la physique et mixtes [63].

II.1. La base localisée autour d'un site atomique

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

II.2. La base délocalisée

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

$$\varphi_j^k(r) = u_j^k(r)\exp(ik \cdot r) \tag{III.1}$$

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

II.3. La base mixte

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

La raison de cette distinction dans les bases utilisées peut être trouvée à travers la manière de représenter le potentiel ionique. Selon qu'il est décrit dans sa totalité ou non, la description des quantités qui lui sont associées (φ_i et ρ) seront différentes. Dans le cas d'un potentiel traité de façon exacte, deux comportements nécessitent d'être pris en compte :

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

Dans ce cas précis, il se conçoit clairement qu'une base constituée de fonctions délocalisées telles que des ondes planes ne conviendra pas à la description de l'évolution de la fonction d'onde et de la densité électronique à proximité des noyaux. L'une des méthodes couplant base mixte et potentiel complet est la méthode dite FP-LAPW.

III. Les caractéristiques générales de la méthode FP-LAPW

La méthode FP-LAPW est principalement la méthode LAPW utilisée avec un potentiel complet qui résulte d'une modification améliorée de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [64]. Ainsi, avant de s'engager dans la description de la méthode FP-LAPW, nous devons revoir quelques aspects relevant de la méthode APW.

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

Slater [65] formula au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) (figure III.2 (a)) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α , alors que dans l'espace restant du solide, le potentiel peut être considéré comme étant constant. Ainsi, dans une région éloignée des noyaux, les

électrons sont *libres* et sont décrits par des ondes planes alors que près du noyau, les électrons se comportent comme dans un atome libre et peuvent être décrits plus efficacement par des fonctions atomiques (figure III.2 (b)). En effet, l'espace est divisé en deux régions et les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (figure III.3).

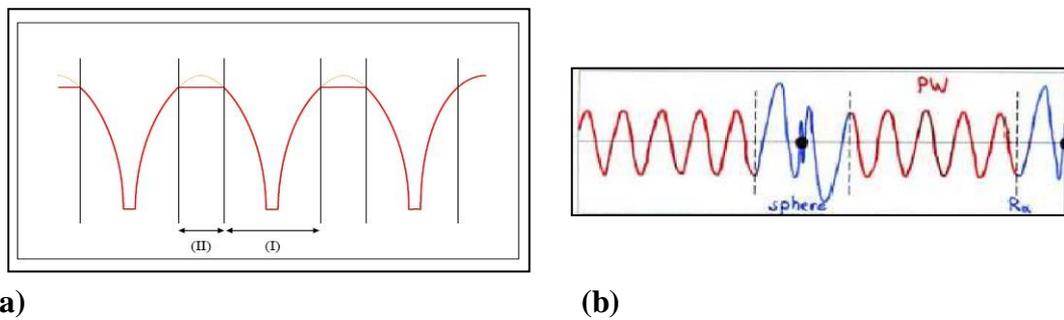


Fig. III. 2 : (a) Approximation Muffin-tin de la forme du potentiel, (b) Forme de la fonction d'onde dans les deux régions.

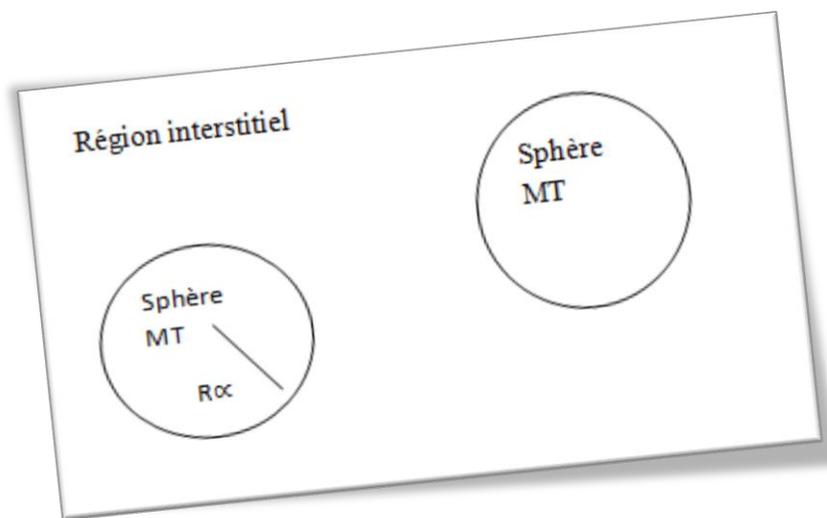


Fig. III. 3 : Potentiel «Muffin-Tin»

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

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

Où Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} , ondes planes et la fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation radiale de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{III.3})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (III.3) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais Cette orthogonalité disparaît aux limites des sphères [66].

Slater a justifié le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ceci est exprimé par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K+G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{III.4})$$

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

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

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (III.4). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [67] et par Andersen [66]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

III.2. Le principe de la méthode LAPW

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW et les fonctions $U_l(r)Y_{lm}(r)$ doivent satisfaire l'équation suivante :

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

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

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

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction U_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction

U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{III.7})$$

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

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

Takeda et Kubler [68] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [69] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de coupure des ondes planes.

En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le temps de calcul est réduit car les énergies des bandes à un point donné (k) sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas de la méthode APW.
- La convergence est devenue plus rapide dans LAPW en comparaison avec la méthode APW.
- Le problème de l'asymptote dans LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le bon couplage des ondes planes avec les fonctions radiales, en comparaison avec la méthode APW.

III.3. Les rôles des énergies de linéarisation E_l

On a cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de $O(E-E_l)^2$ et dans les bandes d'énergie de l'ordre de $O(E-E_l)^4$, ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre E_l près du centre de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas et échouent dans d'autres.

Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $U_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même l .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de E_l . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes.

Ces derniers sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère l de l'état de cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égale à l'énergie de l'état du cœur.

III.4. Le développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bandes précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [66]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : par exemple, les matériaux avec des orbitales $4f$ [70, 71] et les éléments des métaux de transition [72, 73]. C'est le problème fondamental de l'état semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation : l'usage des fenêtres d'énergie multiple, ou l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

IV. La méthode LAPW+LO

Les états électroniques sont classés en trois catégories : les états de cœur, les états semi-cœurs et les états de valence. Les états du cœur sont complètement enfermés à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin », ils sont caractérisés par le fait qu'ils ne participent pas directement dans la

liaison chimique avec les autres atomes et ils sont traités comme s'ils étaient dans un atome libre, toutefois ils sont soumis à un potentiel extérieur due aux états de valence. Les états de valence sont situés à l'extérieur de la sphère « Muffin-tin » et participent directement à la liaison chimique. Les états semi-cœur sont des états intermédiaires entre ceux du cœur et ceux de valence, ils ont une énergie plus haute que celle des états du cœur avec un nombre quantique principal plus faible que celui des états de valence. On peut citer à titre d'exemple les états p du cuivre : une option est de traiter les états de faible énergie $3p$ comme des états de cœur en construisant une base incluant les états $4p$ dans la valence. Cependant, il existe, dans ce cas, une fraction non négligeable de charge en dehors de la sphère atomique « Muffin-tin » dans la mesure où les états $3p$ sont d'énergie trop élevée pour être confinés dans cette sphère. Ce problème est rencontré notamment lorsque les faibles distances de liaison ne permettent pas d'agrandir suffisamment la sphère « Muffin-tin », en particulier lorsque le composé est étudié en fonction de la pression ou lorsque les atomes sont déplacés de leurs positions d'équilibre afin d'étudier les vibrations du réseau. Une autre possibilité serait d'envisager le traitement des états $3p$ et $4p$ dans la région de valence mais la base manquerait alors de flexibilité pour traiter une telle situation. Pour résoudre ce problème, Singh [69] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions c'est ce qu'on appelle le concept des orbitales locales (LO) et ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO.

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

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

V. La méthode APW+lo

Le problème de la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO, au prix d'un plus grand ensemble des fonctions de base.

Récemment, une approche alternative est proposée par Sjöstedt *et al.*[74] nommée la méthode APW+lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

L'ensemble des fonctions de base des APW+lo contient les deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_{lm} C_G e^{i(G+K)r} & r > R_a \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

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

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

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [75].

V.1. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FPLAPW) [76] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel (figure III.4), ni sur la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom «*Potentiel total*».

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

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

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

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

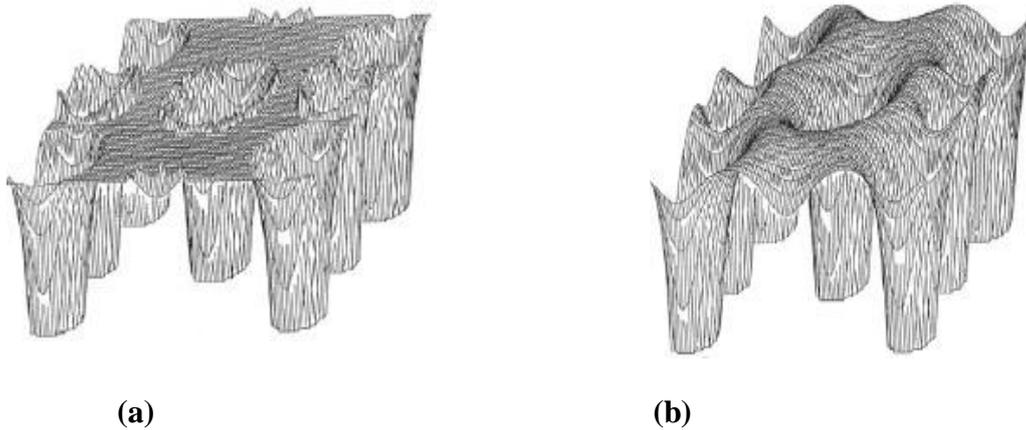


Fig. III. 4 : (a) Potentiel muffin-tin, (b) Potentiel complet.

V.2. Le code WIEN2K

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [77]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [78], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2K [79]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure III.5. Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

V.2.1. L'initialisation

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

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

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

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

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

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

V.2.2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant)

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

lapw0 : il génère le potentiel pour le calcul de la densité.

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

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

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

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

V.2.3. La détermination des propriétés

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

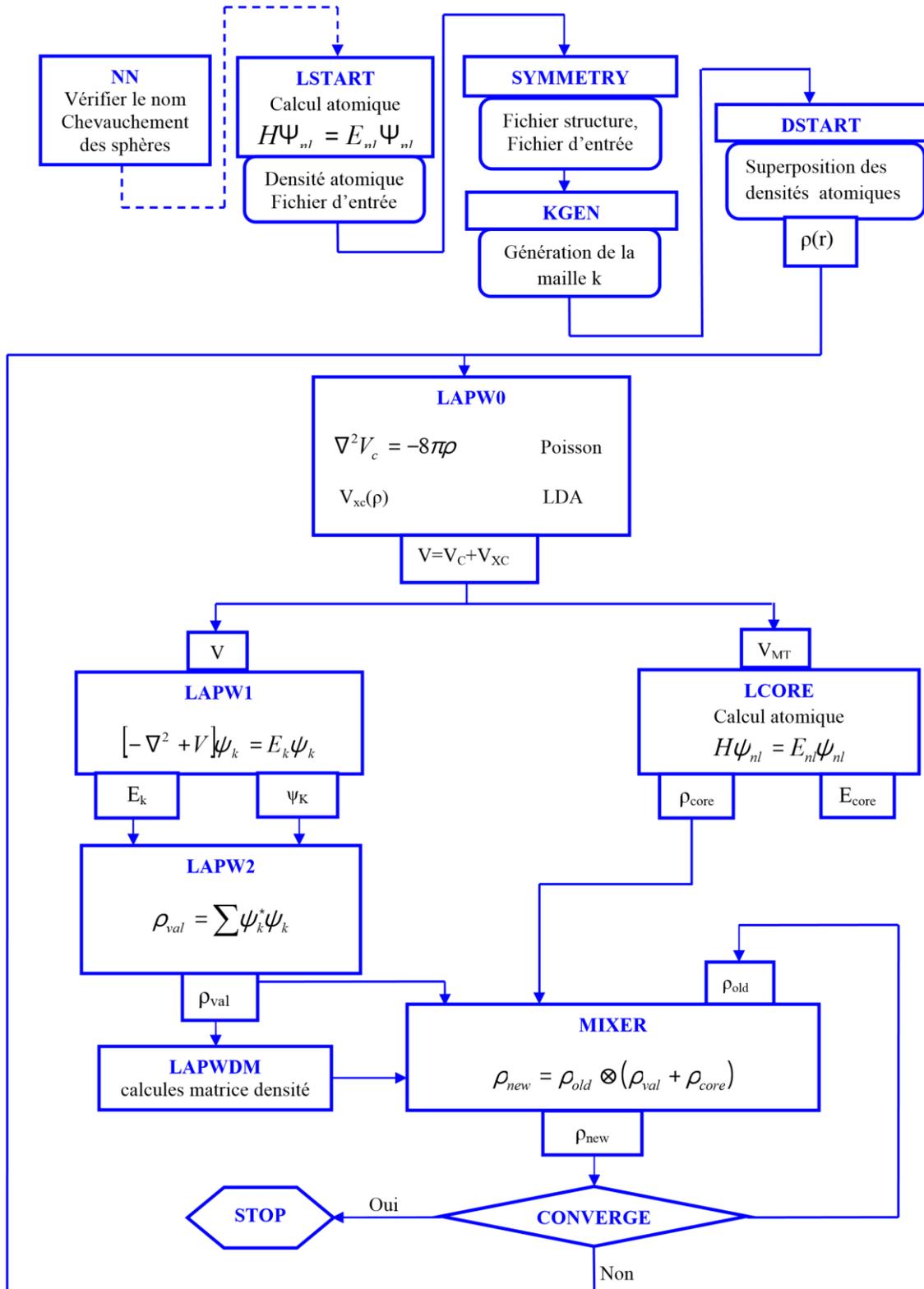


Fig. III. 5 : L'organigramme du code Wien2k.

Chapitre IV : Résultats et Interprétations

I. Introduction

Les composés Mg_2X à structure anti-fluorite, où $X = Si, Ge$ et Sn , ont toujours suscité un vif intérêt dans plusieurs domaines de recherche [5, 34, 80-83]. Les composés mentionnés ci-dessus sont des semi-conducteurs [7, 34]. En raison de leurs propriétés fascinantes telles que des caractéristiques thermoélectriques exceptionnellement bonnes [5, 80, 83, 84], une faible densité, un faible coefficient de dilatation thermique, une dureté élevée et un module d'élasticité élevé, la gamme d'applications dans lesquelles des composés Mg_2X peuvent être employés est en constante augmentation [85-87]. Récemment, les composés Mg_2X se sont également révélés être de meilleurs substituts des composés Mg-RE (terres rares) en raison de leurs propriétés susmentionnées et du fait qu'ils sont relativement moins chers [85].

II. Les composés parents

En premier lieu nous avons abordé le calcul de leurs propriétés structurales : paramètre du réseau à l'équilibre, module de compressibilité et sa dérivée, ensuite on a étudié leurs propriétés électroniques, à savoir structures de bandes, densités d'états totales et partielles et densités de charges électroniques.

II.1. Détails de calcul

Dans ce travail, les calculs ont été effectués en utilisant le code WIEN2K [79] qui est une application directe de la méthode FP-LAPW [74, 75, 88, 89]. Cette méthode est basée sur des ondes planes augmentées avec linéarisation, associées avec des orbitales locales, pour permettre le calcul des structures de bandes électroniques, des densités d'états, des densités de charges électroniques etc. d'un cristal périodique en utilisant comme point de départ le réseau de Bravais ainsi que le groupe de symétrie spatial. La maille est divisée en deux régions; la région représentée par des sphères atomiques (dites sphères muffin-tin) centrées sur les noyaux, et la région interstitielle située entre les sphères.

Dans les sphères muffin-tin la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans les interstices, elle est décrite par des ondes planes. D'un point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et de valence) sont pris en compte dans le calcul et qu'il n'est pas fait d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite «tous électrons» et à «potentiel complet», et c'est pour cette raison que cette approche est l'une des méthodes les plus exactes disponibles actuellement.

Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les

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

Un test de convergence des différents paramètres de calcul a été effectué, en l'occurrence pour $R_{MT} \times K_{MAX}$ qui détermine les fonctions de base où la taille de la matrice, et le nombre des points k dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ) (voir Fig. IV.1).

La zone de Brillouin a été échantillonnée suivant le schémas de Monkhorst et Pack [90], et pour nos composés, on a utilisé 2200 points dans la zone de Brillouin totale (BZ), qui correspondent à 84 points dans IBZ ($13 \times 13 \times 13$).

L'optimisation structurale consiste à déterminer l'état fondamental, le procédé d'itérations est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge à moins de 0.01 mRyd.

Les composés Mg_2X cristallisent dans une structure cubique de type anti-fluorite d'un groupe d'espace "Fm-3m". (Voir Fig. IV.2).

Toutes ces données structurales mentionnées ci-dessus sont reportées dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1: Les positions Wyckoff, les rayons muffin-tin, les points spéciaux, l'énergie cutt-off et les configurations électroniques des matériaux Mg_2X ($X=Si, Ge$ et Sn).

	<i>Mg₂Si</i>	<i>Mg₂Ge</i>	<i>Mg₂Sn</i>
Positions Wyckoff		4 a (0,0,0) 8c (1/4, 1/4, 1/4) (1/4, 1/4, 3/4)	
R_{MT} (bohr)	Mg : 2.15 Si : 2.3	Mg : 2.15 Ge : 2.4	Mg : 2.15 Sn : 2.5
R_{MT}*K_{max} k-points(IBZ)		8 84	
Etats de Valence		Mg : 3s ² Si : 3s ² 3p ² Ge : 4s ² 4p ² Sn : 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	

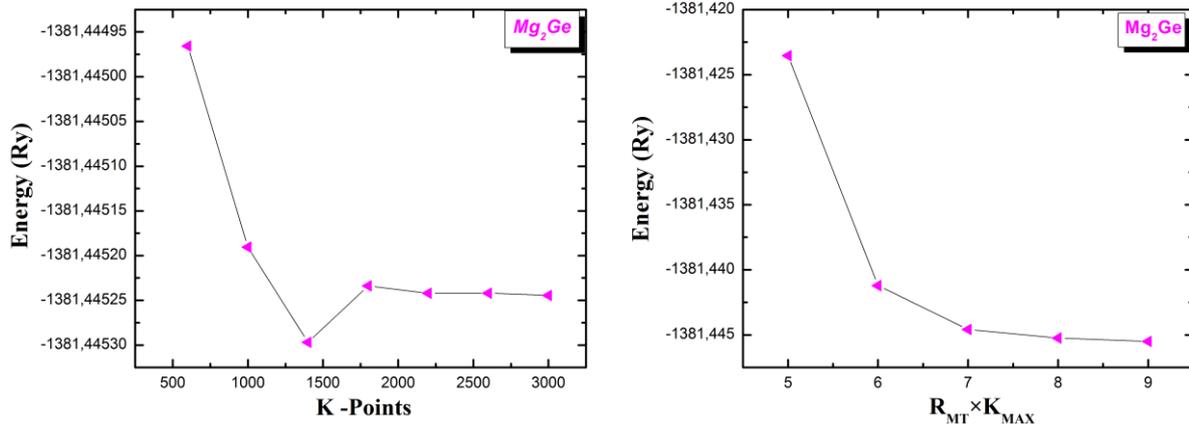


Fig. IV. 1: test de convergence pour $R_{MT} \times K_{MAX}$ qui détermine les fonctions de base où la taille de la matrice, et le nombre des points k dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ)

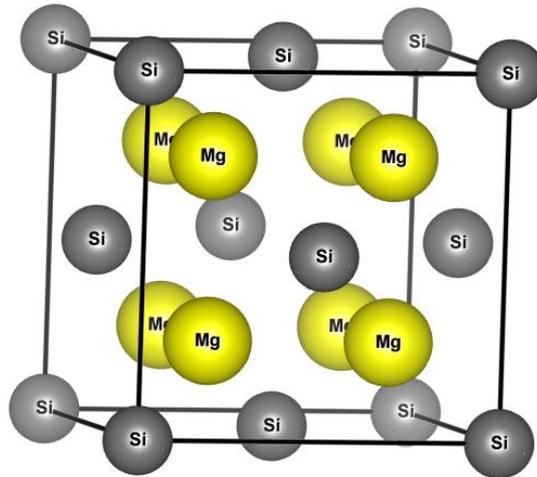


Fig. IV. 2 : Structure cristalline du composé Mg_2X (X= Si, Ge et Sn). Les atomes de Mg en Jaune occupent les sites tétraédriques et les atomes de X (Si, Ge et Sn) en gris occupent les sites cfc.

II.2. Propriétés structurales

Cette première partie constitue l'étape la plus importante pour développer les calculs qui suivent, car les autres propriétés dépendent du paramètre cristallin optimisé. Elle consiste à déterminer le paramètre du réseau à l'équilibre (a_0), le module de compressibilité B et sa dérivée B' , c'est la raison pour laquelle nous avons effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental. Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan [91] donnée par:

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

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

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV -2})$$

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

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

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

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$.

Les courbes donnant la variation de l'énergie en fonction du volume dans la structure CaF_2 dans l'état Non magnétique (NM) pour les différents matériaux sont présentées dans la figure IV.3. Les résultats numériques obtenus pour les paramètres du réseau et les modules de compressibilité sont présentés dans le tableau IV.2. Pour valider nos résultats, ce tableau contient également des résultats expérimentaux et théoriques obtenus par d'autres méthodes.

En confrontant nos valeurs optimisées à celles disponibles dans la littérature, on voit bien que celles-ci concordent bien avec les résultats théoriques. Cependant comparativement aux résultats expérimentaux, nous rencontrons le comportement bien connu de l'approximation GGA qui surestime les constantes du réseau par rapport à celles trouvées expérimentalement.

Cette sur estimation est de l'ordre de 0.53 %, 0.67 %, et 0.82 % pour Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn respectivement. Il faut également signaler que les paramètres de maille des composés étudiés croient avec la croissance du nombre atomique de l'élément du groupe B^{IV} suivant la séquence $\text{Mg}_2\text{Si} \rightarrow \text{Mg}_2\text{Ge} \rightarrow \text{Mg}_2\text{Sn}$, ceci peut être expliqué par la différence dans leurs rayons atomiques.

Globalement nous pouvons dire que cette approximation choisie nous a donné des résultats concordant bien avec les mesures expérimentales et les résultats théoriques obtenus par d'autres travaux utilisant différentes méthodes DFT.

En ce qui concerne le module de compressibilité, on observe un comportement inverse au paramètre du réseau par rapport à l'approximation utilisée, il est sous-estimé par L'approximation (GGA). Ces sous estimations par rapport à l'expérience sont de l'ordre de 6.63 %, 6.95 % et 1.7 % pour les composés pour Mg₂Si, Mg₂Ge et Mg₂Sn respectivement. Nous remarquons une bonne concordance de nos résultats avec les autres travaux théoriques.

Tableau IV. 2: Valeurs des calculs non spin-polarisé en utilisant GGA-PBE des paramètres de réseau d'équilibre a (Å), module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée (B') du Mg₂X (X= Si, Ge et Sn). Comparées à d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

Mg ₂ X	a (Å)	B (GPa)	B'	a (Å) Exp
X=Si				
Notre Calcul	6.370	55.085	3.693	6.336 ^f
	6.26 ^a	58.84 ^a	3.97 ^a	6.39 ^b
	6.09 ^b	59.2 ^b		6.338 ^g
	6.262 ^c	58.31 ^c	4.023 ^c	
	6.295 ^d	56.2 ^d		
	6.364 ^e	54 ^e		
X=Ge				
Notre Calcul	6.427	50.897	3.974	6.385 ^f
	6.29 ^a	56.12 ^a	4.31 ^a	6.378 ^b
	6.12 ^b	57.6 ^b		6.398 ⁱ
	6.286 ^c	55.9 ^c	4.053 ^c	6.393 ^j
	6.295 ^d	56.2 ^d		6.445 ^k
	6.353 ^h	52.57 ^h	3.97 ^h	
X=Sn				
Notre Calcul	6.821	41.286	3.925	6.765 ^f
	6.694 ^h	44.74 ^h	3.97 ^h	6.762 ^j
	6.52 ^b	47.40 ^b		6.761 ^k
	6.659 ^c	46.34 ^c	4.097 ^c	6.760 ⁱ
	6.805 ^e	42.00 ^e		

^a Ré f. [92] PW+*lo*-LDA

^b Réf. [7] PWPP-LDA

^c Réf. [93].APW+*lo*-LDA

^d Réf [94] PWPP

^e Réf. [95] APW+*lo* GGA-PBE

^f Réf. [96] Expérimentale

^g Réf. [97] Expérimentale

^h Ré f. [98] PWPP

ⁱ Réf. [99] Expérimentale

^j Réf. [100] Expérimentale

^k Réf. [101] Expérimentale

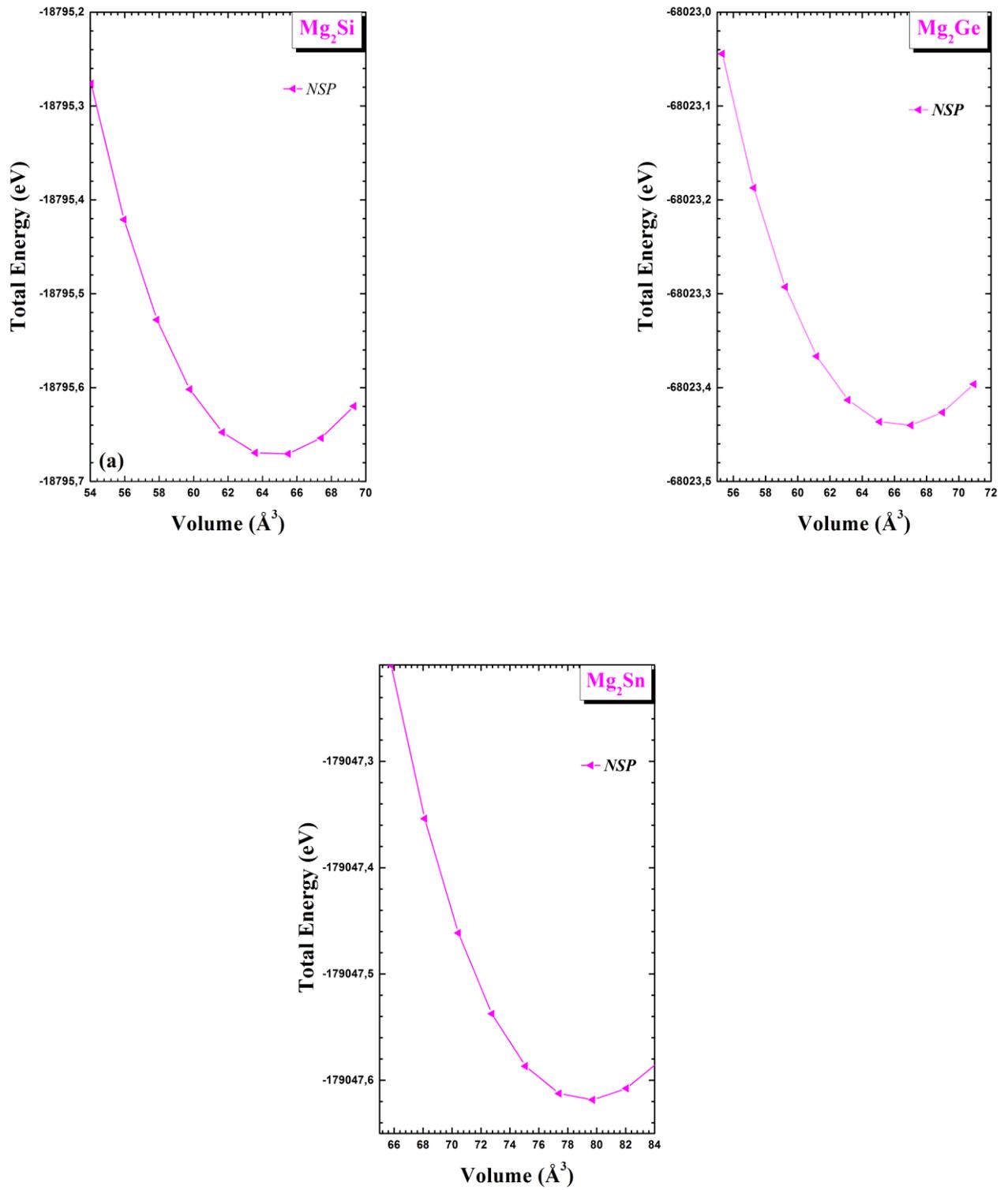


Fig. IV. 3: Calcul non spin-polarisé (NSP) de l'énergie totale en fonction du volume du Mg_2X ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$ et Sn). Dans la structure CaF_2 .

II.3. Propriétés électroniques

II.3.1. Structure de bandes

Les calculs des structures de bandes électroniques des trois composés Mg_2X ($X=Si, Ge$ et Sn) ont été calculés le long des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. La zone de Brillouin pour la structure cristalline CaF_2 est illustrée dans la Figure IV.4.

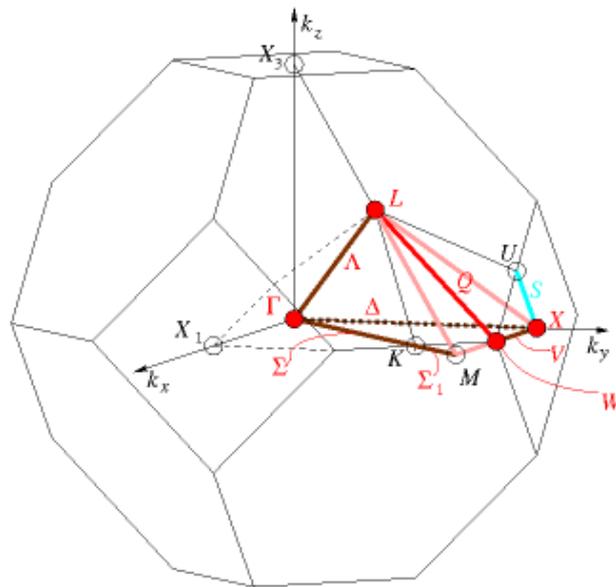


Fig. IV. 4 : La zone de Brillouin (BZ) de la structure CaF_2 .

Les calculs ont été effectués en utilisant le paramètre du réseau calculé dans la section précédente et en se basant sur les deux approximations GGA-PBE et mBj-GGA-PBE. Les structures de bande sont illustrées sur les figures IV.5 - IV.6 - IV.7 respectivement pour les composés Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBj-GGA-PBE.

D'après ces figures, nous remarquons que les deux composés Mg_2Si , Mg_2Ge possèdent un gap indirect suivant la direction $\Gamma \rightarrow X$. Le maximum de la bande de valence se situe au point Γ et le minimum de la bande de conduction est au point X en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBj-GGA-PBE. Par contre le composé Mg_2Sn présente un caractère métallique. La structure de bande ne présente aucun gap, puisque les bandes de valence et de conduction présentent un petit chevauchement selon l'approximation GGA-PBE, tandis que l'approximation mBJ-GGA-PBE prédit un caractère semi-conducteur avec un gap indirect suivant la direction $\Gamma \rightarrow X$. Le maximum de la bande de valence se situe au point Γ et le minimum de la bande de conduction est au point X .

Dans le tableau IV. 3 on a reporté les valeurs du gap fondamental (E_g), obtenues à partir de la structure de bande des trois composés Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn respectivement, dans l'état non-magnétique (NM) en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE. Et comparés à d'autres résultats obtenus par des méthodes théoriques et expérimentales.

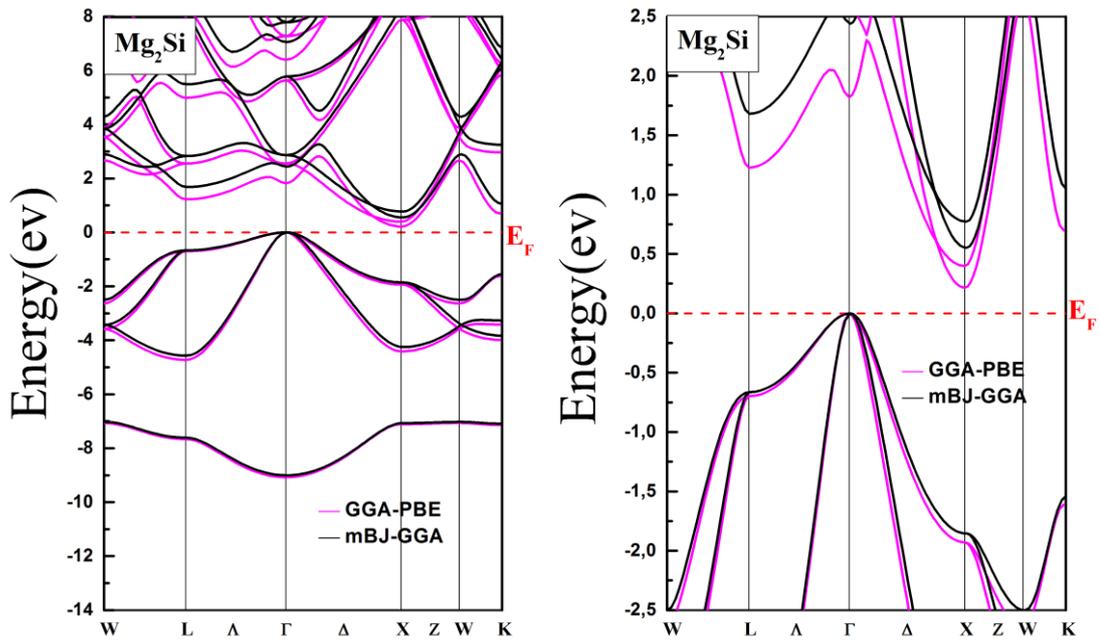


Fig. IV. 5: Calcul non spin-polarisé (NSP) de la structure de bande du Mg_2Si dans la structure CaF_2 en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBj- GGA-PBE. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

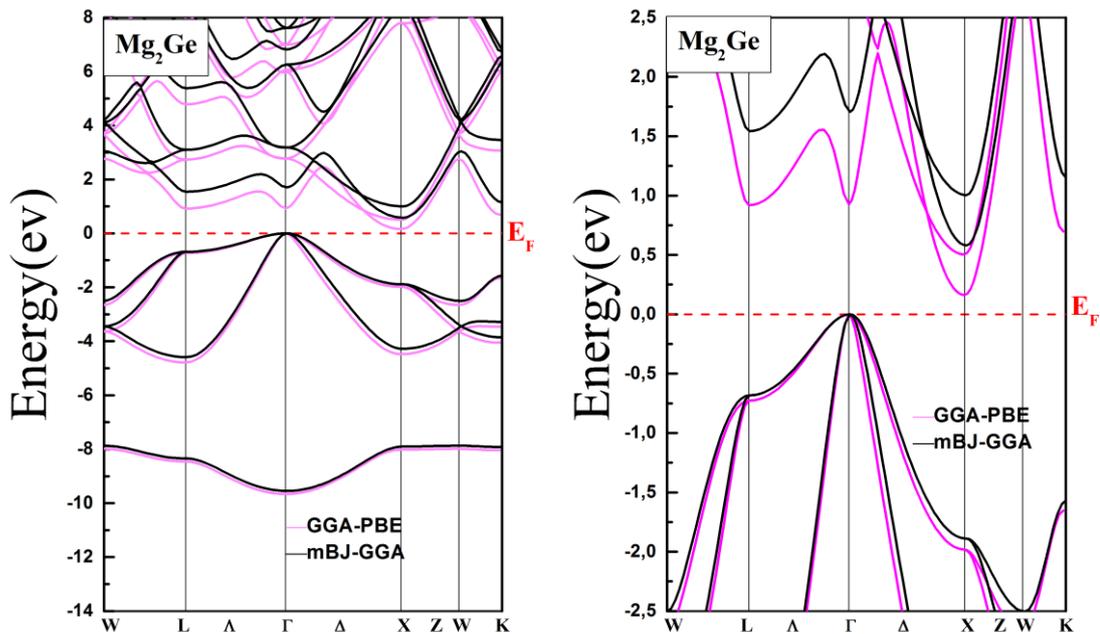


Fig. IV. 6 : Calcul non spin-polarisé (NSP) de la structure de bande du Mg_2Ge dans la structure CaF_2 en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBj- GGA-PBE. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

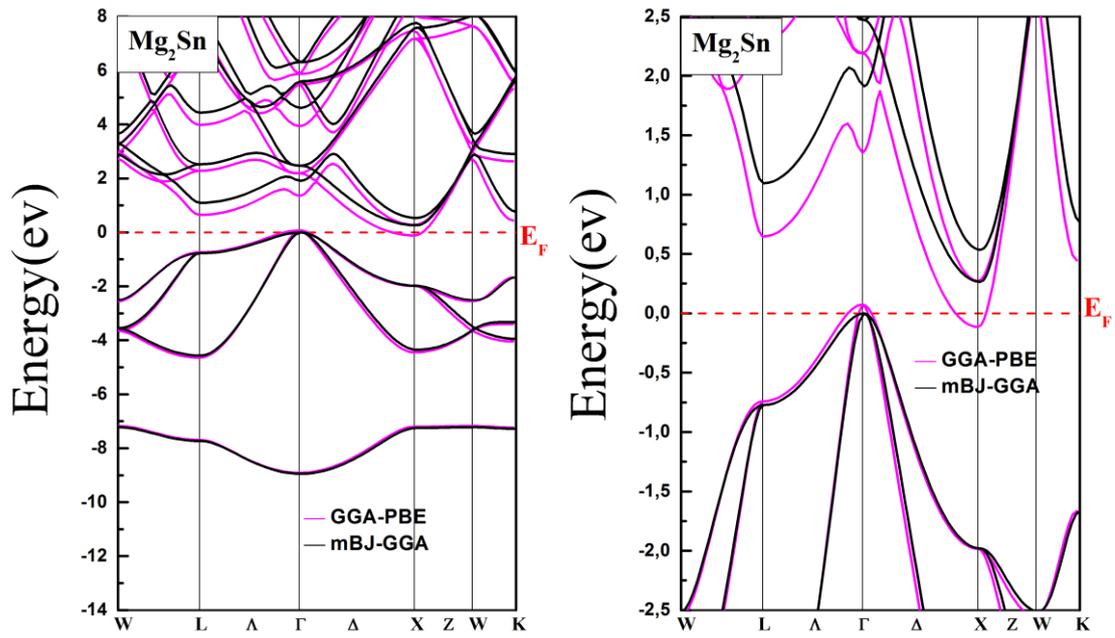


Fig. IV. 7 : Calcul non spin-polarisé (NSP) de la structure de bande du Mg₂Sn dans la structure CaF₂ en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBj- GGA-PBE. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

Tableau IV.3: Valeurs du gap fondamental (E_g) obtenues à partir de la structure de bande du Mg_2X ($X= Si, Ge$ et Sn) dans l'état Non-magnétique (NM) en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBj -GGA-PBE.

Mg_2X	E_g (eV)	E_g^{exp} (eV)	Nature de Gap
X=Si			
Notre Calcul: GGA-PBE	0.254	0.78 [5]	gap indirect Γ -X
Notre Calcul: mBJ-GGA-PBE	0.590		gap indirect Γ -X
Réf.[96] KKR LDA	0.33		gap indirect Γ -X
Réf.[7] PWPP-LDA	0.118		gap indirect Γ -X
Réf. [93] APW+lo-LDA	0.19		gap indirect Γ -X
Réf.[102] EPM	0.53		gap indirect Γ -X
Réf. [41] GW	0.65		gap indirect Γ -X
Réf.[95] APW+lo-mBJ-GGA-PBE	0.6		gap indirect Γ -X
X=Ge			
Notre Calcul: GGA-PBE	0.201	0.72 [5]	gap indirect Γ -X
Notre Calcul: mBJ-GGA-PBE	0.620		gap indirect Γ -X
Réf. [96] KKR LDA	0.21		gap indirect Γ -X
Réf.[7] PWPP-LDA	0.166		gap indirect Γ -X
Réf. [93] APW+lo-LDA	0.101		gap indirect Γ -X
Réf.[102] EPM	0.92		gap indirect Γ -X
X=Sn			
Notre Calcul: GGA-PBE	-0.188	0.35 [5]	gap indirect Γ -X
Notre Calcul: mBJ-GGA-PBE	0.283		gap indirect Γ -X
Réf.[96] KKR LDA	-0.17		gap indirect Γ -X
Réf. [7] PWPP-LDA	0.026		gap indirect Γ -X
Réf. [93] APW+lo-LDA	0.057		gap indirect Γ -X
Réf.[102] EPM	0.064		gap indirect Γ -X
Réf. [95] APW+lo mBJ-GGA-PBE	0.3		gap indirect Γ -X

Il est bien connu que la GGA sous-estime les gaps énergétiques [103] par rapport à ceux de l'expérience d'environ 50%. Ce comportement est bien connu dans les méthodes basées sur le formalisme de la DFT. Elles décrivent d'une manière très précise les états d'équilibre mais ceux des états excités sont mal décrits.

Pour les composés Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn on remarque que les valeurs des gaps énergétiques obtenues en utilisant l'approximation GGA sont sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales. Le désaccord avec l'expérience s'explique par une déficience connue de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour les semi-conducteurs et qui consiste en la sous-estimation du gap, c'est dû au fait que cette approximation a des formes simples qui ne permettent pas de reproduire de manière précise le potentiel d'échange et de corrélation. La DFT n'est pas conçue pour les états excités. Par contre les valeurs des gaps calculées par l'approximation mBJ-GGA-PBE s'approchent à celles l'expérience comparativement à celles obtenues par la GGA-PBE.

L'approximation mBJ-GGA-PBE a donné une meilleure description des propriétés électroniques, et par conséquent des meilleures valeurs du gap fondamental.

II.3.2. Densité d'états

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est intéressant de déterminer les spectres de densité d'états totale et partielle afin d'analyser et connaître le type d'hybridation et les états responsables de la liaison.

Le calcul de la densité d'états nécessite un grand nombre de points spéciaux (on a utilisé 8000 points spéciaux dans la zone de Brillouin qui correspondent à 256 points dans IBZ ($20 \times 20 \times 20$)). A cet effet, nous allons présenter le calcul de la densité d'états totale et partielle des trois matériaux, Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn dans leurs structures CaF_2 , en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre, et les deux approximations (a) GGA-PBE et (b) mBJ-GGA-PBE illustrées dans la figure IV.8. Les courbes sont similaires avec quelques différences dans les détails. .

Cette densité d'état est caractérisée par trois régions, à partir de la densité d'état partielle, on peut définir le caractère de chaque région de ces composés. La première région qui présente les parties les plus profondes de la bande de valence est dominée par les états s de l'atome X ($X = Si, Ge$ et Sn) (de $3s-Si$, de $4s-Ge$ et de Les états $5s-Sn$) avec une petite contribution des bandes $3s-Mg$ et $2p-Mg$. Pour le composé Mg_2Si , elle est située dans les gammes d'énergies ($-7 \rightarrow -9$) par contre pour les deux composés Mg_2Ge et Mg_2Sn sont situées dans les gammes d'énergies ($-8 \rightarrow -10$).

La seconde région. Pour la région qui se situe juste avant le niveau de Fermi E_F , elle est prédominée par les états $3s-2p$ de Mg avec une faible contribution des états p de X (X = Ge, Si et Sn) dans une gamme d'énergie (-5 → 0 eV).

Finalement la plus basse bande de conduction est dominée par l'état états $3s-2p$ de Mg et les états p de X (X = Ge, Si et Sn) Ces résultats montrent que les électrons de valence sont principalement autour de X (X = Ge, Si et Sn), bien qu'il y ait une petite indication d'une liaison covalente faible entre Mg et X (X = Ge, Si et Sn).

Il faut noter que la densité d'états, ne présente aucun gap pour le composé Mg_2Sn en utilisant l'approximation GGA-PBE, ce qui atteste le caractère semi-métallique de ce matériau puisque la densité d'états (DOS) a une valeur non nulle au niveau de Fermi. Par contre, la densité d'états présente un gap en utilisant l'approximation mBJ-GGA-PBE, ce qui atteste le caractère semiconducteur de ce matériau puisque la densité d'états (DOS) a une valeur nulle au niveau de Fermi.

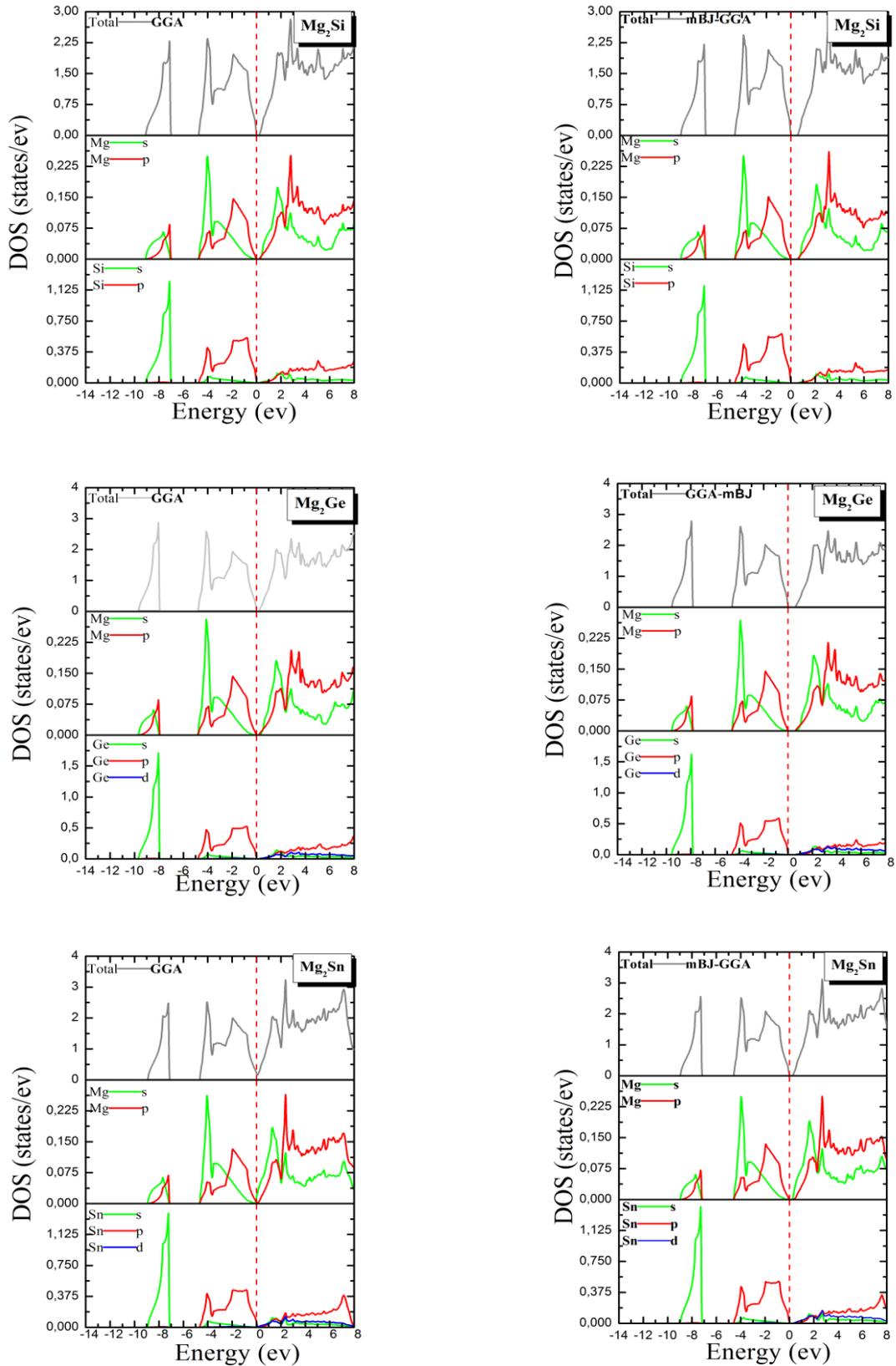


Fig. IV. 8 : Calcul de la densité d'états totale et partielle du Mg_2X ($X= Si, Ge$ et Sn) dans la structure CaF_2 en utilisant GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi.

II.4. Effet spin orbite

Le formalisme utilisé en général dans les calculs à l'échelle atomique néglige certains effets relativistes comme le couplage spin-orbite (CSO). Le couplage spin-orbite est important pour la bonne description de la structure électronique. La prise en compte de cet effet permet donc de mieux décrire les propriétés électroniques.

Les structures de bande sont illustrées sur les figures IV.9- IV.10 - IV.11 respectivement pour les composés Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn en utilisant les deux approximations GGA-PBE -SO et mBj-GGA-PBE-SO (en tenant compte de l'effet spin orbite).

Dans le tableau IV.4 on a reporté les valeurs du gap fondamental (E_g), obtenues à partir de la structure de bande des trois composés Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn respectivement, dans l'état non-magnétique (NM) en utilisant les deux approximations GGA-PBE-SO et mBJ-GGA-PBE-SO. Et comparés à d'autres résultats obtenus par des méthodes théoriques et expérimentales.

Tableau IV. 4: Valeurs du gap fondamental (E_g) obtenues à partir de la structure de bande du Mg_2X (X= Si, Ge et Sn) dans l'état Non-magnétique (NM) en utilisant les deux approximations GGA-PBE-SO et mBJ-GGA-PBE-SO.

Mg_2X	E_g (eV)	E_g^{exp} (eV)	Nature de Gap
X=Si			
Notre Calcul: GGA-PBE-SO	0.243	0.78[5]	gap indirect Γ -X
Notre Calcul: mBJ-GGA-PBE-SO	0.580		gap indirect Γ -X
Réf. [96] KKR LDA – SO	0.33		gap indirect Γ -X
Réf.[41] GGA-SO	0.21		gap indirect Γ -X
Réf.[41] mBJ-GGA-SO	0.56		gap indirect Γ -X
X=Ge			
Notre Calcul: GGA-PBE-SO	0.139	0.72[5]	gap indirect Γ -X
Notre Calcul: mBJ-GGA-PBE-SO	0.561		gap indirect Γ -X
Réf.[96] KKR LDA – SO	0.23		gap indirect Γ -X
X=Sn			
Notre Calcul: GGA-PBE-SO	-0.339	0.35[5]	gap indirect Γ -X
Notre Calcul: mBJ-GGA-PBE-SO	0.135		gap indirect Γ -X
Réf. [96] KKR LDA – SO	0.25		gap indirect Γ -X
Réf. [41] GGA-SO	-0.3		gap indirect Γ -X
Réf.[41] mBJ-GGA-SO	0.165		gap indirect Γ -X

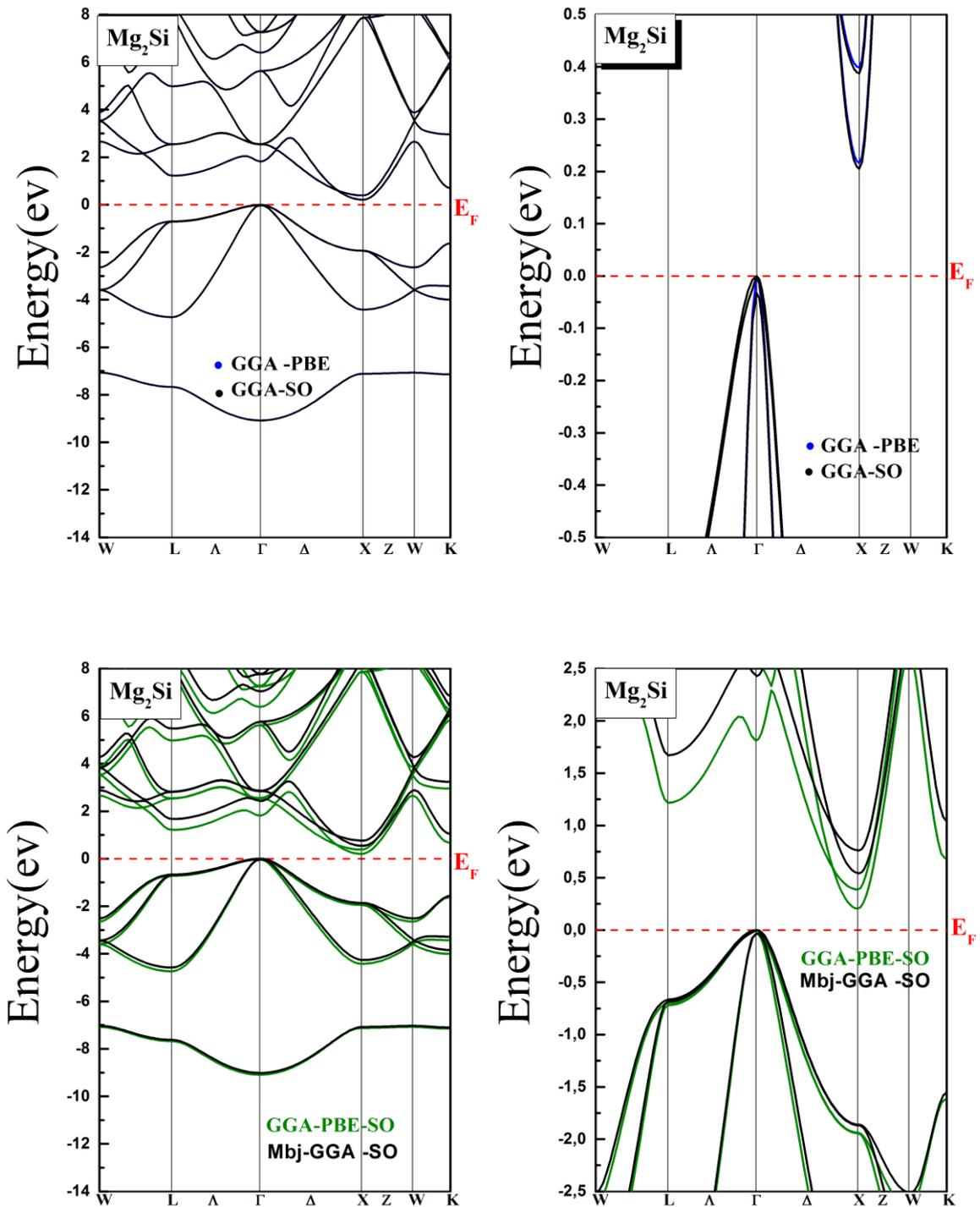


Fig. IV. 9 : Calcul non spin-polarisé (NSP) de la structure de bande du Mg_2Si dans la structure CaF_2 en utilisant les deux approximations GGA-PBE-SO et mBj-GGA-PBE-SO. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

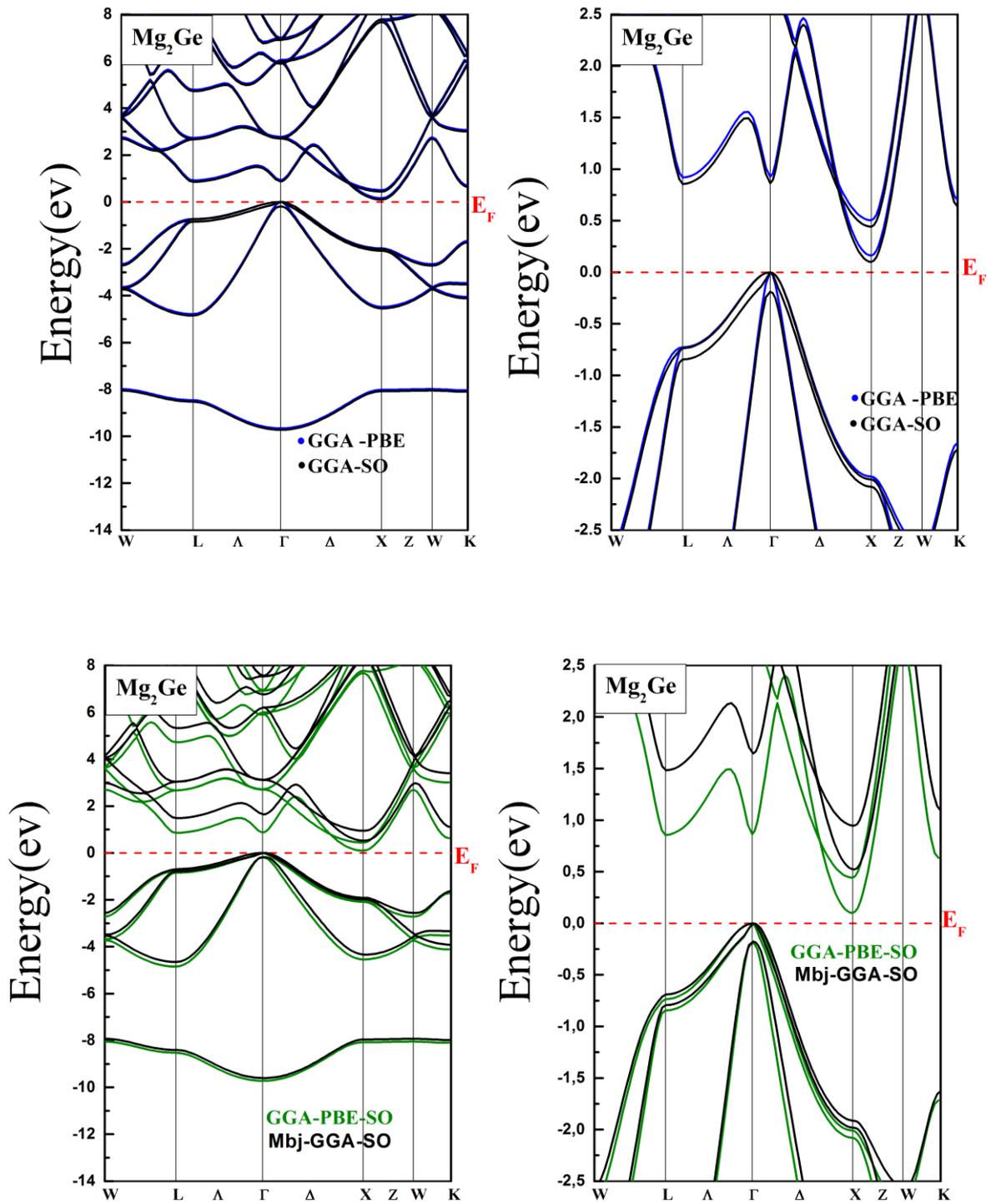


Fig. IV. 10: Calcul non spin-polarisé (NSP) de la structure de bande du Mg_2Ge dans la structure CaF_2 en utilisant les deux approximations GGA-PBE-SO et mBj-GGA-PBE-SO. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

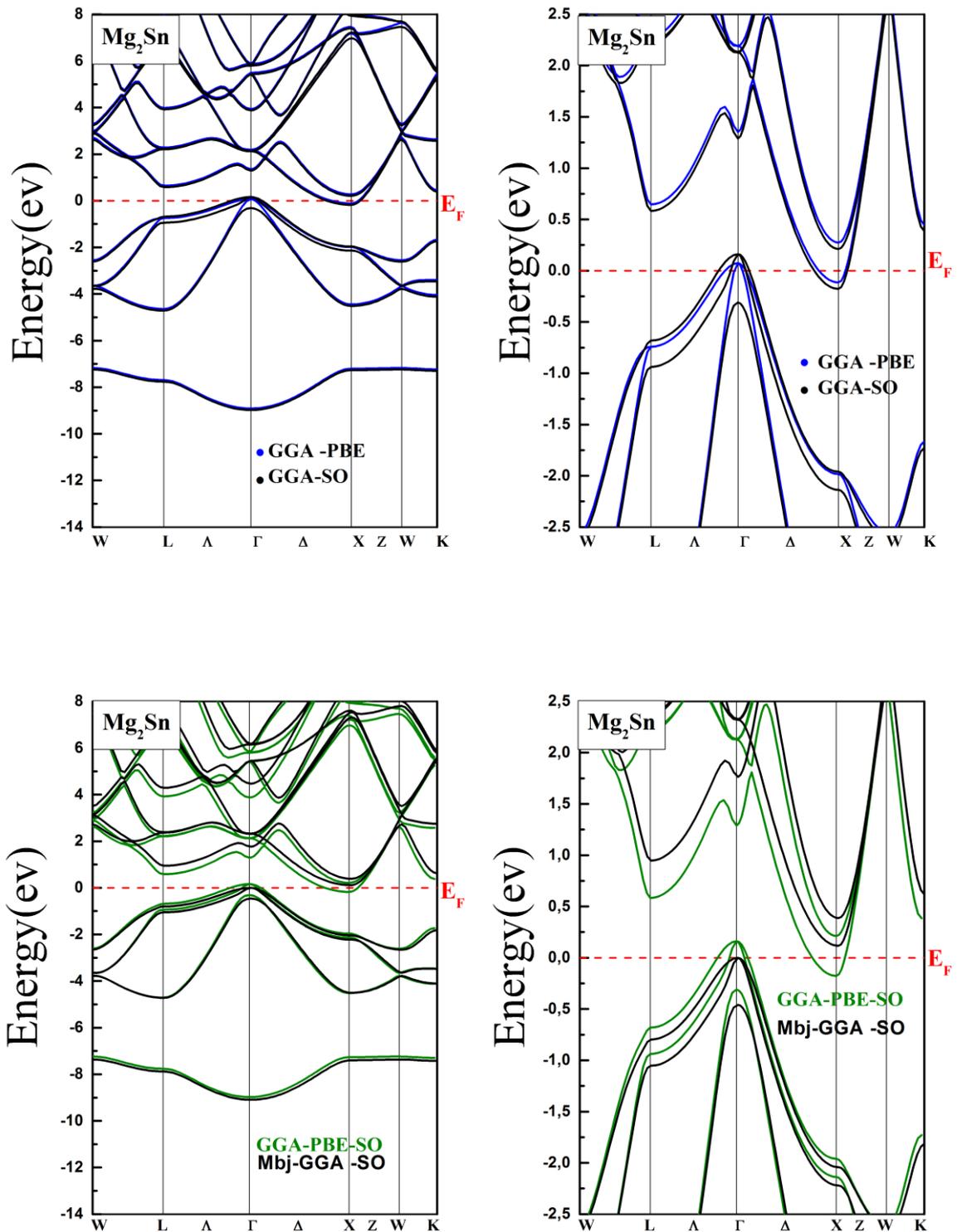


Fig. IV. 11 : Calcul non spin-polarisé (NSP) de la structure de bande du Mg₂Sn dans la structure CaF₂en utilisant les deux approximations GGA-PBE-SO et mBj-GGA-PBE-SO. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

Comme prévu, l'importance des effets relativistes augmente normalement avec l'augmentation du numéro atomique Z de l'élément X ($X=Si, Ge$ et Sn). L'effet spin-orbite est important dans Mg_2Sn et aussi Mg_2Ge alors qu'il est faible dans Mg_2Si l'interaction spin orbite se manifeste considérablement pour les bandes de valence du point Γ . Par cet effet on remarque une levée de la dégénérescence des états électroniques p au point Γ c'est-à-dire que les niveaux d'énergies p se séparent en deux niveaux distincts, un niveau $p_{3/2}$ et un niveau $p_{1/2}$ plus bas en énergie avec une différence d'énergie ΔSO

Dans le tableau IV.5 on a reporté les valeurs du ΔSO , obtenues à partir de la structure de bande des trois composés Mg_2Si, Mg_2Ge et Mg_2Sn respectivement, dans l'état non-magnétique (NM) en utilisant les deux approximations GGA-PBE-SO et mBJ-GGA-PBE-SO. Et comparés à d'autres résultats obtenus par des méthodes théoriques et expérimentales.

Cette valeur ΔSO augmente fortement avec le numéro atomique Z de l'atome X ($X=Si, Ge$ et Sn) la plus grande valeur ΔSO est atteint dans le Composé le plus lourd Mg_2Sn .

Nous remarquons une bonne concordance de nos résultats avec les autres travaux théoriques et expérimentaux

Tableau IV.5: les valeurs du ΔSO , obtenues à partir de la structure de bande des trois composés Mg_2Si, Mg_2Ge et Mg_2Sn respectivement, dans l'état non-magnétique (NM) en utilisant les deux approximations GGA-PBE-SO et mBJ-GGA-PBE-SO.

ΔSO (mev)	Notre calcul		Résultats théoriques	Résultats expérimentaux
Mg_2Si	32.72	GGA	36 [96]	30[104]
	30.71	mBJ-GGA		
Mg_2Ge	189.56	GGA	208[96]	200[104]
	176.87	mBJ-GGA		
Mg_2Sn	471.70	GGA	525[96]	480[104] 600[105]
	458.77	mBJ-GGA		

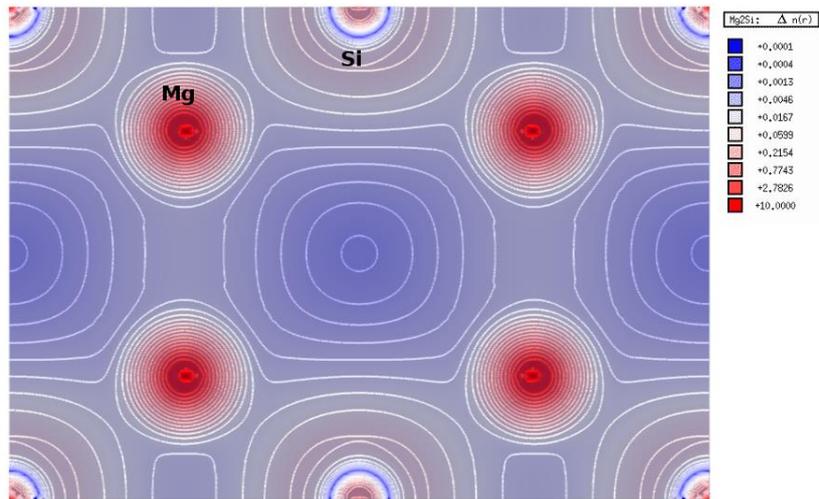
II.5. Densité de charge électronique

Le calcul de la densité de charge électronique qui est présenté généralement dans un plan ou selon une direction nous informe sur le transfert de charge et par conséquent sur la nature ionique ou covalente de la liaison entre les atomes. Cette densité permet également d'étudier les structures cristallines et de prédire leurs évolutions dans l'influence d'une perturbation externe, ainsi pour visualiser la nature du caractère des liaisons de nos trois composés Mg_2X ($X= Si, Ge$ et Sn), nous avons calculé la densité de charge de valence sous forme du contour.

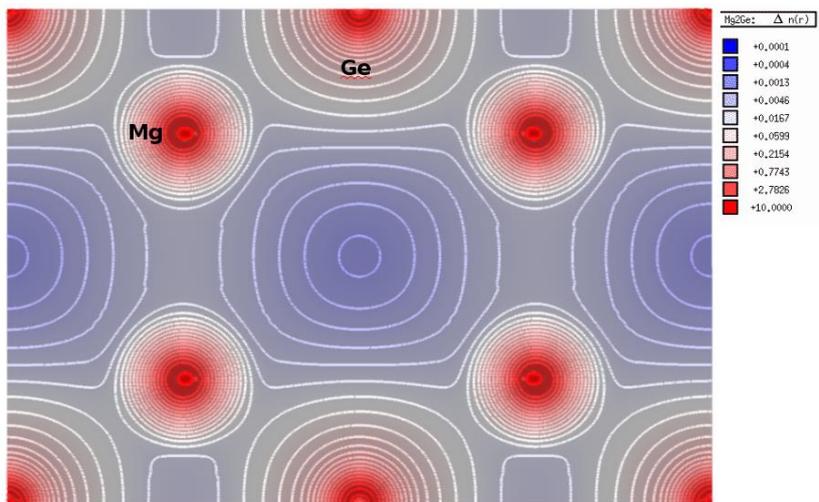
La Fig. IV.12 représente sous forme de contour le calcul non spin-polarisé (NSP) de la densité de charge électronique en utilisant GGA-PBE dans la direction (1.0.0) du composé Mg_2X ((a) - Mg_2Si , (b) - Mg_2Ge et (c) - Mg_2Sn respectivement.).

On remarque des résultats similaires pour les trois composés. Il est à noter que la forme sphérique de la densité de charge autour de deux atomes de l'anion X ($X= Si, Ge$ et Sn) et le cation Mg indique le caractère covalent entre Mg et ses voisins X ($X=Si, Ge$ et Sn).

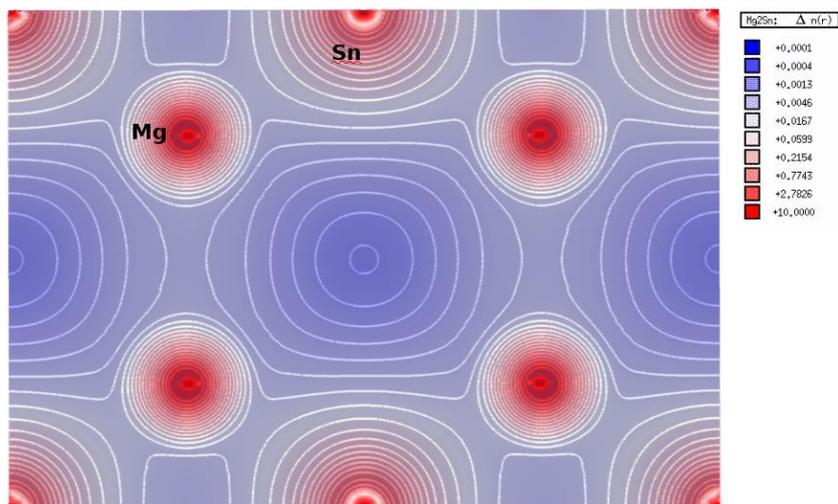
Le Mg est moins électronégatif que les trois autres éléments à savoir Si, Ge et Sn est par conséquent c'est lui qui va être attiré par les anions X ($X=Si, Ge$ et Sn).



(a)



(b)



(c)

Fig. IV. 12 : Représentation en contour du calcul non spin-polarisé (NSP) de la densité de charge électronique en utilisant GGA-PBE dans la direction (1.0.0) du Mg_2X ($X= Si, Ge$ et Sn),

(a) - Mg_2Si , (b) - Mg_2Ge et (c) - Mg_2Sn .

III. Mg₂X (X= Si, Ge et Sn) Dopé

III.1. Introduction

Récemment, des études expérimentales et théoriques intenses ont été rapportées sur les composés anti-fluorite Mg₂X (X = Si, Ge et Sn) dans plusieurs domaines de recherche [34, 80, 106, 107] en raison de leurs propriétés intéressantes telles que l'optoélectronique, la luminescence et le thermoélectrique [2, 38, 39, 80, 83, 92, 108-114], mécaniques [94, 115, 116] et élastiques [117, 118]. Pour améliorer ces propriétés et en particulier la propriété thermoélectrique, différents atomes ont été dopés dans ces systèmes, comme Mg₂Si: Y [118, 119], Mg₂Sn: Ag [120], Mg₂Si: Al [121], Yb et Mg₂Si Bi-dopé [122], les éléments Sb et La dans Mg₂X [123], Mg₂Si: Ag [124], Mg₂Si Re-dopé [125] et Mg₂(Si, Sn) dopé La [126]. Certaines études ont examiné l'effet de la température et de la pression sur les différentes propriétés, telles que les propriétés électroniques, optiques et élastiques [39, 117, 127]. Les alliages à base de ces composés ont été également étudiés [41, 128]. Cependant, à notre connaissance, les études sur les propriétés magnétiques de ces composés dopés sont totalement absentes. Actuellement, les matériaux magnétiques obtenus par le dopage de semi-conducteurs avec des terres rares magnétiques ouvrent une nouvelle voie vers les applications spintroniques. Ici, deux ions gadolinium (Gd²⁺) se substituent aux sites Mg²⁺.

Dans cette recherche, nous avons présenté une étude *ab-initio* sur la structure électronique et les propriétés magnétiques dans Mg₂X (X = Si, Ge et Sn) dopé avec un atome 4f-Gd en utilisant différentes formes de potentiel d'échange et de corrélation: local (l'approximation du gradient généralisé PBE-GGA [128]), semi-locale (la version modifiée du potentiel d'échange TB-mBJ proposé par Becke et Johnson [46]) et non locale (GGA/mBJ)+U [129]. Le couplage ferromagnétique et antiferromagnétique entre les deux moments de gadolinium est considéré dans ces calculs. Nos objectifs se focalisent sur la description quantitative de l'effet du dopage sur la structure électronique des composés Mg₂X: Gd, et d'autre part prédire de nouveaux matériaux multifonctionnels.

Pour décrire des solides infinis par calcul de structure électronique, une cellule élémentaire est répétée périodiquement dans les trois directions de l'espace. La supercellule est l'agrandissement de la maille unitaire dans les trois directions de l'espace dans laquelle est introduite le défaut ou le produit de fission. Dans nos calculs sur le Mg₂X (X= Si, Ge et Sn) nous utilisons des supercellules de 96 atomes, soit 2x2x2 la maille cubique. On obtient la supercellule Mg₆₄X₃₂ (X= Si, Ge et Sn) (Fig. IV.13)

Afin de voir l'influence du dopage à l'impureté magnétique TR gadolinium (Gd) sur les propriétés électroniques et magnétiques du Mg_2X ($X= Si, Ge$ et Sn), en considérant le Gd en position substitutionnelle du Mg. Un niveau de dopage a été considéré 3.12 at. deux atomes de Mg ont été substitués ce qui correspond aux configurations : $Mg_{62}Gd_2X_{32}$ ($X= Si, Ge$ et Sn). Pour cela deux arrangements pour les positions des atomes de Gd ont été adoptés. Ceci permet d'étudier l'effet de la distance entre ces atomes sur l'intensité de l'interaction magnétique. L'arrangement « Near » : « Proche » où les deux impuretés sont séparés d'une distance égale à 3.3624 Å et positionnés en (0.625,0.375, 0.375), (0.625,0.375,0.625) respectivement (Fig. IV.14.a). Et l'arrangement « Far » : « Lointain » où les deux impuretés sont séparés d'une distance égale à 11.0592 Å et positionnés en (0.625,0.375, 0.375), (0.125,0.875,0.875) respectivement (Fig. IV.14.b).

Nous présenterons dans ce qui suit la discussion des résultats numériques de calcul, dans lesquels nous avons étudié les propriétés magnétiques et électroniques des composés Mg_2X ($X = Si, Ge, Sn$) dopés au Gadolinium.

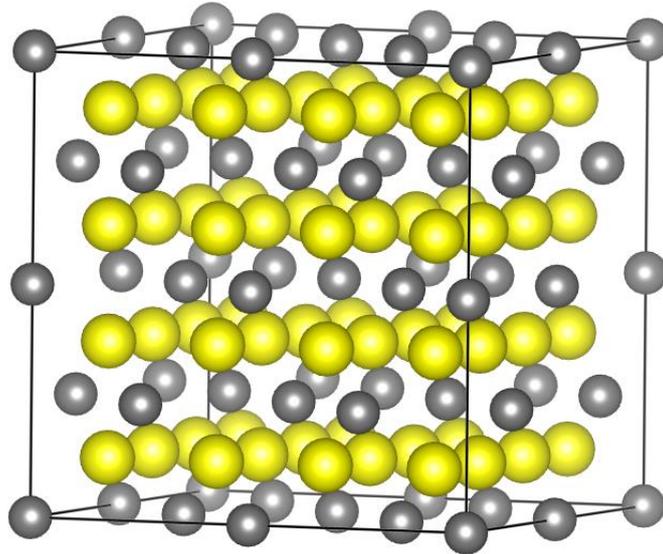


Fig. IV. 13 : Supercellule (2x2x2) de Mg_2X ($X= Si, Ge$ et Sn) contenant 96 atomes (Mg : sphères jaunes, X: sphères grises) $Mg_{64}X_{32}$ ($X= Si, Ge$ et Sn).

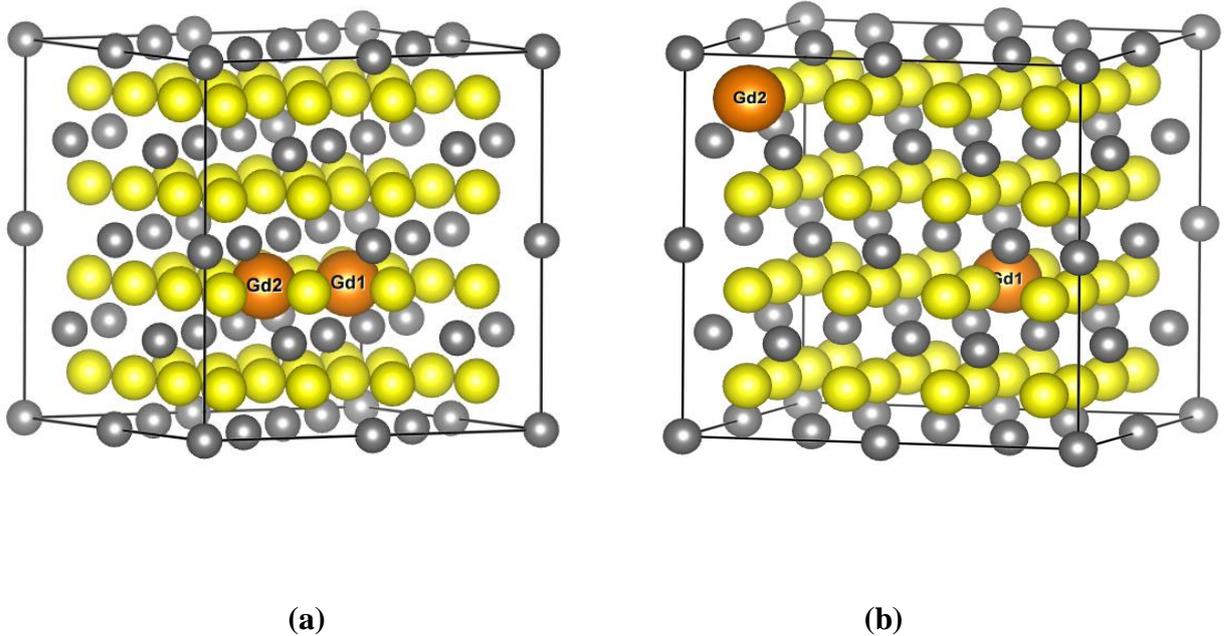


Fig. IV. 14 : Supercellule de $Mg_{62}Gd_2X_{32}$ ($X= Si, Ge$ et Sn) (Mg : sphères jaunes, X: sphères grises) ; (a) dans l'arrangement « Proche », (b) dans l'arrangement « Lointain ».

III.2. Propriétés électroniques du composé $Mg_{64}X_{32}$ (X= Si, Ge et Sn) pur

Pour étudier les Propriétés électroniques du composé $Mg_{64}X_{32}$ (X= Si, Ge et Sn) pur, nous avons effectué les calculs avec les mêmes paramètres utilisés pour les composés binaires (configurations électroniques, RMT), à l'exception du nombre de points spéciaux dans la zone Brillouin totale (BZ) où celui-ci a été pris égal à 50 points qui correspondent à 14 points dans IBZ ($3 \times 3 \times 3$) et $R_{MT}K_{max}$ égale à 7. La contribution d'échange et de corrélation est décrite par les deux approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE. En utilisant les paramètres de réseaux expérimentaux.

III.2.1. Structure de bandes

Les structures de bande sont illustrées sur la figure IV.15 pour les composés $Mg_{64}Si_{32}$, $Mg_{64}Ge_{32}$ et $Mg_{64}Sn_{32}$ en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBj-GGA-PBE.

D'après cette figure, nous remarquons que les composés $Mg_{64}Si_{32}$, $Mg_{64}Ge_{32}$ possèdent un gap direct suivant la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$. Le maximum de la bande de valence se situe au point Γ et le minimum de la bande de conduction est au point Γ en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mbj-GGA-PBE. Par contre le composé $Mg_{64}Sn_{32}$ présente un caractère métallique. La structure de bande ne présente aucun gap, puisque les bandes de valence et de conduction présentent un petit chevauchement selon l'approximation GGA-PBE, tandis que l'approximation mBJ-GGA-PBE prédit un caractère semi-conducteur avec un gap direct suivant la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$. Le maximum de la bande de valence se situe au point Γ et le minimum de la bande de conduction est au point Γ .

Les Mg_2X (X= Si, Ge et Sn) sont des semi-conducteurs à gap indirect $\Gamma \rightarrow X$. Cependant, les $Mg_{64}X_{32}$ (X= Si, Ge et Sn) deviennent des semi-conducteurs à gap direct ($\Gamma - \Gamma$). Ceci est dû au fait qu'on utilise la supercellule de 96 atomes, soit $2 \times 2 \times 2$ la maille plutôt que la cellule primitive et les bandes sont ainsi pliées. Ces résultats ont été déjà confirmés par plusieurs groupes de chercheurs ($Mg_2Si_{1-x}Sn_x$. [33]) et notre attention sera focalisée sur l'effet du dopage dans ces types de systèmes.

Dans le tableau IV.6, on a reporté les valeurs du gap fondamental (E_g), obtenues à partir de la structure de bande des trois composés $Mg_{64}Si_{32}$, $Mg_{64}Ge_{32}$ et $Mg_{64}Sn_{32}$, dans l'état non-magnétique (NM) en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBJ -GGA-PBE.

Tableau IV.6 : Valeurs du gap fondamental (E_g) obtenues à partir de la structure de bande du $Mg_{64}X_{32}$ ($X= Si, Ge$ et Sn) dans l'état Non-magnétique (NM) en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBJ- GGA-PBE.

	$E_g^{(GGA)}$ (eV)	$E_g^{(mBJ)}$ (eV)
$Mg_{64}Si_{32}$	0.225	0.560
$Mg_{64}Ge_{32}$	0.172	0.588
$Mg_{64}Sn_{32}$	-0.18	0.261

Les valeurs des gaps calculées par l'approximation mBJ-GGA-PBE s'approchent à celles l'expérience comparativement à celles obtenues par la GGA-PBE.

L'approximation mBJ-GGA-PBE a donné une meilleure description des propriétés électroniques, et par conséquent des meilleures valeurs du gap fondamental.

III.2.2. Densité d'états

Le calcul de la densité d'états nécessite un grand nombre de points spéciaux (on a utilisé 120 points spéciaux dans la zone de Brillouin).ce qui correspond à 36 point dans IBZ ($4 \times 4 \times 4$).

La densité d'états de chaque composé a été calculée par l'approximation mBJ-GGA-PBE, les courbes sont similaires avec quelques différences dans les détails.

Les densités d'états totales et partielles projetées calculées par la mBJ- GGA-PBE pour les trois composés sont illustrées sur la figure (Fig. IV.16).

Cette densité d'état est caractérisée par trois régions. La première région qui présente Les parties les plus profondes de la bande de valence est dominée par l'état s de l'atome X ($X = Si, Ge$ et Sn) (de $3s$ -Si, de $4s$ -Ge et de Les états $5s$ -Sn) sont situés autour de -9 eV. Pour la région qui se situe juste avant le niveau de Fermi E_F , elle est prédominée par les états $3s- 2p$ de Mg avec une faible contribution des états p de X ($X = Ge, Si, Sn$) dans une gamme d'énergie ($-5 \rightarrow 0$ eV).

Finalement la plus basse bande de conduction est dominée par l'état états $3s- 2p$ de Mg et les états p de X ($X = Ge, Si$ et Sn).

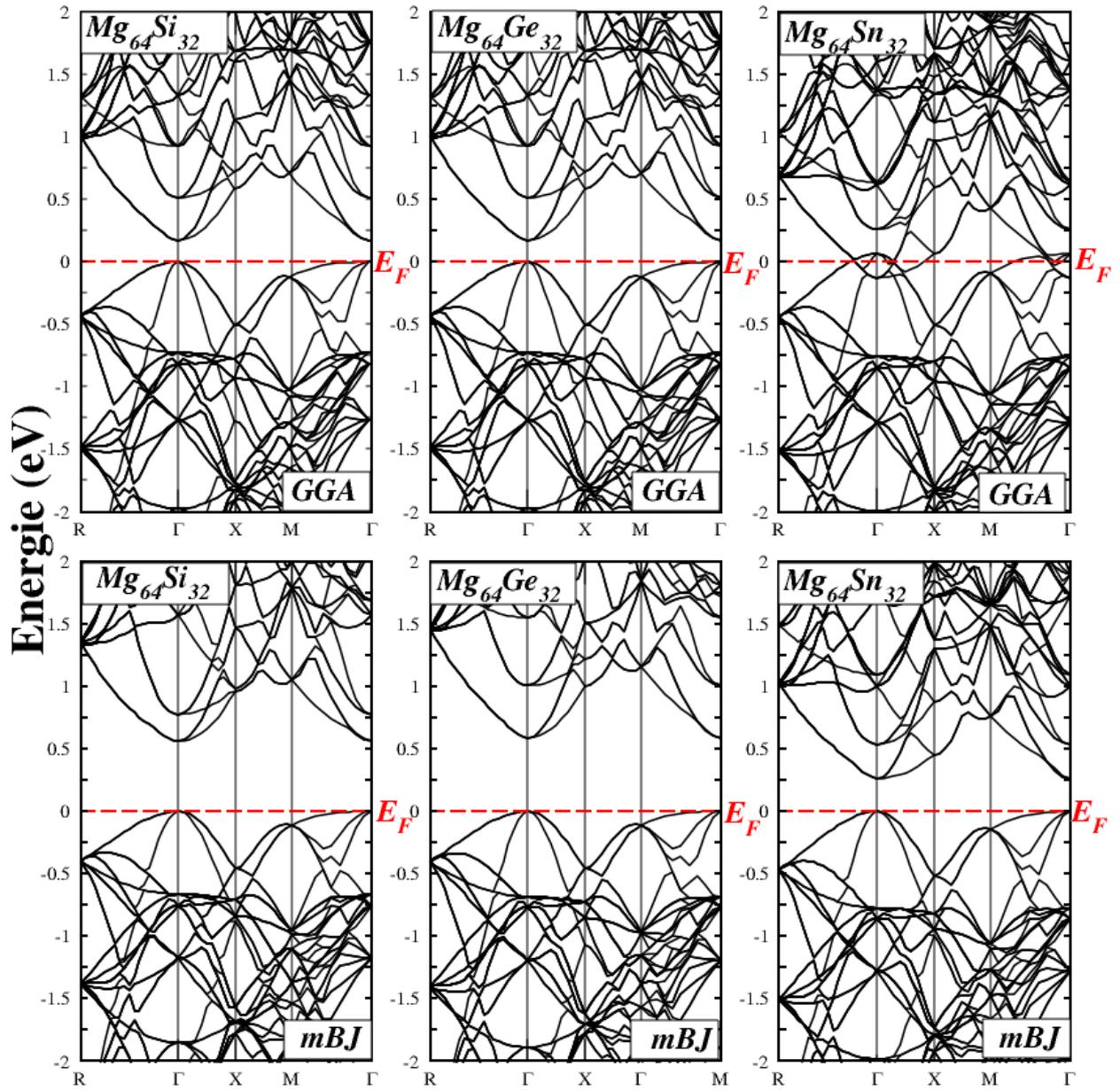


Fig. IV. 15 : Calcul non spin-polarisé (NSP) de la structure de bande du $\text{Mg}_{64}\text{X}_{32}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$ et Sn) pur en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBj- GGA-PBE. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

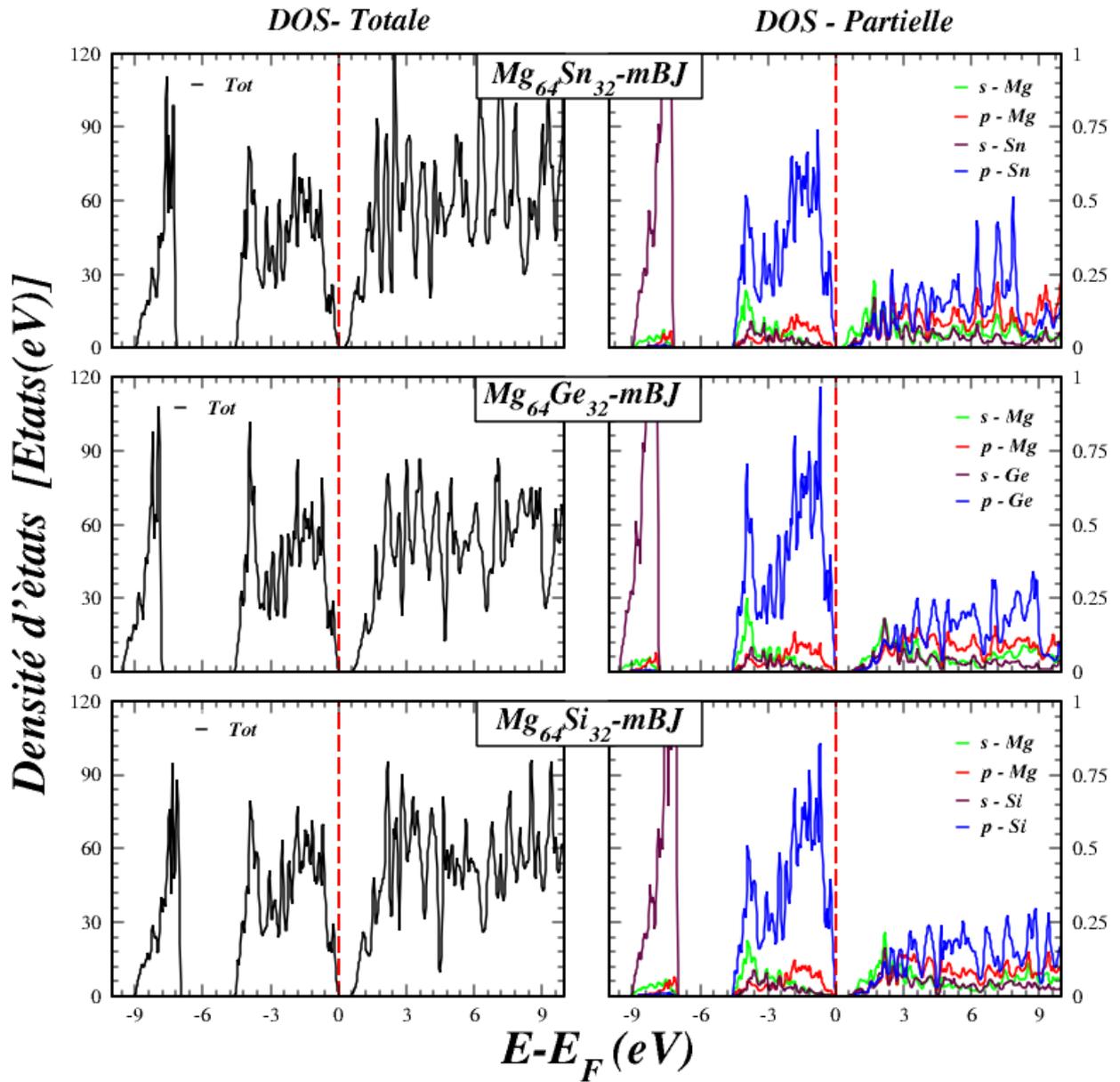


Fig. IV. 16 : Calcul de la densité d'états totale et partielle du $Mg_{64}X_{32}$ ($X= Si, Ge$ et Sn) pur en utilisant mBJ -GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi.

III.3. Etude de Dopage des composés $Mg_{64}X_{32}$ au gadolinium Gd ($Mg_{62}Gd_2X_{32}$ (X= Si, Ge et Sn))

En premier lieu nous avons abordé le calcul de la stabilité magnétique du $Mg_{64}X_{32}$ (X= Si, Ge et Sn) dopées au Gadolinium Gd ensuite on a étudié leurs propriétés électroniques, à savoir structures de bandes, densités d'états totales et partielles.

III.3.1. Détails de calcul

L'étude des propriétés électroniques et magnétiques des composées du $Mg_{64}X_{32}$ (X= Si, Ge et Sn) dopées au Gadolinium ont été réalisées grâce à la méthode FP-LAPW implémenter dans le code WIEN2K[43] pour la modélisation des effets d'échange et corrélation électroniques, nous avons utilisé les trois approximations GGA-PBE [128] , mBJ- GGA-PBE [45, 130] et (GGA-PBE +U) ou U est le paramètre de la répulsion électrostatique dans l'hamiltonien de Hubbard La définition du paramètre U a été discutée par Anisimov et al.[131]

La configuration électroniques utilisée dans notre étude pour l'élément gadolinium Gd est : Gd : [Xe] $6s^2 4f^7 5d^1$, nos calculs ont été effectuée sur une base d'ondes planes avec un cutoff de $R_{MT} \times K_{MAX} = 7$, l'échantillonnage de la zone de Brillouin est basé sur une grille de $3 \times 3 \times 3$ points k suivant la méthode de Monkhorst et Pack [132] pour les rayons de Muffin-tin (RMT) Nous avons choisi une valeur de 2.5 pour gadolinium Gd et en gardant les mêmes paramètres de calcul utilisés pour les composés purs $Mg_{64}X_{32}$ (X= Si, Ge et Sn).

Pour rendre compte des effets de corrélation existant dans les couches localisés f (Gd gadolinium) partiellement remplies. Pour ces matériaux, nous avons utilisé le paramètre Hubbard U , les valeurs de U sont variées dans une marge entre 2-8 eV.

Le cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à convergence de 0.01 mRy. Le calcul de la densité d'état (DOS) est obtenu en utilisant (modified tetrahedron method [133]) avec une mesh de $4 \times 4 \times 4$ points k .

La structure cristalline a été relaxée (les forces sont minimisées sur chaque atome) jusqu'à atteindre des forces de Hellmann-Feynman de moins de 0,01 eV/Å, dans les trois phases L'état non-magnétique (NM), l'état ferromagnétique (FM) et l'état antiferromagnétique (AFM). En utilisant les deux approximations GGA-PBE et GGA-PBE +U ($U=2,4,6,8$) pour nos trois composés $Mg_{62}Gd_2X_{32}$ (X= Si, Ge, Sn).

III.3.2. Stabilité magnétique

Dans le but d'examiner la stabilité magnétique du $Mg_{62}Gd_2X_{32}$ (X= Si, Ge et Sn), trois différentes configurations magnétiques ont été étudiées, à savoir, la configuration non-

magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et la configuration antiferromagnétique (AFM), dans les deux arrangements « Proche » et « Lointain».

Les énergies relatives aux alignements des spins ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM) et non-magnétique (NM) ont été calculées pour les deux configurations « Proche» et « Lointain» en utilisant les deux approximations GGA et GGA+U (U=2, 4, 6,8) et sont données dans les tableaux IV.7, IV.8 et IV.9 respectivement.

La différence d'énergie entre les états FM et NM ($E_{FM}-E_{NM}$ (Ry)), AFM et NM ($E_{AFM}-E_{NM}$ (Ry)), du $Mg_{62}Gd_2X_{32}$ (X= Si, Ge et Sn) en utilisant GGA-PBE et GGA-PBE+U (U=2, 4, 6,8) dans les deux configurations « Proche » et « Lointain» sont données dans les tableaux IV.10 et IV.11 respectivement.

À l'issue des calculs, on n'a constaté que la configuration « Proche » est plus favorable énergétiquement que la configuration « Lointain» pour les trois composés $Mg_{62}Gd_2X_{32}$ (X= Si, Ge, Sn). En utilisant les deux approximations GGA et GGA+U (U=2, 4, 6,8).

Les résultats révèlent que l'état ferromagnétique (FM) est plus favorable énergétiquement que les deux autres états à savoir l'antiferromagnétique (AFM) et la non- magnétique (NM) dans la configuration « Proche» avec une différence d'énergie calculée en utilisant la GGA et la GGA+U (U=2, 4, 6,8), respectivement. Ces résultats sont résumés dans les tableaux IV.12 et IV.13 et illustrées dans les figures (IV.17, IV.18 et IV.19.).

Tableau IV. 7: Valeurs des calculs Des énergies relatives aux alignements des spins ferromagnétiques (E_{FM} (Ry)), antiferromagnétique (E_{AFM} (Ry)) et non-magnétique (E_{NM} (Ry)) pour les deux configurations « Proche » et « Lointain » en utilisant les deux approximations GGA et GGA+U (U= 2, 4, 6,8) du $Mg_{62}Gd_2Si_{32}$.

U_{eff} (eV)	$Mg_{62}Gd_2Si_{32}$ « Lointain »			$Mg_{62}Gd_2Si_{32}$ « Proche »		
	$E_{(FM)}$	$E_{(AFM)}$	$E_{(NM)}$	$E_{(FM)}$	$E_{(AFM)}$	$E_{(NM)}$
u=0	-88527,08786671	-88527,08766671	-88526,00446671	-88527,09184644	-88527,08498245	-88525,94040940
u=2	-88527,05254620	-88527,05104620	-88496,20114620	-88527,05418352	-88527,04405785	-88496,19314108
u=4	-88527,03395654	-88527,02355654	-88496,18905654	-88527,03760560	-88527,02716600	-88496,19241238
u=6	-88527,00981940	-88527,00181940	-88496,17991940	-88527,02354297	-88527,01292032	-88496,19079194
u=8	-88526,99945134	-88526,99375134	-88525,70695134	-88526,99977431	-88526,98939471	-88525,70537431

Tableau IV.8: Valeurs des calculs Des énergies relatives aux alignements des spins ferromagnétique (E_{FM} (Ry)), antiferromagnétique (E_{AFM} (Ry)) et non-magnétique (E_{NM} (Ry)) pour les deux configurations « Proche » et « Lointain » en utilisant les deux approximations GGA et GGA+U (U= 2, 4, 6,8) du $Mg_{62}Gd_2Ge_{32}$.

U_{eff} (eV)	$Mg_{62}Gd_2Ge_{32}$ « Lointain »			$Mg_{62}Gd_2Ge_{32}$ « Proche »		
	$E_{(FM)}$	$E_{(AFM)}$	$E_{(NM)}$	$E_{(FM)}$	$E_{(AFM)}$	$E_{(NM)}$
u=0	-204307,67107096	-204307,67057096	-204306,59907096	-204307,68607357	-204307,67659017	-204306,59950354
u=2	-204307,64750659	-204307,64320659	-204276,73300659	-204307,65396573	-204307,64254858	-204276,73536866
u=4	-204307,62666990	-204307,61156990	-204276,72906990	-204307,63771030	-204307,62603710	-204276,69902871
u=6	-204307,58578666	-204307,58468666	-204276,71138666	-204307,62395163	-204307,61203633	-204276,73704851
u=8	-204307,56623905	-204307,55413905	-204306,31403905	-204307,61133650	-204307,59952899	-204306,35780837

Tableau IV.9: Valeurs des calculs Des énergies relatives aux alignements des spins ferromagnétique (E_{FM} (Ry)), antiferromagnétique (E_{AFM} (Ry)) et non-magnétique (E_{NM} (Ry)) pour les deux configurations « Proche » et « Lointain » en utilisant les deux approximations GGA et GGA+U (U=2, 4, 6,8) du $Mg_{62}Gd_2Sn_{32}$.

U_{eff} (eV)	$Mg_{62}Gd_2Sn_{32}$ « Lointain »			$Mg_{62}Gd_2Sn_{32}$ « Proche »		
	$E_{(FM)}$	$E_{(AFM)}$	$E_{(NM)}$	$E_{(FM)}$	$E_{(AFM)}$	$E_{(NM)}$
u=0	-465429,43215688	-465429,43159746	-465428,34838903	-465429,68277779	-465429,67930049	-465428,60971933
u=2	-465429,40962284	-465429,40907813	-465398,59809508	-465429,65257613	-465429,64302271	-465398,79187121
u=4	-465429,39439038	-465429,39339056	-465398,59651730	-465429,63757585	-465429,62764274	-465398,79036273
u=6	-465429,46903544	-465429,39830595	-465398,54957531	-465429,62442832	-465429,61456343	-465398,80085079
u=8	-465429,36891262	-465429,36836646	-465428,08974992	-465429,61294991	-465429,60298878	-465428,30974991

Tableau IV. 10 : Valeurs des calculs de la différence d'énergie entre les états FM et NM ($E_{\text{FM}}-E_{\text{NM}}$ (Ry)), AFM et NM ($E_{\text{AFM}}-E_{\text{NM}}$ (Ry)), du $\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{X}_{32}$ (X= Si, Ge et Sn) en utilisant GGA-PBE et GGA-PBE+U (U= 2, 4, 6,8) dans la configuration « Proche».

« Proche »	$\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{Si}_{32}$		$\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{Ge}_{32}$		$\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{Sn}_{32}$	
U_{eff} (eV)	$E_{\text{FM}}-E_{\text{NM}}$	$E_{\text{AFM}}-E_{\text{NM}}$	$E_{\text{FM}}-E_{\text{NM}}$	$E_{\text{AFM}}-E_{\text{NM}}$	$E_{\text{FM}}-E_{\text{NM}}$	$E_{\text{AFM}}-E_{\text{NM}}$
0	-1,1514	-1,1445	-1,0865	-1,0770	-1,0730	-1,0695
2	-30,8610	-30,8509	-30,9185	-30,9071	-30,8607	-30,8511
4	-30,8451	-30,8347	-30,9013	-30,8896	-30,8472	-30,8372
6	-30,8327	-30,8221	-30,8869	-30,8749	-30,8235	-30,8137
8	-1,2944	-1,2841	-1,2535	-1,2417	-1,3032	-1,2932

Tableau IV.11: Valeurs des calculs de la différence d'énergie entre les états FM et NM ($E_{\text{FM}}-E_{\text{NM}}$ (Ry)), AFM et NM ($E_{\text{AFM}}-E_{\text{NM}}$ (Ry)), du $\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{X}_{32}$ (X= Si, Ge et Sn) en utilisant GGA-PBE et GGA-PBE+U (U= 2, 4, 6,8) dans la configuration « Lointain».

« Lointain »	$\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{Si}_{32}$		$\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{Ge}_{32}$		$\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{Sn}_{32}$	
U_{eff} (eV)	$E_{\text{FM}}-E_{\text{NM}}$	$E_{\text{AFM}}-E_{\text{NM}}$	$E_{\text{FM}}-E_{\text{NM}}$	$E_{\text{AFM}}-E_{\text{NM}}$	$E_{\text{FM}}-E_{\text{NM}}$	$E_{\text{AFM}}-E_{\text{NM}}$
0	-1,0834	-1,0832	-1,0720	-1,0715	-1,0837	-1,0832
2	-30,8514	-30,8499	-30,9145	-30,9102	-30,8115	-30,8109
4	-30,8449	-30,8345	-30,8976	-30,8825	-30,7978	-30,7968
6	-30,8299	-30,8219	-30,8744	-30,8733	-30,7619	-30,7587
8	-1,2925	-1,2868	-1,2522	-1,2401	-1,2791	-1,2786

On a aussi calculé les moments magnétiques de nos trois composés $\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{X}_{32}$ (X= Si, Ge et Sn) dans la configuration « Proche », en utilisant les deux approximations GGA-PBE et GGA-PBE+U (U= 2, 4, 6,8).

Dans les tableaux IV.12, IV.13 et IV.14, on a reporté les valeurs des calculs des moments magnétiques, μ_{Total} (μ_{B} /molécule), et par atomes μ_{Mg} , μ_{Gd} , μ_{Si} , μ_{Ge} et μ_{Sn} et dans la région interstitielle ($\mu_{\text{Int.}}$) pour les trois matériaux $\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{X}_{32}$ (X= Si, Ge et Sn) dans la configuration

« Proche » en utilisant GGA-PBE et GGA-PBE+U (U= 2, 4, 6,8). On remarque que le moment magnétique total de chaque matériau considéré prend son origine du moment magnétique des cations μ_{Gd} qui est la source principale de la magnétisation dans ces matériaux avec une très faible contribution des moments magnétiques des anions μ_{Si} , μ_{Ge} , et μ_{Sn} dans $\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{Si}_{32}$, $\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{Ge}_{32}$, et $\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{Sn}_{32}$, respectivement .

Il est important de noter que nos résultats de moment magnétique de $\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{X}_{32}$ (X= Si, Ge et Sn) sont purement prédictifs, car il n'existe aucune donnée expérimentale ou théorique pour la comparaison.

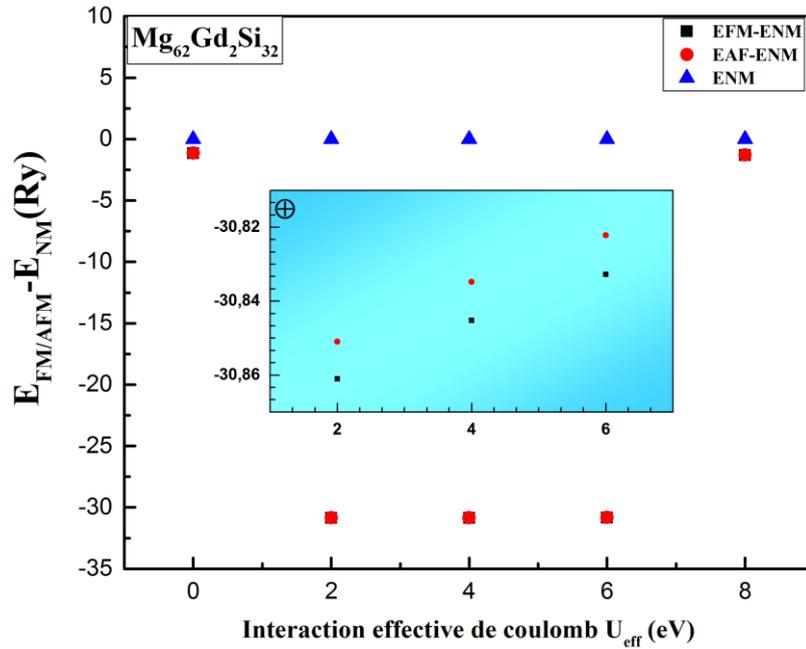


Fig. IV. 17 : La variation de la différence d'énergie entre les états FM et NM ($E_{\text{FM}} - E_{\text{NM}} \text{ (Ry)}$), AFM et NM ($E_{\text{AFM}} - E_{\text{NM}} \text{ (Ry)}$), du $\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{Si}_{32}$ en fonction de potentiel effective U_{eff} dans la configuration « Proche » l'état non magnétique est prise comme référence.

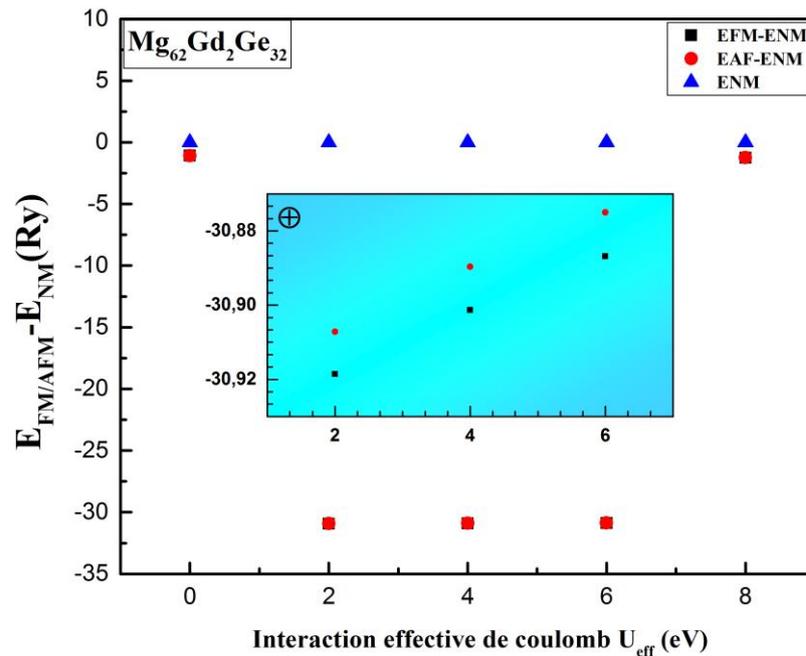


Fig. IV. 18 : La variation de la différence d'énergie entre les états FM et NM ($E_{\text{FM}} - E_{\text{NM}} \text{ (Ry)}$), AFM et NM ($E_{\text{AFM}} - E_{\text{NM}} \text{ (Ry)}$), du $\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{Ge}_{32}$ en fonction de potentiel effective U_{eff} dans la configuration « Proche » l'état non magnétique est prise comme référence.

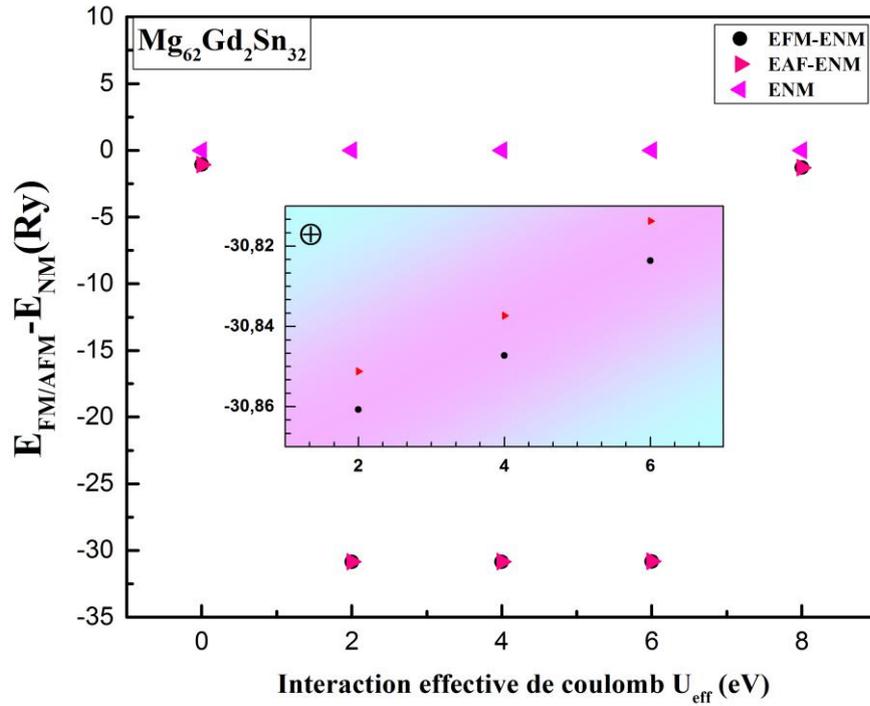


Fig. IV. 19 : La variation de la différence d'énergie entre les états FM et NM ($E_{FM}-E_{NM}$ Ry), AFM et NM ($E_{AFM}-E_{NM}$ (Ry)), du $Mg_{62}Gd_2Sn_{32}$ en fonction de potentiel effective U_{eff} dans la configuration « Proche » l'état non magnétique est prise comme référence.

Tableau IV.12: Valeurs des calculs des moments magnétiques, μ_{Total} ($\mu\text{B}/\text{molécule}$), et par atomes μ_{Gd} , μ_{Mg} (μB) et μ_{Ge} (μB) et dans la région interstitielle, $\mu_{\text{Int.}}$ (μB) du $\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{Si}_{32}$ en utilisant GGA-PBE et GGA-PBE+U (U= 2, 4, 6,8).

$\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{Si}_{32}$	$\mu_{\text{Mg}} (\mu\text{B})$	$\mu_{\text{Si}} (\mu\text{B})$	$\mu_{\text{Int.}} (\mu\text{B})$	$\mu_{\text{Gd}} (\mu\text{B})$	$\mu_{\text{Total}} (\mu\text{B})$
GGA	0.00189	0.00082	1,04818	7.22049	15.60994
U=2	0.00247	0.00077	1,30275	7.20063	15.79822
U=4	0.00249	0.00026	1,34062	7.22675	15.86491
U=6	0.00234	-0.00051	1,33610	7.24097	15.86026
U=8	0,00229	-0,00084	1,30694	7,25550	15,84509

Tableau IV.13 : Valeurs des calculs des moments magnétiques, μ_{Total} ($\mu\text{B}/\text{molécule}$), et par atomes μ_{Gd} , μ_{Mg} (μB) et μ_{Ge} (μB) et dans la région interstitielle, $\mu_{\text{Int.}}$ (μB) du $\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{Ge}_{32}$ en utilisant GGA-PBE et GGA-PBE+U (U= 2, 4, 6,8).

$\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{Ge}_{32}$	$\mu_{\text{Mg}} (\mu\text{B})$	$\mu_{\text{Ge}} (\mu\text{B})$	$\mu_{\text{Int.}} (\mu\text{B})$	$\mu_{\text{Gd}} (\mu\text{B})$	$\mu_{\text{Total}} (\mu\text{B})$
GGA	0.00152	0.00074	1,14126	7.17390	15.51653
U=2	0.00164	0.00043	1,22760	7.20760	15.65293
U=4	0.00163	0.00008	1,21226	7.23176	15.67356
U=6	0.00160	-0.00012	1,19226	7.24367	15.66902
U=8	-0,00002	-0,00005	0,87272	7,47412	15.68764

Tableau IV.14: Valeurs des calculs des moments magnétiques, μ_{Total} ($\mu\text{B}/\text{molécule}$), et par atomes μ_{Gd} , μ_{Mg} (μB) et μ_{Ge} (μB) et dans la région interstitielle, $\mu_{\text{Int.}}$ (μB) du $\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{Sn}_{32}$ en utilisant GGA-PBE et GGA-PBE+U (U= 2, 4, 6,8).

$\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{Sn}_{32}$	$\mu_{\text{Mg}} (\mu\text{B})$	$\mu_{\text{Sn}} (\mu\text{B})$	$\mu_{\text{Int.}} (\mu\text{B})$	$\mu_{\text{Gd}} (\mu\text{B})$	$\mu_{\text{Total}} (\mu\text{B})$
GGA	0.00049	0.00023	0,99275	7.16933	15.32247
U=2	0.00045	-0.00037	1,02985	7.21075	15.42296
U=4	0.00055	-0.00070	1,02871	7.24236	15.47689
U=6	0.00045	-0.00075	0,99536	7.25404	15.46300
U=8	-0,00001	0,00001	0,89951	7,42368	15,79863

III.3.3. Les propriétés électroniques

III.3.3.a. Structure de bande

Les structures de bandes le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin des trois composés $\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{X}_{32}$ (X= Si, Ge et Sn) dans la configuration « Proche» calculées avec polarisation de spin (pour les spins majoritaires et minoritaires) sont illustrées dans les figures IV.20, IV.21, IV.22 , IV.23 et IV.24 respectivement en utilisant les approximations GGA-PBE, mBJ-GGA-PBE, GGA-PBE +U(U=2,4,6,8) et mBJ-GGA-PBE +U (U=2,4,6,8).

Le dopage par le Gd mène le niveau de Fermi E_F dans la bande de conduction et par conséquent un caractère métallique est acquis pour les trois composés $\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{X}_{32}$ (X= Si, Ge et Sn).

En utilisant l'approximation GGA-PBE+U Les états $4f$ Gd s'éloignent du niveau de Fermi dans les deux directions de spin. Tandis que l'approximation mBJ-GGA-PBE ouvre largement l'écart situé dans la bande de valence en raison d'une division partielle entre les états dégénérés situés juste en dessous du niveau de Fermi.

Ces résultats sont similaires dans le calcul établi par Tobola et al.[32] et Tan et al.[33] Ils ont montré que le dopage par l'antimoine Sb décale l'énergie de Fermi dans la bande de conduction, ce qui est la conséquence d'un nombre de porteurs de charge augmenté.

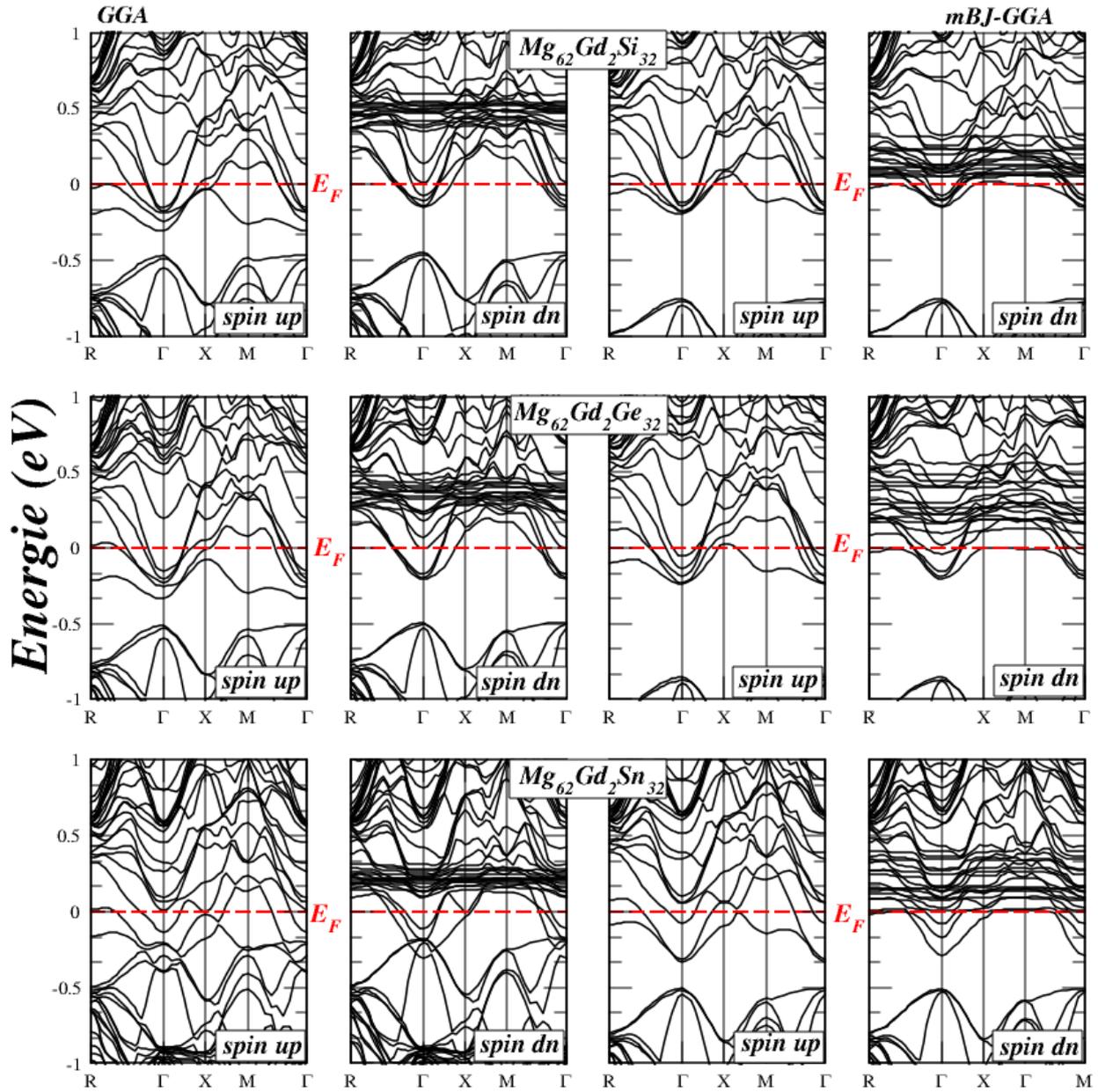


Fig. IV. 20 : Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du $\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{X}_{32}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$ et Sn) à l'état ferromagnétique (FM) dans la configuration « Proche » en utilisant GGA-PBE, mBJ GGA-PBE, spin majoritaire (up), et spin minoritaires (dn). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

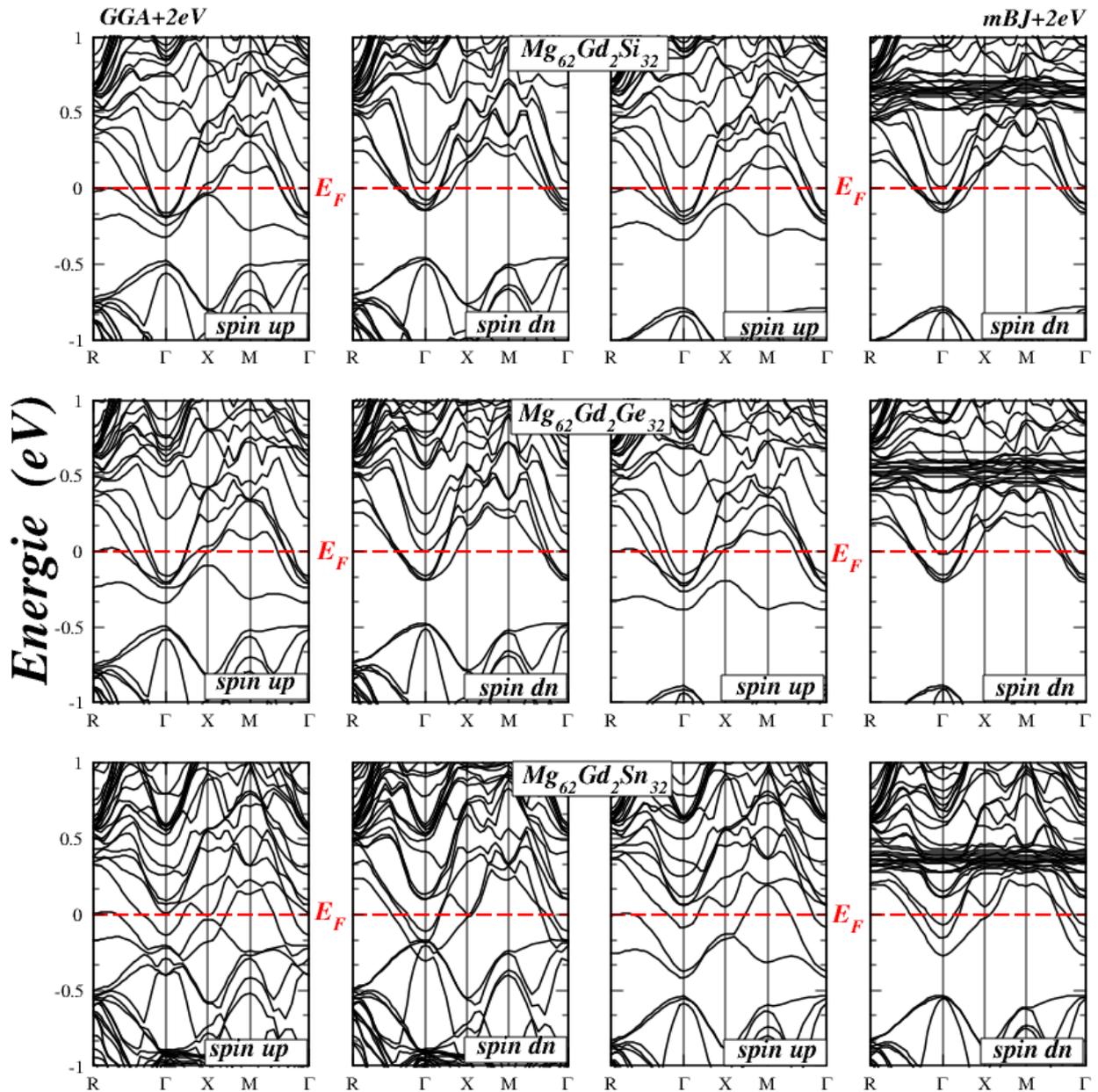


Fig. IV. 21 : Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du $\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{X}_{32}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$ et Sn) à l'état ferromagnétique (FM) dans la configuration « Proche » en utilisant GGA-PBE+2eV, mBJ- GGA-PBE +2eV, spin majoritaire (up), et spin minoritaires (dn). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

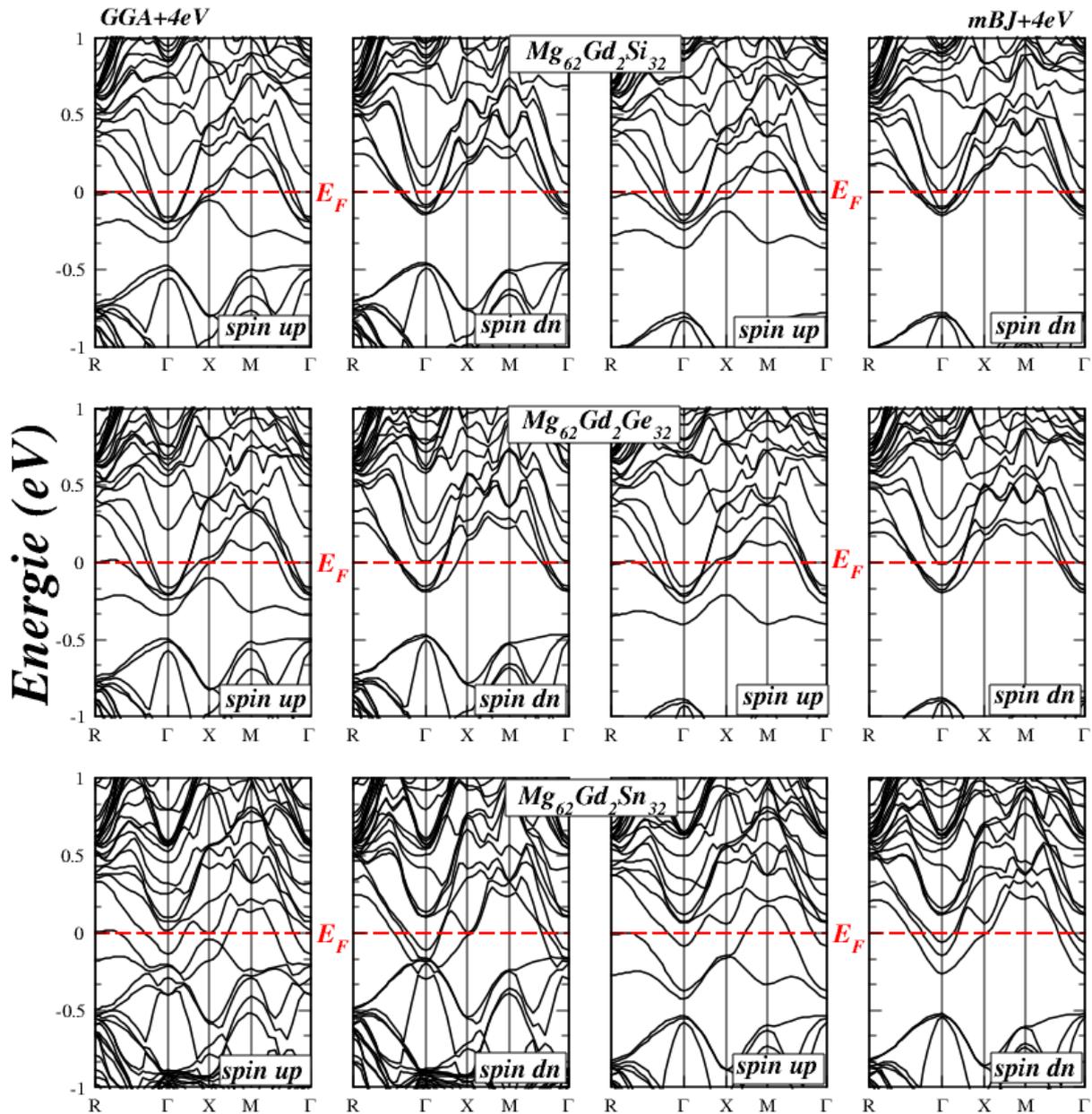


Fig. IV. 22 : Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du $\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{X}_{32}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$ et Sn) à l'état ferromagnétique (FM) dans la configuration « Proche » en utilisant GGA-PBE+4eV, mBJ- GGA-PBE +4eV, spin majoritaire (up), et spin minoritaires (dn). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

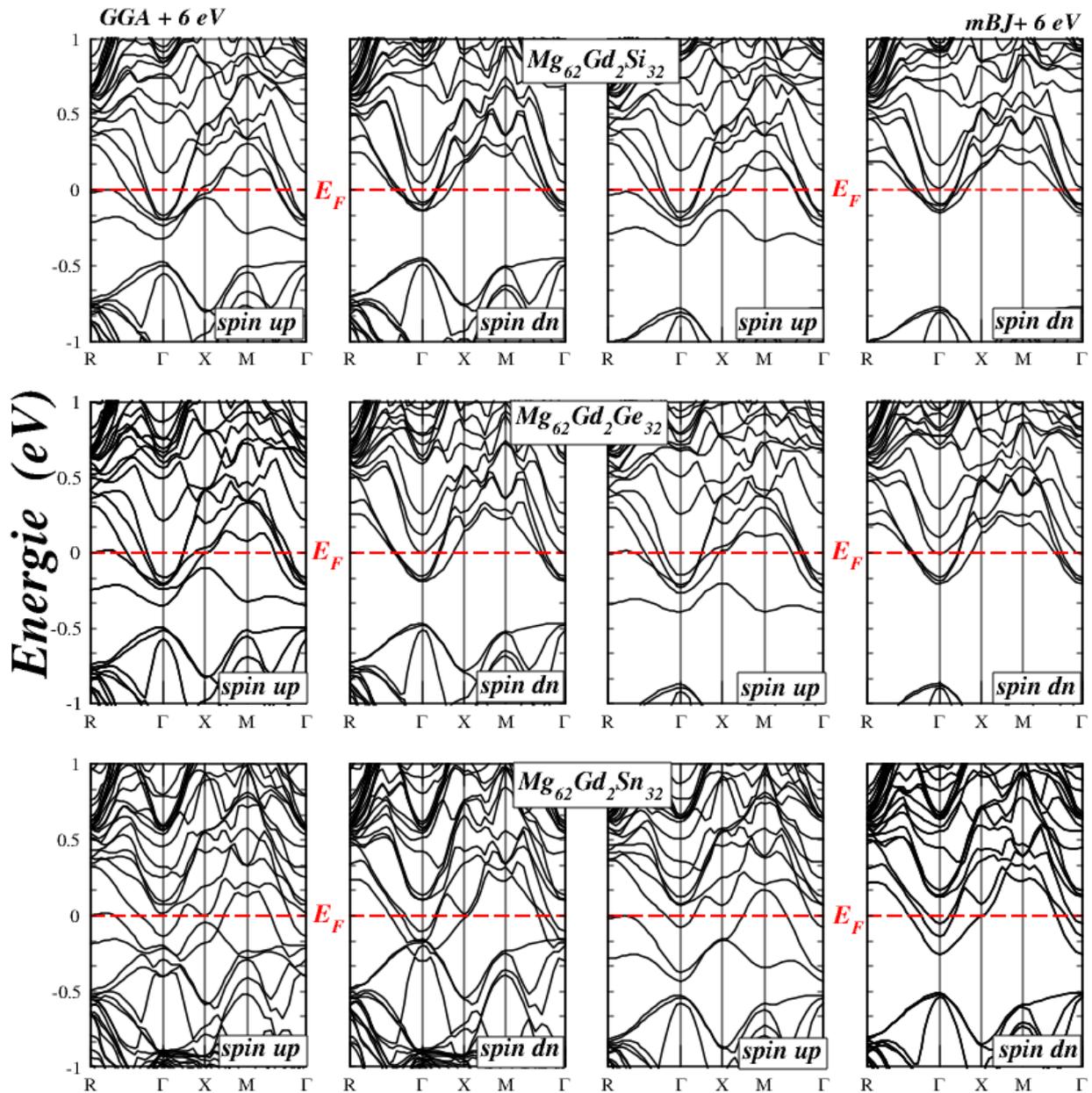


Fig. IV. 23 : Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du $\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{X}_{32}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$ et Sn) à l'état ferromagnétique (FM) dans la configuration « Proche » en utilisant GGA-PBE+6eV, mBJ-GGA-PBE +6eV, spin majoritaire (up), et spin minoritaires (dn). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

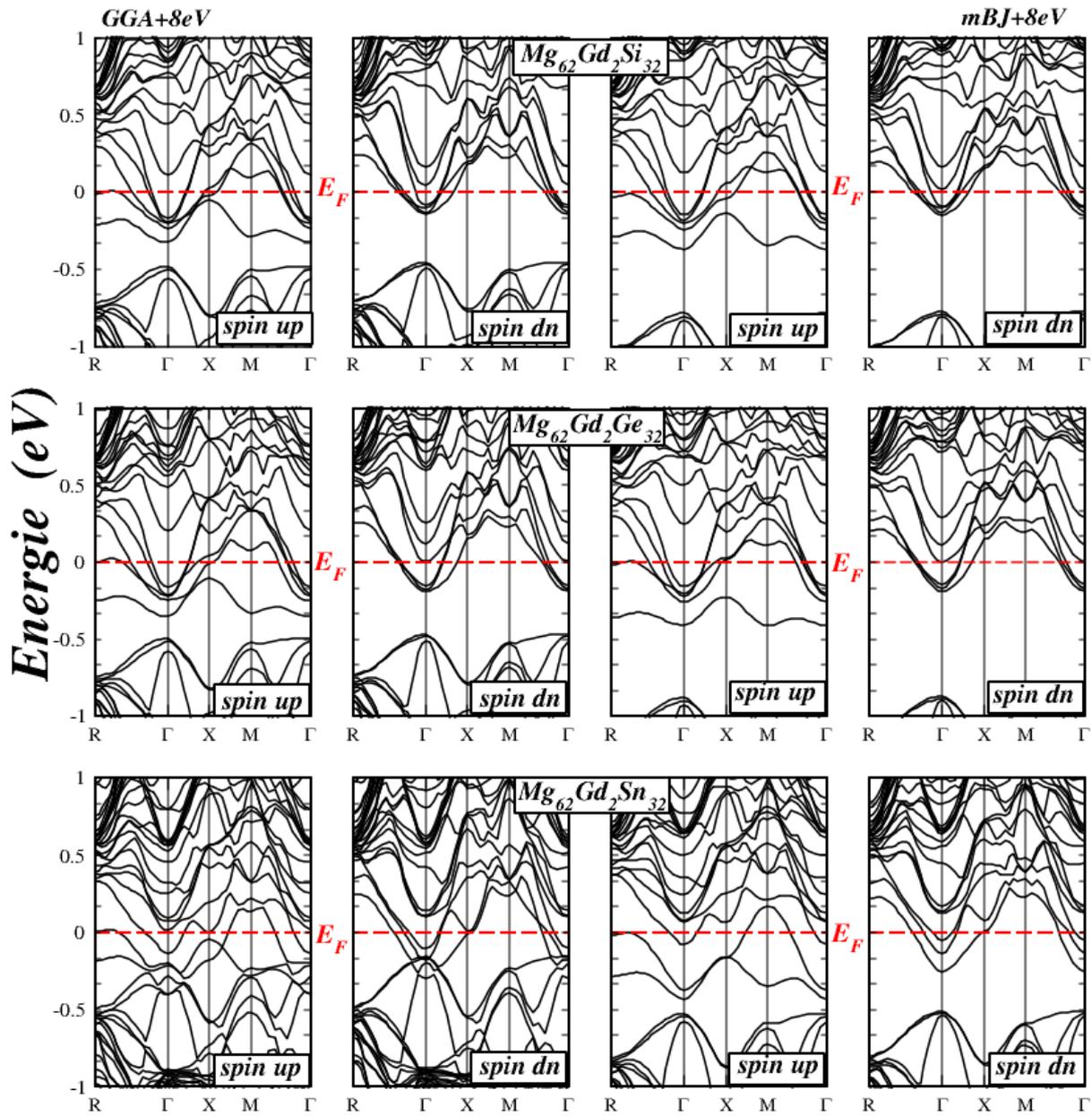


Fig. IV. 24 : Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du $\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{X}_{32}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$ et Sn) à l'état ferromagnétique (FM) dans la configuration « Proche » en utilisant GGA-PBE+8eV, mBJ-GGA-PBE+8eV, spin majoritaire (up), et spin minoritaires (dn). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

III.3.3.b. Densité d'états

Les densités d'états totales du $Mg_{62}Gd_2X_{32}$ ($X=Si, Ge$ et Sn) et les densités partielles des états $4f$ du Gd , pour les électrons de spin majoritaire et minoritaire, à l'état ferromagnétique entre -10 eV et 10 eV calculées par la GGA-PBE, mBJ-GGA-PBE et la GGA-PBE +U ($U=2,4, 6,8$) dans la configuration «Proche» sont illustrées sur les figures IV.25, IV.26 et IV.27 respectivement.

Les densités d'états totales (TDOS) du $Mg_{62}Gd_2X_{32}$ ($X=Si, Ge$ et Sn) et les densités partielles (PDOS), pour les électrons de spin majoritaire et minoritaire, à l'état ferromagnétique entre -10 eV et 10 eV calculées par la GGA-PBE et la GGA-PBE +6eV dans la configuration «Proche» sont illustrées sur les figures IV.28, IV.29 et IV.30 respectivement. Dans toutes les figures, les énergies sont rapportées au niveau de Fermi E_F ,

Nous remarquons que le niveau de Fermi se situe dans la bande de conduction et que la DOS au niveau de Fermi n'est plus nul en raison des porteurs issus du dopage, ce qui conduit à un système métallique. En comparant avec les matériaux purs Mg_2X ($X = Si, Ge$ et Sn), nous focalisons notre attention sur les changements induits par le dopage dans la DOS autour du niveau de Fermi. Cette région est principalement composée d'états $Gd-5d$ avec une petite contribution de plusieurs états tels que $Mg-3s, Mg-2p$ et $X-3p / 4p / 5p$.

Dans l'approximation GGA les états $4f$ du Gd de spin minoritaire sont situés principalement environ entre -4 eV et -5 eV (profondément en dessous de niveau de Fermi). Et de spin majoritaire sont situés principalement entre 0.5 eV – 0.8 eV.

Dans l'approximation GGA+6 eV les états $4f$ du Gd de spin minoritaire sont situés principalement environ entre -8 eV et -8.3 eV (profondément en dessous de niveau de Fermi). Et de spin majoritaire sont situés principalement entre 3.8 eV – 4 eV.

D'après les figures IV.29, IV.30 et IV.31, On constate qu'en appliquant la GGA+U, toutes les régions restent inchangées, sauf les orbitales $4f$ - Gd sont en grande partie modifiés. Ces états ont changé de position dans les deux directions de spin. Les états $4f$ du Gd de spin majoritaire sont repoussés vers l'intérieur de la bande de conduction et les états $4f$ du Gd mineurs vers l'intérieur de la bande de valence. Ces états sont à l'origine du ferromagnétisme dans $Mg_{62}Gd_2X_{32}$ ($X=Si, Ge$ et Sn). On constate que le potentiel de corrélation U-Hubbard influence largement sur les états $4f$ - Gd .

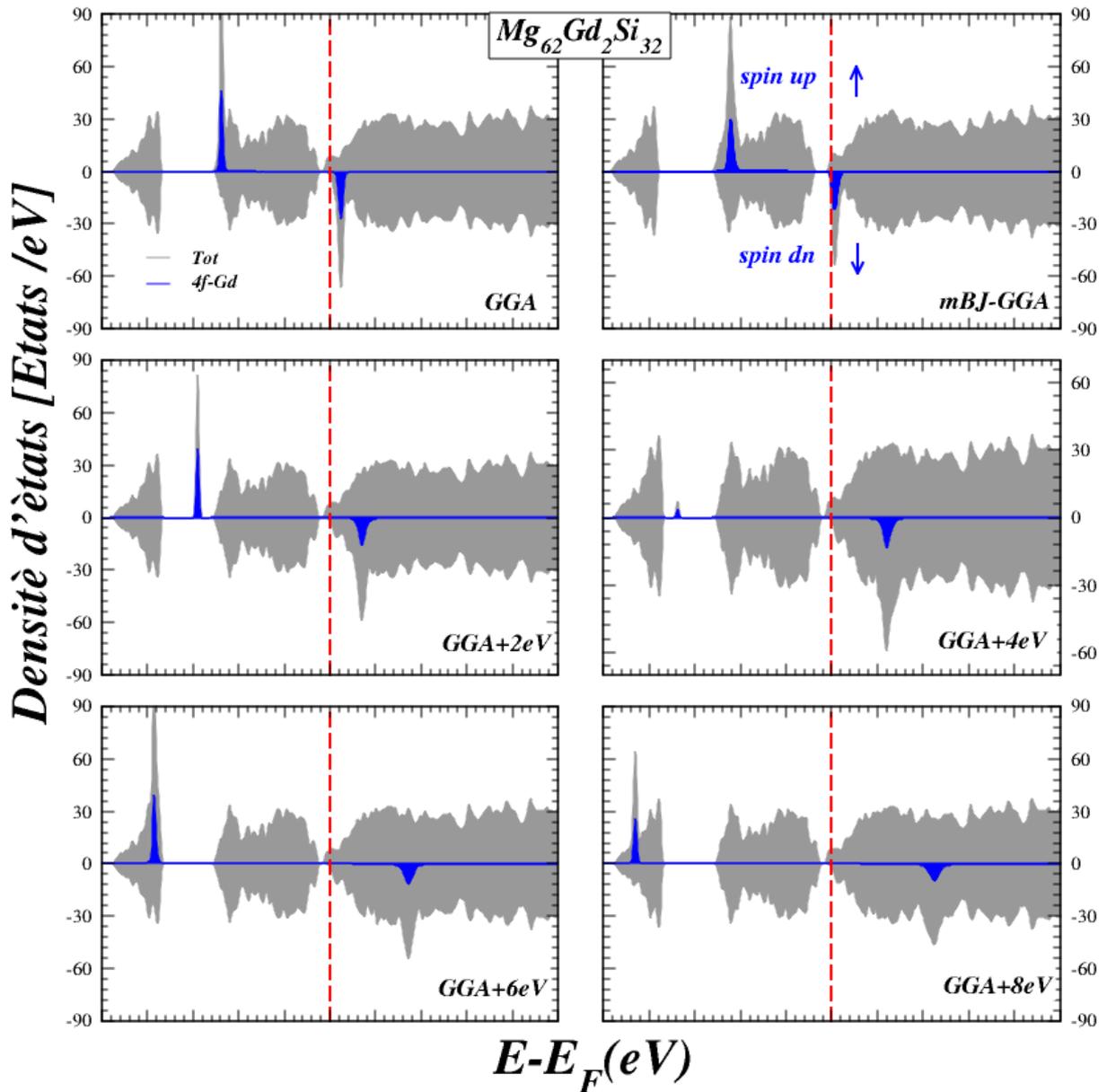


Fig. IV. 25 : Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du 4f-Gd du $\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{Si}_{32}$ à l'état ferromagnétique (FM) dans la configuration « Proche » en utilisant GGA-PBE+U ($U = 0, 2, 4, 6, 8$) et mBJ GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

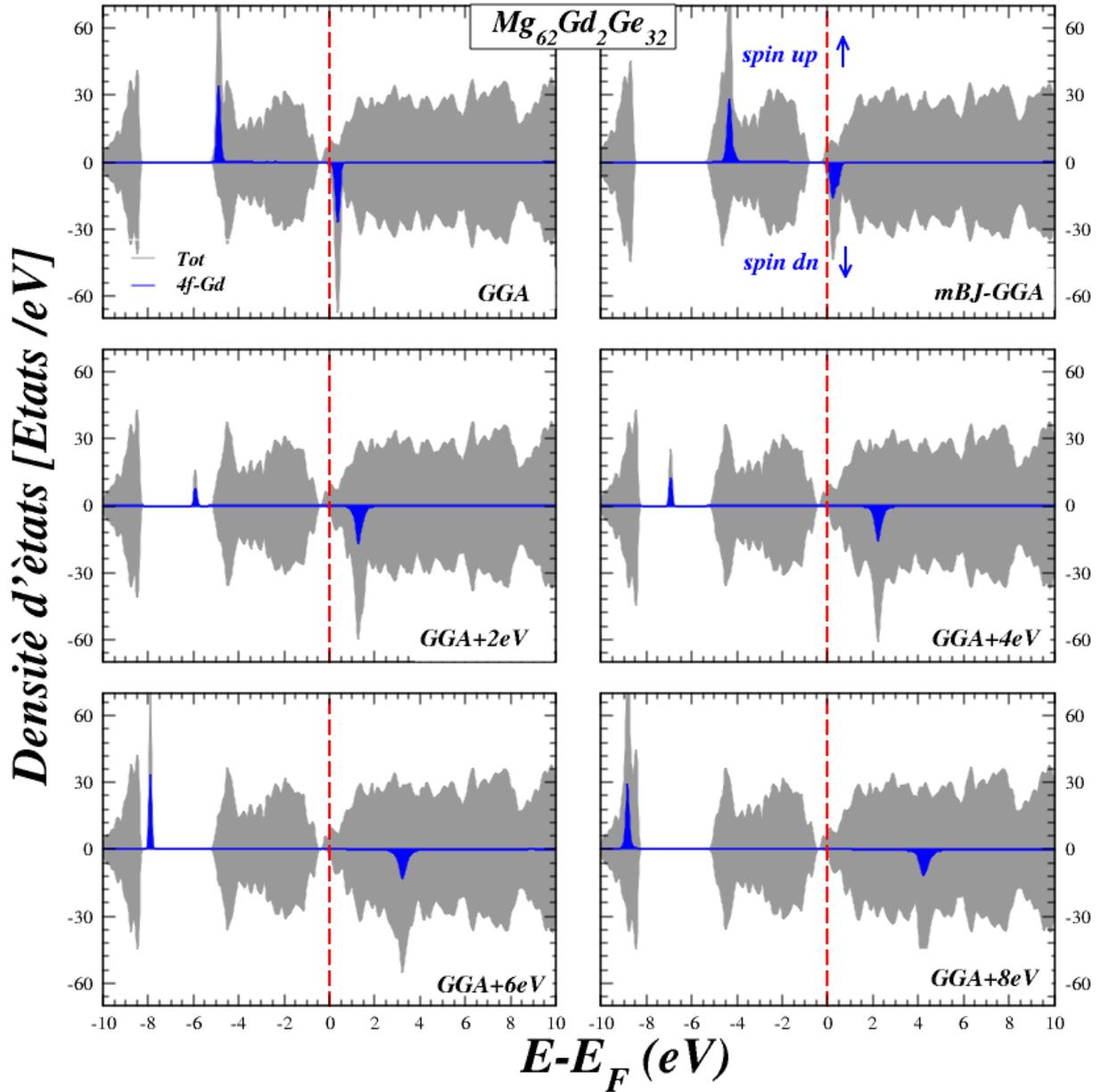


Fig. IV. 26 : Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du 4*f*-Gd du $Mg_{62}Gd_2Ge_{32}$ à l'état ferromagnétique (FM) dans la configuration « Proche » en utilisant GGA-PBE+U (U = 0, 2,4, 6,8) et mBJ GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

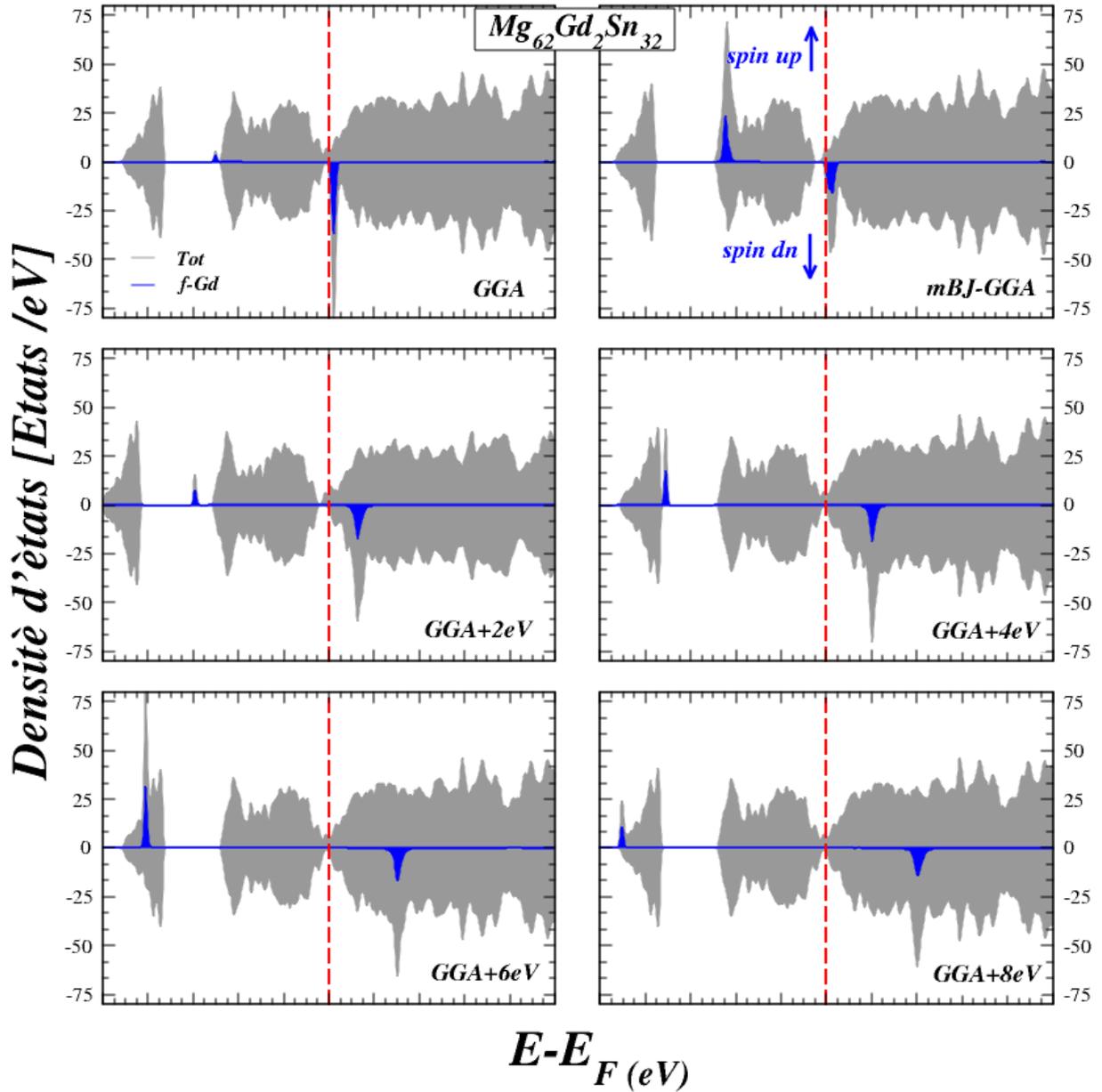


Fig. IV. 27 : Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du 4f-Gd du $\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{Sn}_{32}$ à l'état ferromagnétique (FM) dans la configuration « Proche » en utilisant GGA-PBE+U ($U = 0, 2, 4, 6, 8$) et mBJ GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

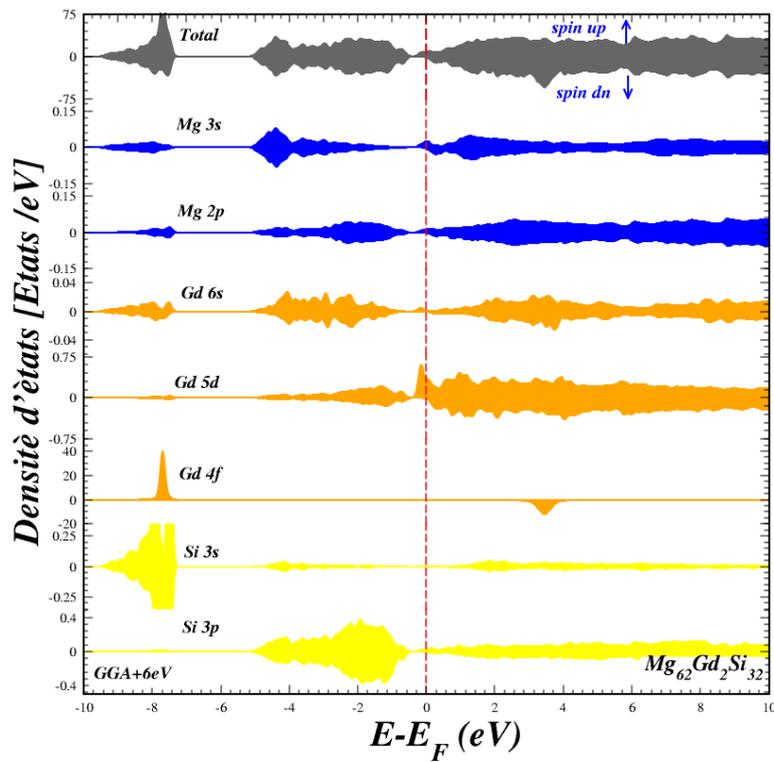
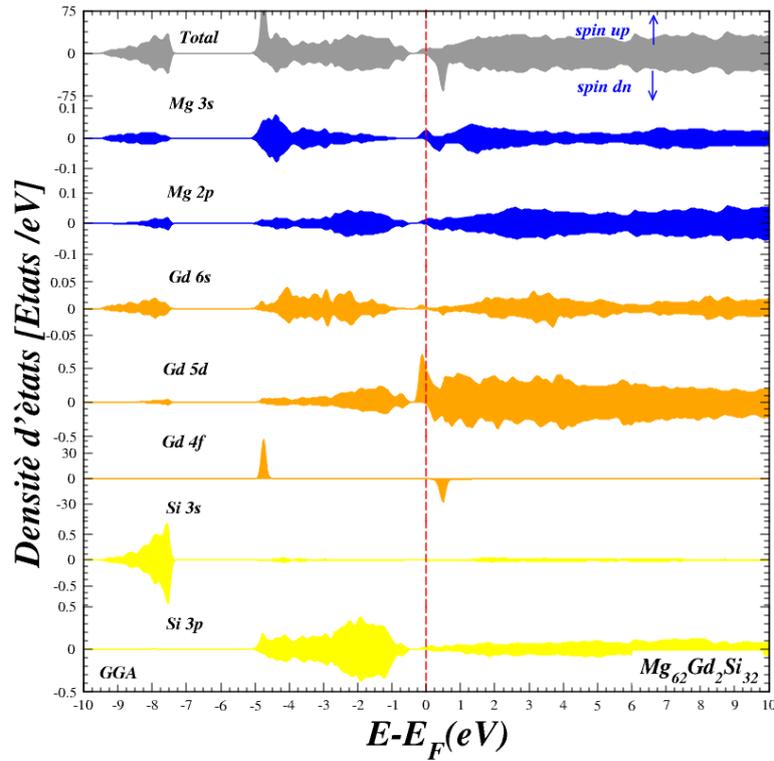


Fig. IV. 28 : Calcul de la densité d'états totale et partielle du $Mg_{62}Gd_2Si_{32}$ à l'état ferromagnétique (FM) dans la configuration « Proche » en utilisant GGA-PBE et GGA-PBE+6eV. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

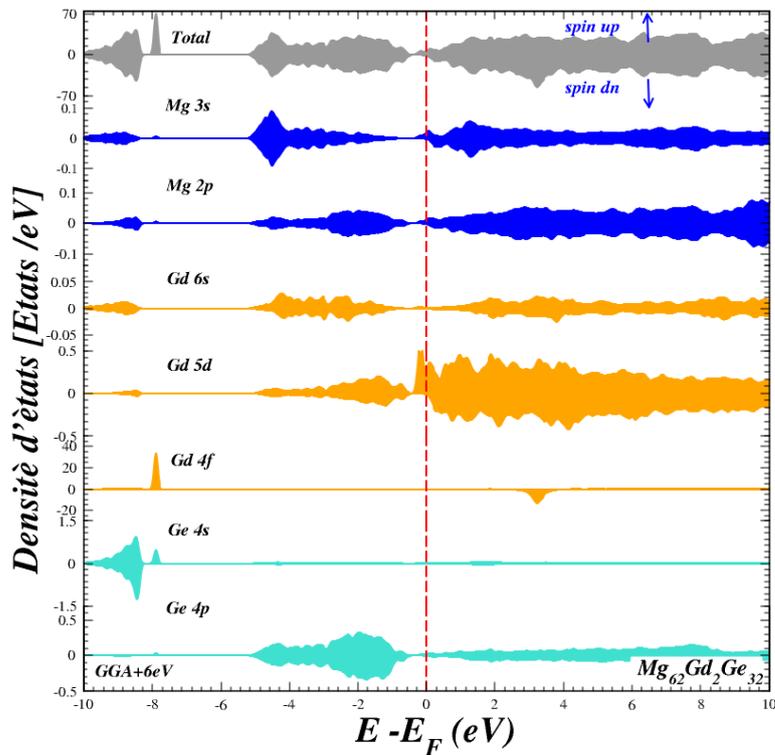
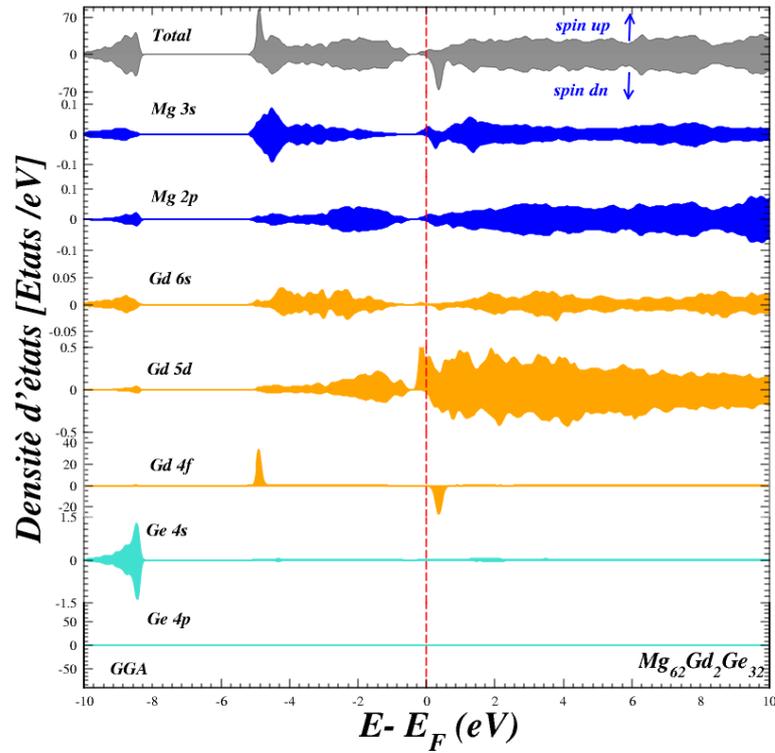


Fig. IV. 29 : Calcul de la densité d'états totale et partielle du $\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{Ge}_{32}$ à l'état ferromagnétique (FM) dans la configuration « Poche » en utilisant GGA-PBE et GGA-PBE+6eV .La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

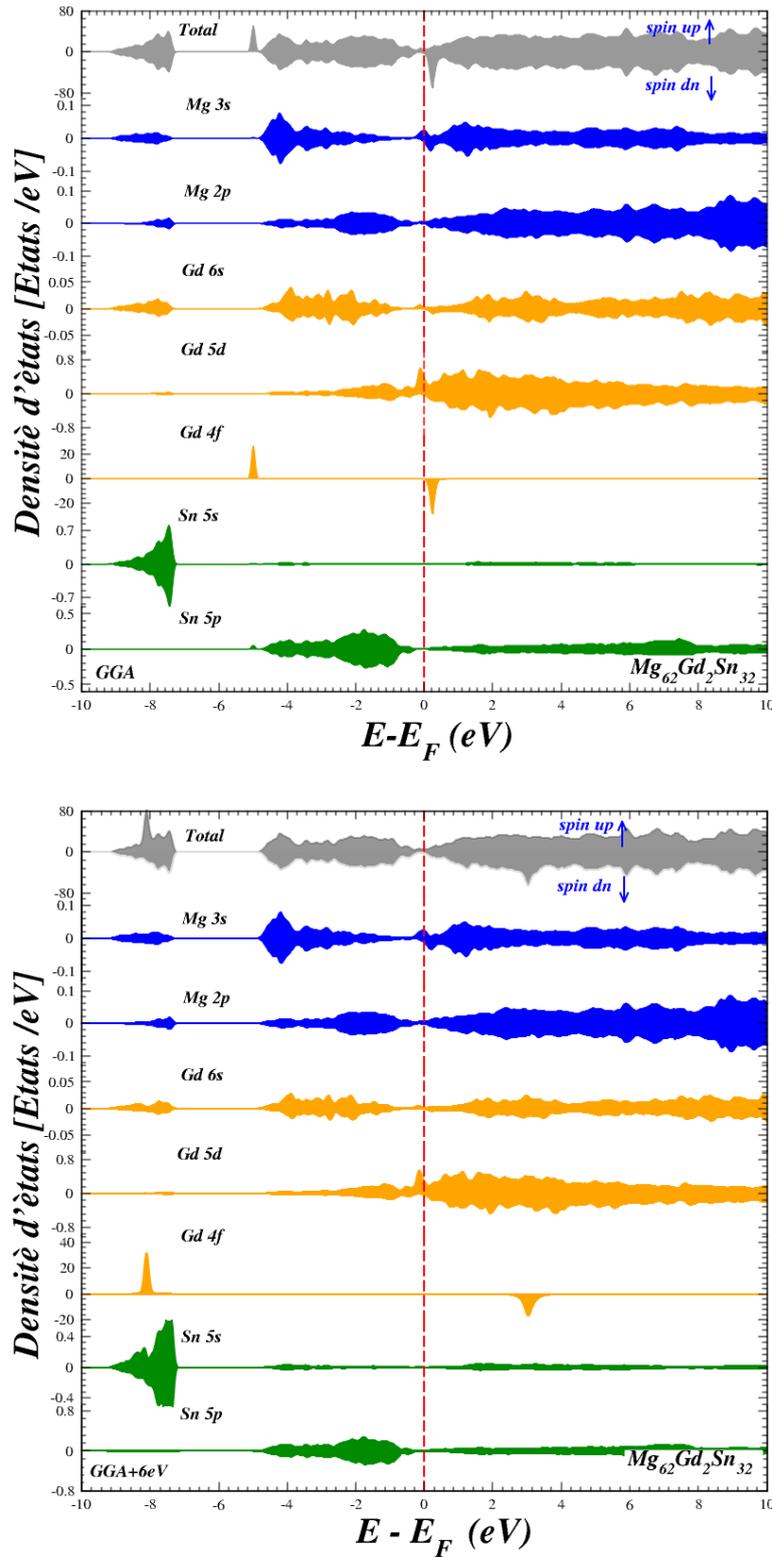


Fig. IV. 30 : Calcul de la densité d'états totale et partielle du $Mg_{62}Gd_2Sn_{32}$ à l'état ferromagnétique (FM) dans la configuration « Proche » en utilisant GGA-PBE et GGA-PBE+6eV .La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

III.3.4. Température de curie

La température de Curie (TC) peut être estimée à partir de la différence d'énergie totale entre l'état antiferromagnétique et l'état ferromagnétique. Ceci peut être obtenu en utilisant l'équation suivante [134] :

$$T_C = \frac{2 \Delta E}{3 K_B} \quad (\text{IV -8})$$

Où k_B est la constante de Boltzmann, $k_B = 1,380\ 648\ 52 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Le tableau IV.15 donne pour la configuration « Proche », les valeurs des calculs de la différence d'énergie entre les états FM et AFM ($E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$ (meV)) et les températures de curie du $\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{X}_{32}$ (X= Si, Ge et Sn) à l'état ferromagnétique (FM) en utilisant GGA-PBE et GGA-PBE+U (U=2, 4, 6,8).

Tableau IV.15: Valeurs des calculs de la différence d'énergie entre les états FM et AFM ($E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$ (meV)) et les températures de curie, du $\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{X}_{32}$ (X= Si, Ge et Sn) en utilisant les deux approximations GGA-PBE et GGA-PBE+U (U=2, 4, 6,8) dans la configuration «Proche».

U_{eff} eV)	$\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{Si}_{32}$		$\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{Ge}_{32}$		$\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{Sn}_{32}$	
	ΔE	T_c	ΔE	T_c	ΔE	T_c
0	93,35	722,49	128,97	998,20	47,291	366,015
2	137,70	1065,81	155,27	1201,75	129,92	1005,57
4	141,97	1098,85	158,75	1228,70	135,09	1045,54
6	144,46	1118,12	162,04	1254,18	134,16	1038,36
8	141,16	1092,54	160,58	1242,84	135,47	1048,49

Les valeurs des températures de curie calculées pour les composés $\text{Mg}_{62}\text{Gd}_2\text{X}_{32}$ (X= Si, Ge et Sn) sont remarquables ce qui les rend très intéressants dans les applications spintroniques.

Il est important de noter que nos résultats de température de curie du Mg_2X dopé au Gd sont purement prédictifs car il n'existe aucune donnée expérimentale ou théorique pour la comparaison.

Conclusion

Dans cette thèse de doctorat, nous avons présenté une analyse théorique de l'effet de dopage sur la structure électronique des composés Mg_2X ($X= Si, Ge$ et Sn) dopés gadolinium (Gd) en utilisant à la fois les approximations PBE-GGA et TB-mBJ. Notre objectif principal était de présenter en premier temps une description quantitative de l'effet du dopage sur la structure électronique de ces composés dopés et d'autre part, prédire de nouveaux matériaux multifonctionnels. Pour cela, différentes propriétés physiques (structurales, électroniques et magnétiques) des composés dopés et non dopés ont été étudiées et analysées dans la structure cristalline anti-fluorite de type CaF_2 en utilisant la méthode $L/APW+lo$ basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité. Nos résultats obtenus sont énumérés ci-après :

Premièrement, une étude de la structure électronique des composés parents Mg_2X ($X= Si, Ge$ et Sn) a été étudiée en utilisant deux types d'approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE. Les paramètres structuraux (les constantes de réseau et les modules de compressibilité) et les propriétés électroniques (les structures de bandes, les densités d'états partielles et totales et les densités de charge électroniques) ont été calculés et discutés. Les deux approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE ont montré que le caractère semi-conducteur a été reproduit avec succès par l'approche mBJ-GGA-PBE pour les trois composés étudiés.

A travers les résultats obtenus dans cette première partie, on peut juger que l'approche mBJ-GGA-PBE donne de meilleure description des propriétés électroniques en particulier les gaps d'énergies qui sont très comparables aux résultats expérimentaux. En générale, nos résultats des composés parents sont trouvés en excellent accord avec les données théoriques et expérimentales.

La seconde partie a été consacrée à l'étude de l'effet du dopage par le gadolinium (Gd) dans les semi-conducteurs Mg_2X ($X= Si, Ge$ et Sn) en utilisant les deux approximations, PBE-GGA et PBE-GGA+ U .

Pour rendre compte des effets de corrélation dans ces systèmes, nous avons appliqués un paramètre Hubbard U sur les électrons localisés $4f$ -Gd partiellement remplies et les valeurs de U sont variées dans une gamme d'énergie entre 2 et 8 eV.

Après le dopage, l'étude de stabilité magnétique montre que les matériaux $Mg_{62}Gd_2X_{32}$ ($X=Si, Ge$ et Sn) favorisent l'ordre ferromagnétique pour la configuration proche (Near) des deux atomes gadolinium. La structure de bande et les calculs des densités d'états DOS des trois composés dopés présentent une transition semi-conducteur-métal à une concentration de gadolinium égale à 3,125%.

Ainsi, les propriétés électroniques et magnétiques des composés $Mg_{62}Gd_2X_{32}$ ($X=Si, Ge$ et Sn) dans la configuration proche (Near) ont été exploitées en utilisant les deux approximations GGA et GGA+ U . Les calculs indiquent que ces composés ont été trouvés métalliques.

De plus, les calculs prédisent des moments magnétiques de spin importants avec des valeurs de température de Curie (T_C) très intéressantes pour nos composés métalliques. Les composés Mg_2X ($X = Si, Ge$ et Sn) dopés Gd qui présentent des valeurs élevées de températures de Curie pourraient constituer de très bons candidats en tant que sources de porteurs polarisés en spin. Donc, en raison de l'absence totale de données expérimentales et théoriques, notre étude reste prédictive.

Comme perspective, nous envisagerons de varier l'élément de terre rare avec différentes concentrations afin d'étudier les propriétés magnétiques et électroniques de ces système. Une étude comparative entre les états $4f$ des éléments de terres rares et les états $3d$ des métaux de transition est nécessaire pour comprendre le magnétisme engendré d'une part, et à fin de prédire un couplage semi-conducteur-ferromagnétique souhaité d'autre part.

Références

Références

- [1] S. Wolf, D. Awschalom, R. Buhrman, J. Daughton, S. Von Molnar, M. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. Treger, "Spintronics: a spin-based electronics vision for the future," *science*, vol. 294, pp. 1488-1495, 2001.
- [2] U. Winkler, "Electrical properties of the intermetallic compounds Mg₂Si, Mg₂Ge, Mg₂Sn, Mg₂Pb," *Helv. Phys. Acta*, vol. 28, 1955.
- [3] V. Zaitsev, "Thermoelectrics on the Base of Solid Solutions of Mg₂B^{< IV >} Compounds (B^{< IV >}= Si, Ge, Sn)," *Thermoelectric Handbook Macro to Nano*, 2006.
- [4] G. H. Grosch and K.-J. Range, "Studies on AB₂-type intermetallic compounds, I. Mg₂Ge and Mg₂Sn: single-crystal structure refinement and ab initio calculations," *Journal of alloys and compounds*, vol. 235, pp. 250-255, 1996.
- [5] V. Zaitsev, M. Fedorov, E. Gurieva, I. Eremin, P. Konstantinov, A. Y. Samunin, and M. Vedernikov, "Highly effective Mg₂Si_{1-x}Sn_x thermoelectrics," *Physical Review B*, vol. 74, p. 045207, 2006.
- [6] H. Gao, T. Zhu, X. Liu, L. Chen, and X. Zhao, "Flux synthesis and thermoelectric properties of eco-friendly Sb doped Mg₂Si_{0.5}Sn_{0.5} solid solutions for energy harvesting," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, pp. 5933-5937, 2011.
- [7] J. L. Corkill and M. L. Cohen, "Structural, bonding, and electronic properties of IIA-IV antiferroite compounds," *Physical Review B*, vol. 48, p. 17138, 1993.
- [8] E. Nikitin, "Study of temperature dependencies of electrical conductivity and thermal power of silicides," *Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki*, vol. 28, p. 23, 1958.
- [9] S. Wang and N. Mingo, "Improved thermoelectric properties of Mg₂Si_xGe_ySn_{1-x-y} nanoparticle-in-alloy materials," *Applied Physics Letters*, vol. 94, p. 203109, 2009.
- [10] M. Fedorov, V. Zaitsev, F. Y. Solomkin, and M. Vedernikov, "Thermoelectric elements based on compounds of silicon and transition metals," *Technical Physics Letters*, vol. 23, pp. 602-603, 1997.
- [11] E. Nikitin, "Thermoelectric Properties of Solid Solutions Mg₂Si-Mg₂Sn," *Soviet Physics-Solid State*, vol. 3, pp. 2648-2451, 1962.
- [12] W. Liu, X. Tang, and J. Sharp, "Low-temperature solid state reaction synthesis and thermoelectric properties of high-performance and low-cost Sb-doped Mg₂Si_{0.6}Sn_{0.4}," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, p. 085406, 2010.
- [13] E. B. S. a. E. S. M. Sh Muntyanu, "Study of the Mg₂Sn – Mg₂Si system. ," *Journal of Inorganic Materials* vol. 2, pp. 870-5. , 1966.
- [14] E. Nikitin, E. Tkalenko, V. Zaitsev, A. Zaslavskii, and A. Kuznetsov, "A study of the phase diagram for the Mg₂Si-Mg₂Sn system and the properties of certain of its solid solutions," *Inorganic Materials*, vol. 4, pp. 1656-9, 1968.
- [15] M. Riffel and J. Schilz, "Mechanically alloyed Mg₂Si/_{sub 1-x}/Sn_x solid solutions as thermoelectric materials," in *Fifteenth International Conference on Thermoelectrics. Proceedings ICT'96*, 1996, pp. 133-136.
- [16] Y. Isoda, N. Shioda, H. Fujiu, Y. Imai, and Y. Shinohara, "Thermoelectric properties of sintered Mg₂Si_(1-x)Sn_x," in *Proc. 23rd International conference on Thermoelectrics*, 2004.
- [17] Y. Isoda, T. Nagai, H. Fujiu, Y. Imai, and Y. Shinohara, "Thermoelectric properties of Sb-doped Mg₂Si_{0.5}Sn_{0.5}," in *2006 25th International Conference on Thermoelectrics*, 2006, pp. 406-410.
- [18] I.-H. Jung, D.-H. Kang, W.-J. Park, N. J. Kim, and S. Ahn, "Thermodynamic modeling of the Mg–Si–Sn system," *Calphad*, vol. 31, pp. 192-200, 2007.
- [19] Q. Zhang, T. Zhu, A. Zhou, H. Yin, and X. Zhao, "Preparation and thermoelectric properties of Mg₂Si_{1-x}Sn_x," *Physica Scripta*, vol. 2007, p. 123, 2007.

- [20] W. Luo, M. Yang, F. Chen, Q. Shen, H. Jiang, and L. Zhang, "Fabrication and thermoelectric properties of $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 1.0$) solid solutions by solid state reaction and spark plasma sintering," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 157, pp. 96-100, 2009.
- [21] X. Zhang, Q.-m. Lu, L. Wang, F.-p. Zhang, and J.-x. Zhang, "Preparation of $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ by Induction Melting and Spark Plasma Sintering, and Thermoelectric Properties," *Journal of electronic materials*, vol. 39, pp. 1413-1417, 2010.
- [22] A. Kozlov, J. Gröbner, and R. Schmid-Fetzer, "Phase formation in Mg–Sn–Si and Mg–Sn–Si–Ca alloys," *Journal of alloys and compounds*, vol. 509, pp. 3326-3337, 2011.
- [23] S. C. Zhou, C. G. Bai, and C. L. Fu, "A Fast Synthesis and Sintering of $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 1.0$) Solid Solutions by Microwave Irradiation," in *Advanced Materials Research*, 2011, pp. 417-420.
- [24] D. Boudemagh, D. Fruchart, R. Haettel, E. K. Hlil, A. Lacoste, L. Ortega, N. Skryabina, J. Toboła, and P. Wolfers, "Crystal structure analysis of the $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ system having potential thermoelectric properties at high temperature," in *Solid State Phenomena*, 2011, pp. 253-258.
- [25] L. Chen, G. Jiang, Y. Chen, Z. Du, X. Zhao, T. Zhu, J. He, and T. M. Tritt, "Miscibility gap and thermoelectric properties of ecofriendly $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0.1 \leq x \leq 0.8$) solid solutions by flux method," *Journal of Materials Research*, vol. 26, pp. 3038-3043, 2011.
- [26] H. Le-Quoc, A. Lacoste, S. Béchu, A. Bès, D. Bourgault, and D. Fruchart, "Deposition of thin films of $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ solid solution by plasma-assisted co-sputtering," *Journal of alloys and compounds*, vol. 538, pp. 73-78, 2012.
- [27] S. K. Hanssen, "Casting thermoelectric $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$," *Bachelor's thesis*, 2012.
- [28] Q. Zhang, J. He, T. Zhu, S. Zhang, X. Zhao, and T. M. Tritt, "High figures of merit and natural nanostructures in $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ based thermoelectric materials," *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 102109, 2008.
- [29] H. Gao, X. Liu, T. Zhu, S. Yang, and X. Zhao, "Effect of Sb doping on the thermoelectric properties of $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}$ solid solutions," *Journal of electronic materials*, vol. 40, pp. 830-834, 2011.
- [30] W. Luo, M. Yang, F. Chen, Q. Shen, H. Jiang, and L. Zhang, "Preparation and thermoelectric properties of Bi-doped $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ compound," *Materials transactions*, pp. 1001120977-1001120977, 2010.
- [31] J.-i. Tani and H. Kido, "First-principles and experimental studies of impurity doping into Mg_2Si ," *Intermetallics*, vol. 16, pp. 418-423, 2008.
- [32] J. Tobola, S. Kaprzyk, and H. Scherrer, "Mg-Vacancy-Induced Semiconducting Properties in $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ from Electronic Structure Calculations," *Journal of electronic materials*, vol. 39, pp. 2064-2069, 2010.
- [33] X. Tan, W. Liu, H. Liu, J. Shi, X. Tang, and C. Uher, "Multiscale calculations of thermoelectric properties of n-type $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ solid solutions," *Physical Review B*, vol. 85, p. 205212, 2012.
- [34] A. Kato, T. Yagi, and N. Fukusako, "First-principles studies of intrinsic point defects in magnesium silicide," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 205801, 2009.
- [35] W. Liu, X. Tang, H. Li, J. Sharp, X. Zhou, and C. Uher, "Optimized thermoelectric properties of Sb-doped $\text{Mg}_{2(1+z)}\text{Si}_{0.5-y}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_y$ through adjustment of the Mg content," *Chemistry of Materials*, vol. 23, pp. 5256-5263, 2011.
- [36] W. Liu, Q. Zhang, K. Yin, H. Chi, X. Zhou, X. Tang, and C. Uher, "High figure of merit and thermoelectric properties of Bi-doped $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ solid solutions," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 203, pp. 333-339, 2013.

- [37] M. Søndergaard, M. Christensen, K. A. Borup, H. Yin, and B. B. Iversen, "Thermoelectric Properties of the Entire Composition Range in $\text{Mg}_{2-x}\text{Si}_{0.9925-x}\text{Sn}_x\text{Sb}_{0.0075}$," *Journal of electronic materials*, vol. 42, pp. 1417-1421, 2013.
- [38] W. Liu, X. Tan, K. Yin, H. Liu, X. Tang, J. Shi, Q. Zhang, and C. Uher, "Convergence of conduction bands as a means of enhancing thermoelectric performance of n-type $\text{Mg}_{2-x}\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ solid solutions," *Physical Review Letters*, vol. 108, p. 166601, 2012.
- [39] G. Murtaza, A. Sajid, M. Rizwan, Y. Takagiwa, H. Khachai, M. Jibrán, R. Khenata, and S. B. Omran, "First principles study of Mg_2X (X= Si, Ge, Sn, Pb): Elastic, optoelectronic and thermoelectric properties," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 40, pp. 429-435, 2015.
- [40] J. de Boor, T. Dasgupta, U. Saparamadu, E. Müller, and Z. Ren, "Recent progress in p-type thermoelectric magnesium silicide based solid solutions," *Materials today energy*, vol. 4, pp. 105-121, 2017.
- [41] J. Bourgeois, J. Tobola, B. Wiendlocha, L. Chaput, P. Zwolenski, D. Berthebaud, F. Gascoin, Q. Recour, and H. Scherrer, "Study of electron, phonon and crystal stability versus thermoelectric properties in Mg_2X (X= Si, Sn) compounds and their alloys," *Functional Materials Letters*, vol. 6, p. 1340005, 2013.
- [42] T. Fan, C. Xie, S. Wang, A. R. Oganov, and L. Cheng, "First-principles study of thermoelectric properties of Mg_2Si – Mg_2Pb semiconductor materials," *RSC Advances*, vol. 8, pp. 17168-17175, 2018.
- [43] K. S. P. Blaha, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz., "An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties," *Vienna University of Technology, Austria*, 2012.
- [44] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical Review Letters*, vol. 77, p. 3865, 1996.
- [45] F. Tran and P. Blaha, "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential," *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 226401, 2009.
- [46] A. D. B. a. E. R. Johnson, "A simple effective potential for exchange," *The Journal of Chemical Physics*, p. 221101, 2006.
- [47] D. A. SOUICI, "livre : Physique des Semi-conducteurs " *Faculté des Sciences Exactes. Université de Béjaia, Algérie*, 2014.
- [48] A. sihem, "Etude de premier-principes des propriétés électroniques et magnétiques des alliages chalcopyrites CdXO_2 (X=Mn, Fe, Co et Cr)," *thèse de doctorat Université de sidi bel abbés* . 2013.
- [49] wikipedia, <http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Gadolinium&oldid=158135219>.
- [50] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur quantentheorie der molekeln," *Annalen der physik*, vol. 389, pp. 457-484, 1927.
- [51] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [52] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Physical Review*, vol. 140, pp. A1133-A1138, 1965.
- [53] E. Wigner, "On the Interaction of Electrons in Metals," *Physical Review*, vol. 46, pp. 1002-1011, 1934.
- [54] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method," *Physical Review Letters*, vol. 45, pp. 566-569, 1980.
- [55] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Physical Review B*, vol. 23, pp. 5048-5079, 1981.

- [56] L. Hedin and B. I. Lundqvist, "Explicit local exchange-correlation potentials," *Journal of Physics C: Solid state physics*, vol. 4, p. 2064, 1971.
- [57] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Physical Review B*, vol. 45, pp. 13244-13249, 1992.
- [58] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Physical Review B*, vol. 46, pp. 6671-6687, 1992.
- [59] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 3865-3868, 1996.
- [60] J. P. Perdew and W. Yue, "Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation," *Physical Review B*, vol. 33, pp. 8800-8802, 1986.
- [61] J. Perdew, "Electronic Structure of Solids' 91 ed P Ziesche and H Eschrig (Berlin: Akademie) Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, Jackson KA, Pederson MR, Singh DJ and Fiolhais C 1992," *Phys. Rev. B*, vol. 46, p. 6671, 1991.
- [62] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, "Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule," *Physical Review B*, vol. 24, pp. 864-875, 1981.
- [63] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism," *Physical Review B*, vol. 41, pp. 7892-7895, 1990.
- [64] J. Slater, "Energy band calculations by the augmented plane wave method," *Advances in quantum chemistry*, vol. 1, p. 35, 1964.
- [65] J. Slater, "Wave functions in a periodic potential," *Physical Review*, vol. 51, p. 846, 1937.
- [66] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Physical Review B*, vol. 12, pp. 3060-3083, 1975.
- [67] D. Koelling and G. Arbman, "Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 5, p. 2041, 1975.
- [68] T. Takeda and J. Kubler, "Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 9, p. 661, 1979.
- [69] D. Singh, "Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states," *Physical Review B*, vol. 43, p. 6388, 1991.
- [70] D. J. Singh, "Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd," *Physical Review B*, vol. 44, pp. 7451-7454, 1991.
- [71] S. Goedecker and K. Maschke, "Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials," *Physical Review B*, vol. 42, pp. 8858-8863, 1990.
- [72] D. Singh and H. Krakauer, "*H*-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations," *Physical Review B*, vol. 43, pp. 1441-1445, 1991.
- [73] D. J. Singh, K. Schwarz, and P. Blaha, "Electric-field gradients in YBa₂Cu₃O₇: Discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions," *Physical Review B*, vol. 46, pp. 5849-5852, 1992.
- [74] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh, "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method," *Solid State Communications*, vol. 114, pp. 15-20, 2000.
- [75] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordström, "Efficient linearization of the augmented plane-wave method," *Physical Review B*, vol. 64, p. 195134, 2001.
- [76] D. R. Hamann, "Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials," *Physical Review Letters*, vol. 42, pp. 662-665, 1979.

- [77] P. Blaha and K. Schwarz, "Electron densities and chemical bonding in TiC, TiN, and TiO derived from energy band calculations," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 23, pp. 1535-1552, 1983.
- [78] A. WIEN, "Improving the efficiency of FP-LAPW calculations. M. Petersen, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha, K. Schwarz."
- [79] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*: Vienna University of Technology, Austria, 2012.
- [80] R. Saravanan and M. C. Robert, "Local structure of the thermoelectric material Mg₂Si using XRD," *Journal of alloys and compounds*, vol. 479, pp. 26-31, 2009.
- [81] M. Yang, L. Zhang, and Q. Shen, "Nanostructuring and thermoelectric properties of bulk N-type Mg₂Si," *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, vol. 24, p. 912, 2009.
- [82] C.-H. Lee, S.-H. Lee, S.-Y. Chun, and S.-J. Lee, "Fabrication of Mg₂Si thermoelectric materials by mechanical alloying and spark-plasma sintering process," *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 6, pp. 3429-3432, 2006.
- [83] L. Chuang, N. Savvides, and S. Li, "Magnetron deposition of in situ thermoelectric Mg₂Ge thin films," *Journal of electronic materials*, vol. 38, pp. 1008-1012, 2009.
- [84] X. S. Lin, D. Wang, M. Beekman, and G. Nolas, "Synthesis and thermoelectric properties of antiferroite materials," *MRS Online Proceedings Library Archive*, vol. 1044, 2007.
- [85] C. Zhang, P. Han, X. Yan, C. Wang, L. Xia, and B. Xu, "First-principles study of typical precipitates in creep resistant magnesium alloys," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, p. 125403, 2009.
- [86] R. Schwartz, H. Shanks, and B. Gerstein, "Thermal study of II-IV semiconductors: Heat capacity and thermodynamic functions of Mg₂Pb from 5-300° K," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 3, pp. 533-540, 1971.
- [87] G. Roberts, E. Cairns, and J. Reimer, "Magnesium silicide as a negative electrode material for lithium-ion batteries," *Journal of power sources*, vol. 110, pp. 424-429, 2002.
- [88] K. Schwarz, P. Blaha, and S. Trickey, "Electronic structure of solids with WIEN2k," *Molecular Physics*, vol. 108, pp. 3147-3166, 2010.
- [89] K. Schwarz and P. Blaha, "Solid state calculations using WIEN2k," *Computational Materials Science*, vol. 28, pp. 259-273, 2003.
- [90] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 13, pp. 5188-5192, 1976.
- [91] F. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, vol. 30, p. 244, 1944.
- [92] F. Kalarasse and B. Bennecer, "Electronic and optical properties of the antiferroite semiconductors Be₂C and Mg₂X (X= C, Si, Ge) under hydrostatic pressure," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 69, pp. 1775-1781, 2008.
- [93] O. Benhelal, A. Chahed, S. Laksari, B. Abbar, B. Bouhafs, and H. Aourag, "First-principles calculations of the structural, electronic and optical properties of IIA-IV antiferroite compounds," *physica status solidi (b)*, vol. 242, pp. 2022-2032, 2005.
- [94] J.-i. Tani and H. Kido, "Lattice dynamics of Mg₂Si and Mg₂Ge compounds from first-principles calculations," *Computational Materials Science*, vol. 42, pp. 531-536, 2008.
- [95] J. Pulikkotil, D. J. Singh, S. Auluck, M. Saravanan, D. Misra, A. Dhar, and R. Budhani, "Doping and temperature dependence of thermoelectric properties in Mg₂(Si, Sn)," *Physical Review B*, vol. 86, p. 155204, 2012.

- [96] K. Kutorasinski, B. Wiendlocha, J. Tobola, and S. Kaprzyk, "Importance of relativistic effects in electronic structure and thermopower calculations for Mg 2 Si, Mg 2 Ge, and Mg 2 Sn," *Physical Review B*, vol. 89, p. 115205, 2014.
- [97] L.-B. Madelung O, "Numerical Data and functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group III," *Springer-Verlag, Berlin*, vol. Vol.17e, pp. p.163, 432, 1983.
- [98] F. Yu, J.-X. Sun, and T.-H. Chen, "High-pressure phase transitions of Mg₂Ge and Mg₂Sn: First-principles calculations," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 406, pp. 1789-1794, 2011.
- [99] R. Janot, F. Cuevas, M. Latroche, and A. Percheron-Guégan, "Influence of crystallinity on the structural and hydrogenation properties of Mg₂X phases (X= Ni, Si, Ge, Sn)," *Intermetallics*, vol. 14, pp. 163-169, 2006.
- [100] E. Anastassakis and J. Hawranek, "Elastic constants of II-IV semiconductors," *Physical Review B*, vol. 5, p. 4003, 1972.
- [101] C. Clark, C. Wright, C. Suryanarayana, E. Baburaj, and F. Froes, "Synthesis of Mg₂X (X= Si, Ge, or Sn) intermetallics by mechanical alloying," *Materials Letters*, vol. 33, pp. 71-75, 1997.
- [102] M. Au-Yang and M. L. Cohen, "Electronic structure and optical properties of Mg 2 Si, Mg 2 Ge, and Mg 2 Sn," *Physical review*, vol. 178, p. 1358, 1969.
- [103] P. Dufek, P. Blaha, and K. Schwarz, "Applications of Engel and Vosko's generalized gradient approximation in solids," *Physical Review B*, vol. 50, p. 7279, 1994.
- [104] F. Vazquez, R. A. Forman, and M. Cardona, "Electroreflectance Measurements on Mg 2 Si, Mg 2 Ge, and Mg 2 Sn," *Physical review*, vol. 176, p. 905, 1968.
- [105] L. A. Lott and D. W. Lynch, *Vienna University of Technology, Austria*, vol. 141, 681 1965.
- [106] S. T. Kelly, S. L. Van Atta, J. J. Vajo, G. L. Olson, and B. M. Clemens, "Kinetic limitations of the Mg₂Si system for reversible hydrogen storage," *Nanotechnology*, vol. 20, p. 204017, 2009.
- [107] H. Chen and N. Savvides, "Eutectic microstructure and thermoelectric properties of Mg 2 Sn," *Journal of electronic materials*, vol. 39, pp. 1792-1797, 2010.
- [108] G. Zlateva, A. Atanassov, M. Baleva, L. Nikolova, and M. Abrashev, "Polarized micro-Raman scattering characterization of Mg₂Si nanolayers in (001) Si matrix," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, p. 086220, 2007.
- [109] H. Wang, H. Jin, W. Chu, and Y. Guo, "Thermodynamic properties of Mg₂Si and Mg₂Ge investigated by first principles method," *Journal of alloys and compounds*, vol. 499, pp. 68-74, 2010.
- [110] Y. Liu, W.-C. Hu, D.-J. Li, X.-Q. Zeng, and C.-S. Xu, "Predictions of the structural, electronic and thermodynamic properties of the anti-fluorite-type Mg₂Sn under pressure from first principles," *Physica Scripta*, vol. 88, p. 045302, 2013.
- [111] N. Wakabayashi, A. Ahmad, H. Shanks, and G. Danielson, "Lattice dynamics of Mg 2 Pb at room temperature," *Physical Review B*, vol. 5, p. 2103, 1972.
- [112] B. Arnaud and M. Alouani, "Electron-hole excitations in Mg 2 Si and Mg 2 Ge compounds," *Physical Review B*, vol. 64, p. 033202, 2001.
- [113] J. Tejada and M. Cardona, "Valence bands of the Mg 2 X (X= Si, Ge, Sn) semiconducting compounds," *Physical Review B*, vol. 14, p. 2559, 1976.
- [114] G. A. Stringer and R. Higgins, "Crystal Growth and Galvanomagnetic Properties of Mg₂Pb," *Journal of Applied Physics*, vol. 41, pp. 489-497, 1970.

- [115] S. Ganeshan, S. Shang, H. Zhang, Y. Wang, M. Mantina, and Z. Liu, "Elastic constants of binary Mg compounds from first-principles calculations," *Intermetallics*, vol. 17, pp. 313-318, 2009.
- [116] P. Baranek, J. Schamps, and I. Noiret, "Ab initio studies of electronic structure, phonon modes, and elastic properties of Mg₂Si," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, pp. 9147-9152, 1997.
- [117] S. Ganeshan, S. Shang, Y. Wang, and Z.-K. Liu, "Temperature dependent elastic coefficients of Mg₂X (X= Si, Ge, Sn, Pb) compounds from first-principles calculations," *Journal of alloys and compounds*, vol. 498, pp. 191-198, 2010.
- [118] Q. S. Meng, L. Wang, B. Li, L. Ding, and S. P. Chen, "Thermoelectric properties of Y-doped Mg₂Si prepared by field-activated and pressure-assisted reactive sintering," in *Advanced Materials Research*, 2009, pp. 1639-1642.
- [119] W. Fan, R. Chen, L. Wang, P. Han, and Q. Meng, "First-principles and experimental studies of Y-doped Mg₂Si prepared using field-activated pressure-assisted synthesis," *Journal of electronic materials*, vol. 40, pp. 1209-1214, 2011.
- [120] T.-H. An, S.-M. Choi, I.-H. Kim, S.-U. Kim, W.-S. Seo, J.-Y. Kim, and C. Park, "Thermoelectric properties of a doped Mg₂Sn system," *Renewable energy*, vol. 42, pp. 23-27, 2012.
- [121] N. V. Morozova, S. V. Ovsyannikov, I. V. Korobeinikov, A. E. Karkin, K.-i. Takarabe, Y. Mori, S. Nakamura, and V. V. Shchennikov, "Significant enhancement of thermoelectric properties and metallization of Al-doped Mg₂Si under pressure," *Journal of Applied Physics*, vol. 115, p. 213705, 2014.
- [122] O. Janka, J. V. Zaikina, S. K. Bux, H. Tabatabaifar, H. Yang, N. D. Browning, and S. M. Kauzlarich, "Microstructure investigations of Yb- and Bi-doped Mg₂Si prepared from metal hydrides for thermoelectric applications," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 245, pp. 152-159, 2017.
- [123] Ö. C. Yelgel, "Thermoelectric properties of Mg₂X (X= Si, Ge) based bulk and quantum well systems," *Journal of Applied Physics*, vol. 121, p. 035104, 2017.
- [124] A. Prytuliak, E. Godlewska, K. Mars, and D. Berthebaud, "Synchrotron study of Ag-Doped Mg₂Si: correlation between properties and structure," *Journal of electronic materials*, vol. 43, pp. 3746-3752, 2014.
- [125] W. Liqi, M. Qingsen, and F. Wenhao, "Preparation of rare-earth element doped Mg₂Si by FAPAS," *Journal of Semiconductors*, vol. 33, p. 113004, 2012.
- [126] Q. Zhang, J. He, X. Zhao, S. Zhang, T. Zhu, H. Yin, and T. Tritt, "In situ synthesis and thermoelectric properties of La-doped Mg₂(Si, Sn) composites," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, p. 185103, 2008.
- [127] F. Yu, J.-X. Sun, W. Yang, R.-G. Tian, and G.-F. Ji, "A study of the phase transitions, electronic structures and optical properties of Mg₂Si under high pressure," *Solid state communications*, vol. 150, pp. 620-624, 2010.
- [128] S. B. a. M. E. J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 3865, 1996.
- [129] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, "Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I," *Physical Review B*, vol. 44, p. 943, 1991.
- [130] A. D. Becke and E. R. Johnson, "A simple effective potential for exchange," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, p. 221101, 2006.
- [131] V. I. ANISIMOV, ZAAANEN, Jan, et ANDERSEN, Ole K. , "1991," *Physical Review B*, vol. vol. 44, no 3, p. p. 943, Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. .
- [132] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 13, p. 5188, 1976.

- [133] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, "Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 49, p. 16223, 1994.
- [134] P. Kurz, G. Bihlmayer, and S. Blügel, "Magnetism and electronic structure of hcp Gd and the Gd (0001) surface," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 6353, 2002.