

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

Thèse de Doctorat

Présentée par

Mme BELDI Lilia

Spécialité: Sciences Physiques

Option: Sciences des Matériaux

Intitulée

**Stabilité mécanique, propriétés électroniques et
magnétiques des nitrures et carbures d'alcalino-terreux
de type IIA-V : Calculs de premier-principes**

Soutenue le 02/05/2019

Devant le jury composé de :

Président :	<i>AMERI Mohammed</i>	<i>Professeur, U. SBA</i>
Examineurs:	<i>BELKHIR Hafid</i>	<i>Professeur, U. Annaba</i>
	<i>MERADJI Hocine</i>	<i>Professeur, U. Annaba</i>
	<i>FERHAT Mohammed</i>	<i>Professeur, USTO Oran</i>
Directeur de thèse :	<i>ABBAR Boucif</i>	<i>Professeur, U. SBA</i>

Année universitaire 2018-2019

Dédicace

A mes chers parents.

A mon très cher mari Bachir.

A mes petits anges Mohammed Ibrahim et Zakaria Abdessalem.

A mes chers frères et sœurs.

A toutes mes chères amies.

Remerciements

En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu, tout puissant, de m'avoir accordé la puissance et la volonté pour achever ce travail.

Le travail présenté a été effectué dans le laboratoire de Modélisation et Simulation en Science des Matériaux (LMSSM) de l'Université de Sidi Bel-Abbès dans le cadre de préparation du diplôme de doctorat en Sciences Physique, option « Sciences des Matériaux ».

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur AMERI Mohammed de l'Université de Sidi Bel-Abbès, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette soutenance.

Je tiens à saluer courtoisement Messieurs les Professeurs BELKHIR Hafid, et MERADJI Hocine de l'université de Annaba, et Monsieur le Professeur FERHAT Mohammed de l'USTO d'Oran d'avoir accepté d'examiner cette thèse de doctorat, et de participer au jury de cette soutenance. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect.

Je suis infiniment reconnaissante envers mon directeur de thèse Monsieur le Professeur ABBAR Boucif de l'université de Sidi Bel-Abbès pour m'avoir guidée avec efficacité, tout en me laissant une part d'autonomie. Ses conseils et l'aide qu'il m'a apportée tout au long de ce travail ont été toujours très avisés. Je reconnais son entière disponibilité et sa faculté à inculquer connaissances et compétences. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude et mes remerciements les plus chaleureux et les plus sincères à Monsieur le Professeur BOUHAFS Bachir. Merci pour ses nombreux éclaircissements qui m'ont plusieurs fois bien éclairé. Merci pour votre rigueur scientifique et votre disponibilité sans laquelle cette thèse n'aurait sans doute pas pu voir le jour.

Sans oublier la plus belle rencontre inattendue de ma vie. Mon mari et mes deux préférés avec qui j'ai partagé beaucoup d'émotion et de joie. Je leur exprime ici mes remerciements pour leur soutien constant dans les moments difficiles de mon travail.

Enfin, un très grand Merci à mes parents, ma famille et toutes mes amies, qui m'ont apporté leur soutien morale pendant ces années d'études. Je leurs adresse toutes ma gratitude du fond du cœur.

Résumé :

Les propriétés structurales, vibrationnelles, élastiques, mécaniques, thermodynamiques, magnétiques et électroniques des composés de type MX (M=Ca, Sr, B; X=C, N) dans différentes phases ont été étudiées en utilisant des calculs de premiers-principes basés sur la théorie fonctionnelle de la densité à spin polarisé dans l'approximation de gradient généralisée (GGA-PBEsol) et l'approche de Becke-Johnson modifiée (mBJ-GGA-PBEsol) pour l'énergie et le potentiel d'échange et de corrélation.

Les phases rock-salt (NaCl), CsCl, zinc-blende (ZB), NiAs- et WZ-de type hexagonale, tétragonale ($P4/nmm$), et orthorombique ($Pnma$) des composés de type MN et MC (M=Ca, Sr, Ba) ont été considérés. A partir des diverses phases, nous avons obtenu que la phase structuralement stable pour les composés CaN et SrN est la phase NaCl, tandis que pour les composés CaC et SrC est la phase CsCl. Nous avons aussi obtenu que la phase $Pnma$ possède la configuration d'énergie la plus basse en fonction du volume pour les deux composés BaN et BaC.

La configuration de l'état fondamental ferromagnétique s'est avérée plus favorable sur le plan énergétique que la configuration non magnétique de tous les composés, à l'exception des phases CsCl et tétragonale dans les carbures. Les propriétés élastiques calculées pour les phases NaCl, ZB et WB de tous les composés considérés ont montré qu'ils sont élastiquement stables. Les propriétés élastiques calculées pour la phase $Pnma$ des composés BaN et BaC montrent également qu'ils sont élastiquement stables.

En considérant la dynamique des phonons des composés nitrures et carbures dans les phases NaCl, ZB et WZ, nous avons observé que les composés SrN, BaN, CaC, SrC et BaC dans les phases NaCl et ZB sont dynamiquement stables en raison de l'absence de modes imaginaires dans la dispersion de phonons. Cependant, le composé CaN est dynamiquement instable dans toutes les phases considérées. Nous avons également observé que les composés BaN et BaC dans la phase $Pnma$ sont dynamiquement stables. La phase $Pnma$ pour les composés BaN et BaC, qui est une nouvelle phase, s'est avérée dynamiquement et élastiquement stables.

D'après les calculs de structure de bande électronique et de densité d'états, les composés de nitrures et de carbures présentaient un comportement demi-métallique dans les phases NaCl et ZB. Les composés BaN et BaC présentent également un comportement demi-métallique dans la phase $Pnma$. Le caractère demi-métallique (DM) et magnétique des composés nitrures et carbures est attribué à la présence d'orbitales $2p$ polarisées en spin des atomes d'azote et de carbone, respectivement. Nous avons constaté que les composés nitrures et carbures sont des ferromagnétiques demi-métalliques avec un moment magnétique de $1 \mu_B$ et $2 \mu_B$ par unité de formule, respectivement.

Mots-clés: Théorie fonctionnelle de la densité; Stabilité de phase; Phonon; Thermodynamique; Demi-métal

Abstract:

The structural, vibrational, elastic, mechanical, thermodynamic, magnetic, and electronic properties of MX (M=Ca, Sr, B, and X=C, N) compounds in different phases were studied using first principles calculations based on spin polarized density functional theory within the generalized gradient approximation (GGA-PBEsol) and the modified Becke-Johnson approach (mBJ-GGA-PBEsol) for the exchange-correlation energy and potential.

The following phases: rock-salt (NaCl), CsCl, zinc blende (ZB), NiAs- and WZ-type hexagonal, tetragonal ($P4/nmm$), and orthorhombic ($Pnma$) phases of MN and MC (M=Ca, Sr, Ba) compounds were considered. From the various phases, we obtained that the structural stable phase for CaN and SrN compounds is the NaCl phase whereas for the CaC and SrC compounds is the CsCl phase. We obtained also that $Pnma$ phase has the lowest energy configuration as a function of the volume for both the BaN and BaC compounds.

The ferromagnetic ground state configuration was found to be energetically more favored compared to the non-magnetic configuration in all compounds, except for the CsCl and tetragonal phases in the carbides compounds. The calculated elastic properties for the NaCl, ZB and WB phases of all considered compounds showed that they are elastically stable. The calculated elastic properties for the $Pnma$ phase of BaN and BaC compounds show also that they are elastically stable.

Considering the phonon dynamics of nitrides and carbides compounds in the NaCl, ZB and WZ phases, we observed that SrN, BaN, CaC, SrC, and BaC compounds in the NaCl and ZB phases are dynamically stable due to the absence of imaginary modes in phonons dispersion. However, CaN compound is dynamically unstable in all considered phases. We observed also that the BaN and BaC compounds in the $Pnma$ phase are dynamically stable. The $Pnma$ phase for the BaN and BaC compounds, which is a new phase was found to be dynamically and elastically stable.

From electronic band structure and density of states calculations the nitrides and carbides compounds showed half-metallic behavior in the NaCl and ZB phases. The BaN and BaC compounds exhibit also half-metallic behaviour in the $Pnma$ phase. The half-metallic (HM) and magnetic character found in nitrides and carbides compounds is attributed to the presence of spin polarized $2p$ orbitals of the nitrogen and carbon atoms, respectively. We found that nitrides and carbides compounds are half-metallic ferromagnets with magnetic moment of $1 \mu_B$ and $2 \mu_B$ per formula unit, respectively.

Key-words: Density functional theory; Phase stability; Phonon; Thermodynamics; Half-metal

ملخص:

تمت دراسة الخواص التركيبية، الاهتزازية، المرنة، الميكانيكية، الترموديناميكية، المغناطيسية والإلكترونية للمركبات MX (M=Ca, Sr, B, and X=C, N) في أطوار مختلفة باستخدام حسابات المبادئ الأولية القائمة على نظرية الكثافة الوظيفية ذات السبين المستقطب ضمن تقريب تدرج معمم (GGA-PBEsol) وتقريب Becke-Johnson المعدل (mBJ-GGA-PBEsol) للطاقة وحُومون التبادل والإرتباط.

الأطوار التالية: الملح الصخري (NaCl)، المكعب البسيط CsCl، كبريت الزنك (ZB)، السداسي نوع-NiAs و WZ، رباعي الزوايا (P4/nmm)، وأطوار معين متعامد الزوايا (Pnma) للمركبات MN و MC (M=Ca, Sr, Ba) أخذت بعين الإعتبار. من خلال مختلف الأطوار، وجدنا أن الطور الأكثر استقراراً للمركبين CaN و SrN هو الطور NaCl، في حين عند المركبين CaC و SrC يكون الطور CsCl. وجدنا كذلك الطور Pnma يحتوي على أقل طاقة تكوين بالنسبة للحجم لآلا المركبين BaN و BaC.

تكوين الحالة الأساسية الفيرومغناطيسية تبدو أفضل من الناحية الطاقوية من التكوين الغير مغناطيسي لجميع المركبات باستثناء طوري CsCl و رباعي الزوايا للكربيداء. أظهرت الخصائص المرنة المحسوبة للأطوار NaCl و ZB و WZ في جميع المركبات المعتبرة أنها من الناحية المرنة مستقرة. كما تظهر الخصائص المرنة المحسوبة للطور Pnma لمركبي BaN و BaC أنها أيضاً الناحية المرنة مستقرة.

أخذاً بالإعتبار حركة الفونونات لمركبات النتريد والكربيد في أطوار NaCl، ZB و WZ، لاحظنا أن المركبات SrN و BaN و CaC و SrC و BaC في طوري NaCl و ZB مستقرة ديناميكياً نظراً لعدم وجود نمط تخليفي في تشتت الفونونات. غير أن المركب CaN غير مستقر ديناميكياً في جميع الأطوار المعتبرة. لاحظنا أيضاً أن المركبان BaN و BaC في الطور Pnma مستقرين ديناميكياً. الطور Pnma للمركبين BaN و BaC، هو طور جديد، يبدو مستقراً ديناميكياً ومرئياً.

من حسابات بنية الشريط الإلكتروني وكثافة الحالات، أظهرت مركبات النتريد والكربيد سلوك نصف معدني في مرحلتين NaCl و ZB. أيضاً يُظهر المركبين BaN و BaC سلوكاً نصف معدني في طور Pnma. يُعزى السلوك النصف معدني (HM) والمغناطيسي لمركبات النتريد والكربيد إلى وجود مدارات 2p مستقطبة عند السبين لذرتي الأزوت والكربون على التوالي. استنتجنا أن مركبات النتريد والكربيد فيرومغناطيسية نصف معدنية ذات عزو مغناطيسي يتراوح من $1\mu_B$ إلى $2\mu_B$ لكل وحدة تركيب، على التوالي.

الظواهر المتأخرة: نظرية الكثافة الوظيفية؛ استقرار الطور؛ الفونون؛ الديناميكا الحرارية؛ نصف المعدن.

Sommaire

Liste des figures	ix
Liste des tableaux	xiii
Introduction générale	1
Chapitre I : Théorie et méthodes de calculs	6
I. Introduction	7
II. Le problème à N corps	7
II.1. L'approximation de Born-Oppenheimer	8
II.2. L'approximation du champ auto-cohérent	9
II.2.1. L'approximation de Hartree	9
II.2.2. L'approximation de Hartree-Fock	11
III. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	12
III.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	13
III.2. Le principe de Kohn et Sham	15
III.3. Le terme d'échange-corrélation	21
III.4. L'approximation de la densité locale (LDA)	22
III.5. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	23
III.6. Les approximations LSDA et GGA avec polarisation de spin	24
IV. L'implémentation pratique de la DFT	24
IV.1. Les principaux choix d'implémentation	25
IV.2. La résolution des équations de Kohn-Sham	26
Chapitre II : La méthode FP-LAPW	28
I. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	29
II. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	29
III. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	32
III.1. Le rôle des énergies de linéarisation (E_l)	34

III.2. La construction des fonctions radiales _____	34
III.3. La détermination des potentiels _____	35
III.3.1. La résolution de l'équation de Poisson _____	35
III.4. Le potentiel d'échange et de corrélation _____	38
III.5. L'amélioration de la méthode FP-LAPW _____	39
III.5.1. Les fenêtres d'énergie multiples _____	40
III.5.2. Le développement en orbitales locales _____	41
IV. La méthode LAPW+LO _____	41
V. La méthode APW+ <i>lo</i> _____	42
V.1. La méthode APW+ <i>lo</i> (+LO) _____	43
VI. Le code WIEN2K _____	43
Chapitre III : Résultats et Interprétations _____	47
I. Introduction _____	48
II. Détails de calcul _____	49
III. Les propriétés structurales _____	52
III.1 Les propriétés structurales des composés CaN et CaC _____	53
III.2 Les propriétés structurales des composés SrN et SrC _____	57
III.2 Les propriétés structurales des composés BaN et BaC _____	61
IV. Les propriétés mécaniques _____	67
IV.1 Les propriétés mécaniques des composés CaN et CaC _____	67
IV.2 Les propriétés mécaniques des composés SrN et SrC _____	69
IV.3 Les propriétés mécaniques des composés BaN et BaC _____	70
V. Les propriétés dynamiques _____	71
V.1 Les propriétés dynamiques des composés CaN et CaC _____	71
V.2 Les propriétés dynamiques des composés SrN et SrC _____	76
V.3 Les propriétés dynamiques des composés BaN et BaC _____	81
VI. Les propriétés magnétiques _____	86

VI.1 Les propriétés magnétiques des composés CaN et CaC _____	87
VI.2 Les propriétés magnétiques des composés SrN et SrC _____	88
VI.3 Les propriétés magnétiques des composés BaN et BaC _____	89
VII. La structure de bande électronique _____	91
VII.1 La structure de bande électronique des composés CaN et CaC _____	93
VII.2 La structure de bande électronique des composés SrN et SrC _____	98
VII.3 La structure de bande électronique des composés BaN et BaC _____	102
VIII. La densité d'états électronique _____	106
VIII.1 La densité d'états électronique des composés CaN et CaC _____	106
VIII.2 La densité d'états électronique des composés SrN et SrC _____	107
VIII.3 La densité d'états électronique des composés BaN et BaC _____	109
IX. La densité de charge électronique _____	111
IX.1 La densité de charge électronique des composés CaN et CaC _____	111
IX.2 La densité de charge électronique des composés SrN et SrC _____	113
IX.3 La densité de charge électronique des composés BaN et BaC _____	114
Conclusion générale _____	116
Les références bibliographiques _____	120

Liste des figures

Fig. I.1 : Schéma de résolution auto-cohérente du système des équations de Kohn-Sham [60].	20
Fig. II.1: Schéma de la répartition de la maille élémentaire selon la méthode APW en sphères atomiques (sphère Muffin-Tin) et en région interstitielle.	32
Fig. II.2 : Solution de l'équation de poisson en utilisant l'approche de la pseudo-charge.	36
Fig. II.3 : Organigramme de calcul du potentiel d'échange et de corrélation.	39
Fig. II.4: Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.	40
Fig. II.5 : Structure du programme WIEN2K [116].	46
Fig. III.1: Les différentes phases cristallines utilisées dans notre calcul: CsCl, NaCl, ZB, NiAs, WZ, tétragonale ($P4/nmm$) et orthorhombique ($Pnma$).	51
Fig. III.2: Calcul non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume des deux composés (a) CaN et (b) CaC dans les phases NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WZ (B4), NiAs ($B8_1$), tétragonale ($P4/nmm$) et orthorhombique ($Pnma$) en utilisant GGA-PBEsol.	53
Fig. III.3: Calcul non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume des deux composés (a) SrN et (b) SrC dans les phases NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WZ (B4), NiAs ($B8_1$), tétragonale ($P4/nmm$) et orthorhombique ($Pnma$) en utilisant GGA-PBEsol.	58
Fig. III.4: Calcul non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume des deux composés (a) BaN et (b) BaC dans les phases NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WZ (B4), NiAs ($B8_1$), tétragonale ($P4/nmm$) et orthorhombique ($Pnma$) en utilisant GGA-PBEsol.	62
Fig. III.5: Variation de l'enthalpie en fonction de la pression des deux composés (a) BaN et (b) BaC dans les phases NaCl (B1), CsCl (B2), tétragonale ($P4/nmm$) et orthorhombique $Pnma$ en utilisant GGA-PBEsol.	66
Fig. III.6: Les spectres des phonons, la densité d'états de phonons totale et la densité d'états de phonons projetée pour chaque atome du composé CaN dans les phases (a) NaCl, (b) ZB et (c) WZ calculés en utilisant GGA-PBEsol.	73
Fig. III.7: Les spectres des phonons, la densité d'états de phonons totale et la densité d'états de phonons projetée pour chaque atome du composé CaC dans les phases (a) NaCl, (b) ZB et (c) WZ calculés en utilisant GGA-PBEsol.	74

Fig. III.8: Les dépendances thermiques de l'énergie libre d'Helmholtz F , de l'énergie interne U , de l'entropie S et de la capacité calorifique à volume constant C_v du composé CaC dans les deux phases $NaCl$ et ZB .	75
Fig. III.9: Les spectres de phonons, la densité d'états de phonons totale et la densité d'états de phonons projetée pour chaque atome du composé SrN dans les phases (a) $NaCl$, (b) ZB et (c) WZ calculés en utilisant $GGA-PBEsol$.	78
Fig. III.10: Les spectres de phonons, la densité d'états de phonons totale et la densité d'états de phonons projetée pour chaque atome du composé SrC dans les phases (a) $NaCl$, (b) ZB et (c) WZ calculés en utilisant $GGA-PBEsol$.	79
Fig. III.11: Les dépendances thermiques de l'énergie libre d'Helmholtz F , de l'énergie interne U , de l'entropie S et de la capacité calorifique à volume constant C_v des deux composés SrN et SrC dans les deux phases $NaCl$ et ZB .	80
Fig. III.12: Les spectres de phonons, la densité d'états de phonons totale et la densité d'états de phonons projetée pour chaque atome du composé BaN dans les phases (a) $Pnma$, (b) $NaCl$, (c) ZB , (d) WZ et calculés en utilisant $GGA-PBEsol$.	83
Fig. III.13: Les spectres de phonons, la densité d'états de phonons totale et la densité d'états de phonons projetée pour chaque atome du composé BaC dans les phases (a) $Pnma$, (b) $NaCl$, (c) ZB , (d) WZ calculés en utilisant $GGA-PBEsol$.	84
Fig. III.14: Les dépendances thermiques de l'énergie libre d'Helmholtz F , de l'énergie interne U , de l'entropie S et de la capacité calorifique à volume constant C_v des deux composés BaN et BaC dans les deux phases $NaCl$ et ZB et $Pnma$.	85
Fig. III.15: Schéma de la densité d'états totale (DOS) d'un système magnétique p dans les états non-magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et demi-métallique (DM). La ligne verticale (ligne à tiret) montre le niveau de l'énergie de Fermi.	86
Fig. III.16: Les deux zones de Brillouin (BZ) utilisées dans notre calcul de structures de bandes des composés CaX , SrX et BaX ($X=N, C$) dans les phases $NaCl$ et ZB (à gauche) et la phase $Pnma$ (à droite).	92
Fig. III.17: La structure de bande du composé CaN dans les deux phases (a) $NaCl$ et (b) ZB calculées par $GGA-PBEsol$ (ligne à tiret) et $mBJ-GGA-PBEsol$ (ligne continue) pour les spins majoritaires et spins minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	95
Fig. III.18: La structure de bande du composé CaC dans les deux phases (a) $NaCl$ et (b) ZB calculées par $GGA-PBEsol$ (ligne à tiret) et $mBJ-GGA-PBEsol$ (ligne continue) pour les spins majoritaires et spins minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	96

Fig. III.19: La variation du gap demi métallique (DM) en fonction du volume en utilisant mBJ-GGA-PBEsol pour les états de spin majoritaire des deux composés (a) CaN et (b) CaC dans les deux phases NaCl et ZB.	97
Fig. III.20: La structure de bande du composé SrN dans les deux phases (a) NaCl et (b) ZB calculées par GGA-PBEsol (ligne à tiret) et mBJ-GGA-PBEsol (ligne continue) pour les spins majoritaires et spins minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	99
Fig. III.21: La structure de bande du composé SrC dans les deux phases (a) NaCl et (b) ZB calculées par GGA-PBEsol (ligne à tiret) et mBJ-GGA-PBEsol (ligne continue) pour les spins majoritaires et spins minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	100
Fig. III.22: La variation du gap demi métallique (DM) en fonction du volume en utilisant mBJ-GGA-PBEsol pour les états de spin majoritaire des deux composés (a) SrN et (b) SrC dans les deux phases NaCl et ZB.	101
Fig. III.23: La structure de bande du composé BaN dans les trois phases (a) Pnma, (b) NaCl et (c) ZB calculées par GGA-PBEsol (ligne à tiret) et mBJ-GGA-PBEsol (ligne continue) pour les spins majoritaires et spins minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	103
Fig. III.24: La structure de bande du composé BaC dans les trois phases (a) Pnma, (b) NaCl et (c) ZB calculées par GGA-PBEsol (ligne à tiret) et mBJ-GGA-PBEsol (ligne continue) pour les spins majoritaires et spins minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	104
Fig. III.25: La variation du gap demi métallique (DM) en fonction du volume en utilisant mBJ-GGA-PBEsol pour les états de spin majoritaire des deux composés (a) BaN et (b) BaC dans les deux phases NaCl et ZB.	105
Fig. III.26: La densité d'états totale et partielle du CaN dans les deux phases (a) NaCl et (b) ZB en utilisant GGA-PBEsol et mBJ GGA-PBEsol. La ligne verticale (ligne à tiret) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-majoritaires et spin-minoritaires, respectivement.	106
Fig. III.27: La densité d'états totale et partielle du CaC dans les deux phases (a) NaCl et (b) ZB en utilisant GGA-PBEsol et mBJ GGA-PBEsol. La ligne verticale (ligne à tiret) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-majoritaires et spin-minoritaires, respectivement.	107
Fig. III.28: La densité d'états totale et partielle du SrN dans les deux phases (a) NaCl et (b) ZB en utilisant GGA-PBEsol et mBJ GGA-PBEsol. La ligne verticale (ligne à tiret) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-majoritaires et spin-minoritaires, respectivement.	108

Fig. III.29: La densité d'états totale et partielle du SrC dans les deux phases (a) NaCl et (b) ZB en utilisant GGA-PBEsol et mBJ GGA-PBEsol. La ligne verticale (ligne à tiret) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-majoritaires et spin-minoritaires, respectivement. 109

Fig. III.30: La densité d'états totale et partielle du BaN dans les trois phases (a) Pnma, (b) NaCl et (c) ZB en utilisant GGA-PBEsol et mBJ GGA-PBEsol. La ligne verticale (ligne à tiret) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-majoritaires et spin-minoritaires, respectivement..... 110

Fig. III.31: La densité d'états totale et partielle du BaC dans les trois phases (a) Pnma, (b) NaCl et (c) ZB en utilisant GGA-PBEsol et mBJ GGA-PBEsol. La ligne verticale (ligne à tiret) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-majoritaires et spin-minoritaires, respectivement..... 111

Fig. III.32: Présentation en profil spin \downarrow (ligne à tiret) et spin \uparrow (ligne continue) de la densité de charge totale dans la direction de la liaison des deux composés (a) CaN et (b) CaC dans les deux phases NaCl et ZB en utilisant GGA-PBEsol. 112

Fig. III.33: Présentation en profil spin \downarrow (ligne à tiret) et spin \uparrow (ligne continue) de la densité de charge totale dans la direction de la liaison des deux composés (a) SrN et (b) SrC dans les deux phases NaCl et ZB en utilisant GGA-PBEsol..... 114

Fig. III.34: Présentation en profil spin \downarrow (ligne à tiret) et spin \uparrow (ligne continue) de la densité de charge totale dans la direction de la liaison des deux composés (a) BaN et (b) BaC dans les deux phases NaCl et ZB en utilisant GGA-PBEsol..... 115

Liste des tableaux

Tableau III.1: Les configurations électroniques et les paramètres physiques des éléments considérés dans les matériaux étudiés.	48
Tableau III.2: Le groupe d'espace et les coordonnées Wyckoff des différentes structures cristallines utilisées dans notre calcul : CsCl, NaCl, ZB, NiAs, WZ, tétragonale (P4/nmm) et orthorhombique (Pnma).	50
Tableau III.3: Les valeurs des calculs non spin-polarisé et spin-polarisé en utilisant GGA-PBEsol des paramètres de réseau d'équilibre (a (en Å), b/a , c/a), des positions Wyckoff d'équilibre optimisées (x , z), du module de compressibilité B (en GPa) et sa dérivée (B'), de l'énergie de cohésion E_{coh} (en eV/atome) et de l'énergie de formation E_f (en eV/atome) du CaN dans les différentes phases NaCl, CsCl, ZB, WZ, NiAs, tétragonale (P4/nmm) et orthorhombique Pnma, comparées à d'autres résultats théoriques.	55
Tableau III.4: Les valeurs des calculs non spin-polarisé et spin-polarisé en utilisant GGA-PBEsol des paramètres de réseau d'équilibre (a (en Å), b/a , c/a), des positions Wyckoff d'équilibre optimisées (x , z), du module de compressibilité B (en GPa) et sa dérivée (B'), de l'énergie de cohésion E_{coh} (en eV/atome) et de l'énergie de formation E_f (en eV/atome) du CaC dans les différentes phases NaCl, CsCl, ZB, WZ, NiAs, tétragonale (P4/nmm) et orthorhombique Pnma, comparées à d'autres résultats théoriques.	56
Tableau III.5: Les valeurs des calculs non spin-polarisé et spin-polarisé en utilisant GGA-PBEsol des paramètres de réseau d'équilibre (a (en Å), b/a , c/a), des positions Wyckoff d'équilibre optimisées (x , z), du module de compressibilité B (en GPa) et sa dérivée (B'), de l'énergie de cohésion E_{coh} (en eV/atome) et de l'énergie de formation E_f (en eV/atome) du SrN dans les différentes phases NaCl, CsCl, ZB, WZ, NiAs, tétragonale (P4/nmm) et orthorhombique Pnma, comparées à d'autres résultats théoriques.	59
Tableau III.6: Les valeurs des calculs non spin-polarisé et spin-polarisé en utilisant GGA-PBEsol des paramètres de réseau d'équilibre (a (en Å), b/a , c/a), des positions Wyckoff d'équilibre optimisées (x , z), du module de compressibilité B (en GPa) et sa dérivée (B'), de l'énergie de cohésion E_{coh} (en eV/atome) et de l'énergie de formation E_f (en eV/atome) du SrC dans les différentes phases NaCl, CsCl, ZB, WZ, NiAs, tétragonale (P4/nmm) et orthorhombique Pnma, comparées à d'autres résultats théoriques.	60

Tableau III.7: Les valeurs des calculs non spin-polarisé et spin-polarisé en utilisant GGA-PBEsol des paramètres de réseau d'équilibre (a (en Å), b/a , c/a), des positions Wyckoff d'équilibre optimisées (x , z), du module de compressibilité B (en GPa) et sa dérivée (B'), de l'énergie de cohésion E_{coh} (en eV/atome) et de l'énergie de formation E_f (en eV/atome) du BaN dans les différentes phases NaCl, CsCl, ZB, WZ, NiAs, tétragonale ($P4/nmm$) et orthorhombique $Pnma$, comparées à d'autres résultats théoriques. 63

Tableau III.8: Les valeurs des calculs non spin-polarisé et spin-polarisé en utilisant GGA-PBEsol des paramètres de réseau d'équilibre (a (en Å), b/a , c/a), des positions Wyckoff d'équilibre optimisées (x , z), du module de compressibilité B (en GPa) et sa dérivée (B'), de l'énergie de cohésion E_{coh} (en eV/atome) et de l'énergie de formation E_f (en eV/atome) du BaC dans les différentes phases NaCl, CsCl, ZB, WZ, NiAs, tétragonale ($P4/nmm$) et orthorhombique $Pnma$, comparées à d'autres résultats théoriques. 64

Tableau III.9: Les valeurs calculées des constantes élastiques C_{ij} (en GPa), module de compressibilité (B en GPa), module de cisaillement (G en GPa), module d'Young (E en GPa), coefficient de Poisson ν et le rapport G/B des deux composés CaN et CaC dans les phases NaCl, ZB et WZ en utilisant GGA-PBEsol. 68

Tableau III.10: Les valeurs calculées des constantes élastiques C_{ij} (en GPa), module de compressibilité (B en GPa), module de cisaillement (G en GPa), module d'Young (E en GPa), coefficient de Poisson ν et le rapport G/B des deux composés SrN et SrC dans les phases NaCl, ZB et WZ en utilisant GGA-PBEsol. 70

Tableau III.11: Les valeurs calculées des constantes élastiques C_{ij} (en GPa), module de compressibilité (B en GPa), module de cisaillement (G en GPa), module d'Young (E en GPa), coefficient de Poisson ν et le rapport G/B des deux composés BaN et BaC dans les phases $Pnma$, NaCl et ZB en utilisant GGA-PBEsol. 71

Tableau III.12: Les valeurs calculées de la capacité calorifique à volume constant C_v (en J/mole.K), de l'entropie S (en J/mole.K) et de l'énergie libre d'Helmholtz F (en KJ/mole) à 0 K, 300 K et à la température de Debye θ_D du composé CaC dans les phases NaCl et ZB. 72

Tableau III.13: Les valeurs calculées de la capacité calorifique à volume constant C_v (en J/mole.K), de l'entropie S (en J/mole.K) et de l'énergie libre d'Helmholtz F (en KJ/mole) à 0 K, 300 K et à la température de Debye θ_D des deux composés SrN et SrC dans les phases NaCl et ZB. 77

Tableau III.14: Les valeurs calculées de la capacité calorifique à volume constant C_v (en J/mole.K), de l'entropie S (en J/mole.K) et de l'énergie libre d'Helmholtz F (en KJ/mole) à 0 K,

300 K et à la température de Debye θ_D des deux composés BaN et BaC dans les phases Pnma, NaCl et ZB.....	82
Tableau III.15: Les valeurs calculées du moment magnétique total μ_{tot} (en μ_B /molécule) et par atomes μ_N (en μ_B) de l'atome N et μ_C (en μ_B) de l'atome C et de la différence d'énergie entre les états FM et NM, ΔE^{FM-NM} (en meV/molécule) des deux composés CaN et CaC dans les différentes phases NaCl, ZB et WZ en utilisant GGA-PBEsol.....	87
Tableau III.16: Les valeurs calculées du moment magnétique total μ_{tot} (en μ_B /molécule) et par atomes μ_N (en μ_B) de l'atome N et μ_C (en μ_B) de l'atome C et de la différence d'énergie entre les états FM et NM, ΔE^{FM-NM} (en meV/molécule) des deux composés SrN et SrC, dans les différentes phases NaCl, CsCl, ZB, WZ, NiAs, tétragonale (P4/nmm) et Pnma, en utilisant GGA-PBEsol. .	89
Tableau III.17: Les valeurs calculées du moment magnétique total μ_{tot} (en μ_B /molécule) et par atomes μ_N (en μ_B) de l'atome N et μ_C (en μ_B) de l'atome C et de la différence d'énergie entre les états FM et NM, ΔE^{FM-NM} (en meV/molécule) des deux composés BaN et BaC dans les différentes phases NaCl, CsCl, ZB, WZ, NiAs, tétragonale (P4/nmm) et Pnma en utilisant GGA-PBEsol.....	90
Tableau III.18: Les valeurs calculées de l'énergie gap E_g (en eV) et l'énergie du gap demi-métallique E_g^{DM} ou spin flip gap (en eV), obtenues à partir de la structure de bande à spins majoritaires des deux composés CaN et CaC dans les phases NaCl et ZB en utilisant les deux approximations GGA-PBEsol et mBJ GGA-PBEsol.....	93
Tableau III.19: Les valeurs calculées de l'énergie gap E_g (en eV) et l'énergie du gap demi-métallique E_g^{DM} ou spin flip gap (en eV) obtenues à partir de la structure de bande à spins majoritaires des deux composés SrN et SrC dans les phases NaCl et ZB en utilisant les deux approximations GGA-PBEsol et mBJ GGA-PBEsol.....	98
Tableau III.20: Les valeurs calculées de l'énergie gap E_g (en eV) et l'énergie du gap demi-métallique E_g^{DM} ou spin flip gap (en eV), obtenues à partir de la structure de bande à spins majoritaires des deux composés BaN et BaC dans les phases NaCl et ZB en utilisant les deux approximations GGA-PBEsol et mBJ GGA-PBEsol, comparées à d'autres données théoriques.	102

Introduction générale

Il y a trois décennies, l'étude théorique de plusieurs alliages Heusler a permis la découverte surprenante du magnétisme demi-métallique (DM) [1, 2] dont une nouvelle classe de composés magnétiques. qui a suscité un intérêt particulier pour leurs applications technologiques dans les dispositifs spintroniques [3]. Le concept de la demi-métallicité date depuis 1983 et a été découvert par De Groot et ses collaborateurs [1].

Les ferromagnétiques demi-métalliques (DM) n'ont qu'un seul canal de spin électronique au niveau de l'énergie de Fermi, ce qui conduit à une polarisation de 100% des porteurs de spin [3]. Pour cette raison, une attention significative a été accordée à la compréhension du mécanisme derrière le magnétisme DM et de leur implication dans diverses propriétés physiques [4-9]. Des calculs *ab-initio* sur le composé NiMnSb de la famille des demi-Heusler montrent que les premières propriétés du demi-métal peuvent être prédites par le calcul de la structure de la bande [10].

Il est fortement souhaitable d'explorer de nouveaux matériaux ferromagnétiques (FM) avec des structures simples qui sont compatibles avec les semiconducteurs III-V et II-VI tels que GaAs et les composés similaires [11]. Kusakabe *et coll.* [12] ont prédit que les pnictides à base de Ca dans la structure zinc-blende (CaP, CaAs et CaSb) appartiennent à la classe de ferromagnétiques DM et ont attribué ce ferromagnétisme à une importante contribution des orbitales *p* des cations. Akinaga *et coll.* [13], en utilisant les calculs de premiers-principes, ont prédit que le composé CrAs est un Ferro-aimant DM dans la structure zinc-blende (ZB) et ils ont ensuite élaboré le composé CrAs en film mince sur un substrat de GaAs.

Récemment, à l'aide des calculs des premiers-principes, la stabilité structurale, les propriétés mécaniques, électroniques et magnétiques du composé MgN dans différentes phases ont été reportées par Benaissa *et coll.* [14]. En considérant la dynamique des phonons de ce composé, ils ont montré que le composé MgN est dynamiquement stable et ferromagnétique DM dans les phases NaCl et ZB.

Au cours des dernières années, un certain nombre d'études ont été réalisées sur plusieurs composés binaires de nitrures et carbures de métaux alcalino-terreux [15-35]. Le diagramme de phase des carbures a fait l'objet d'une étude approfondie vu leurs propriétés physiques et chimiques remarquables [36]. Li *et coll.* [37], en utilisant la méthode de prédiction de structure de composition variable implémentée dans le code USPEX, prédit le diagramme de phase de plusieurs nouveaux matériaux à stœchiométries stables avec divers arrangements en carbone par exemple : le carbure de calcium CaC sous pression est stable au-dessus de 26 GPa.

Les carbures de métaux alcalino-terreux sont intéressants du point de vue fondamental en raison de leurs propriétés inhabituelles et variées. Contrairement aux nitrures de métaux alcalino-terreux, ils ont reçu peu d'attention. Toutefois, ces matériaux ferromagnétiques de type d^0 tels que CaN [16, 19-29], SrN [19, 21, 23-25, 27, 28] [29, 35], BaN [19, 23-25, 28, 29], CaC [15, 17, 18, 23, 26, 30-32], SrC [17, 18, 23, 24, 31-34, 38] et BaC [17, 18, 23, 31-34] sont des candidats prometteurs comme matériaux spintroniques.

La stabilité magnétique et le ferromagnétisme demi-métallique dans les carbures métalliques alcalino-terreux ont été étudiés à l'aide de méthodes de premiers-principes par Nourbakhsh *et coll.* [30], Dong et Zhao [31], Dong *et coll.* [32], Moradi *et coll.* [15], Gao *et coll.* [17], Zhang et Yan [18] dans les phases NaCl, ZB et WZ. Le ferromagnétisme DM dans les carbures de métaux alcalino-terreux (CaC, SrC et BaC) sous pression a été étudié par Dong et Zhao [31] dans la phase NaCl en utilisant une méthode *ab-initio*.

Les ferromagnétiques demi-métalliques (DM) comme les pnictides [12], les carbures [39] [40] et les nitrures [39-41] d'alcalino-terreux qui ne contiennent ni métaux de transition ni des ions de terre rares, présentent un mécanisme différent pour leur magnétisme. Le magnétisme dans ces composés est lié aux orbitales atomiques s et p et non aux orbitales atomiques d ou f . Le mécanisme de couplage ferromagnétique est différent de l'échange double et $p-d$ qui sont importants dans les composés magnétiques $3d$ [42-44].

Cependant une compréhension claire du mécanisme et de l'universalité derrière le ferromagnétisme d^0 n'est toujours pas disponible.

En utilisant la théorie de la densité fonctionnelle, plusieurs études ont été réalisées sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des nitrures de métaux alcalino-terreux par Palanichamy *et coll.* [19], Geshi [20], Geshi *et coll.* [21], Volnianska et Boguslawski [22], Yogeswari et Kalpana [23], Gao *et coll.* [24], Nourbakhsh *et coll.* [26], Özdoğan et Galanakis [27], Sharifzadeh *et coll.* [28], Sieberer *et coll.* [29], Gao *et coll.* [16]. Avec l'aide de calculs *ab-initio*, Sieberer *et coll.* [29] et Volnianska *et coll.* [25] ont étudié le ferromagnétisme DM dans de nombreux composés de type $\text{II}^{\text{A}}-\text{V}$ ZB. Li *et coll.* [45] ont étudié les propriétés électroniques et magnétiques d'une série de composés du groupe $\text{II}^{\text{A}}-\text{V}$ dans la phase ZB et ont révélé que les interactions de couplage spin-orbite jouaient un rôle critique dans la structure de la bande. Droghetti *et coll.* [46] ont montré que le composé MgN dans la structure de NaCl, qui est un matériau magnétique de type d^0 , avait un potentiel pour les futures applications spintroniques. Laref *et coll.* [47] ont évalué les interactions d'échange et les dispersions des ondes de spin dans la série de matériaux ferromagnétiques de type $\text{II}^{\text{A}}-\text{V}$ dans la structure zinc-blende.

Les ferromagnétiques DM de type électron-*sp* des composés SrC et BaC dans les phases NaCl, CsCl, ZB et NiAs sont étudiés par Gao *et coll.* [33]. Dong *et coll.* [31] ont fait état de la stabilité magnétique du composé CaC DM dans la phase zinc-blende et de composés similaires en utilisant des calculs de premiers-principes et des calculs de Monté-Carlo. Récemment, en utilisant les calculs de premiers-principes, Dong et Zhao [34] ont rapporté l'effet du dopage des électrons et des trous sur les propriétés magnétiques des composés SrC et BaC dans la phase ZB. Le ferromagnétisme DM dans les composés SrC, BaC et MgC a été rapporté par Zhang et Yan [18] dans la phase wurtzite. Récemment, Mazouz *et coll.* ont présenté des calculs de premiers-principes de l'état fondamental, de la structure électronique et des propriétés dynamiques, magnétiques et thermodynamiques des composés SrN [35] et SrC [38] dans la phase NaCl en utilisant la méthode du pseudo-potentiel *ab-initio*.

Comme mentionné ci-dessus, plusieurs études ont été réalisées sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des nitrures et carbures d'alcalino-terreux de type II^A-V et II^A-IV, respectivement. Cependant, on sait peu de chose sur les propriétés vibrationnelles, mécaniques et thermodynamiques de ces composés. La recherche des nouveaux matériaux pour cette nouvelle technologie (la spintronique) nécessite une connaissance profonde de leurs propriétés. Dans cette optique, notre travail consiste en une contribution au domaine de la spintronique par la prédiction de nouveaux matériaux adéquats pour ces applications.

Dans ce travail, nous nous sommes concentrés sur les carbures et nitrures d'alcalino-terreux comme des systèmes magnétiques potentiels de type *p*.

À l'aide des calculs de premiers-principes, nous avons présenté une étude complète des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés CaX, SrX et BaX ($X = N, C$) dans différentes phases : les trois phases cubiques (rock-salt (NaCl), CsCl et zinc-blende (ZB)), les deux phases hexagonales (NiAs et wurtzite (WZ)), la phase tétragonale ($P4/nmm$) (qui est une phase B2 désordonnée trouvée dans le composé de BaO sous pression [48] et la phase orthorhombique ($Pnma$) (qui est la phase stable prédite récemment pour le composé de BaCl [49]). La stabilité mécanique et les propriétés thermiques ont été aussi évaluées afin de fournir une compréhension globale de la nature et du comportement de ces composés dans ces différentes phases.

Le manuscrit est scindé en parties distinctes. Dans le chapitre I, nous présentons le cadre théorique des calculs *ab-initio* dans lequel sera effectué ce travail. Nous rappelons le

développement des méthodes de calculs de structure électronique et nous exposons les fondements de la DFT. Ensuite, à travers le chapitre II, nous rappelons les principes de base de la méthode utilisée qui est : la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-APW+*lo*). Le troisième chapitre réservé pour la présentation des résultats, sera consacré dans sa première partie à l'étude des propriétés structurales des carbures et nitrures d'alcalino-terreux. Dans sa deuxième partie on développe des études sur les propriétés mécaniques et dynamiques des carbures et nitrures d'alcalino-terreux. La troisième partie est consacrée à l'étude des propriétés magnétiques et électroniques en commençant par le calcul de structure de bandes et de densité d'états, en utilisant les différentes approximations GGA-PBEsol et mBJ-GGA-PBEsol. Quant à la dernière partie du chapitre III, nous présentons les résultats des calculs effectués sur la densité de charge. Nous déterminerons tout d'abord les densités de charge totale en utilisant GGA-PBEsol dans la direction (100) et dans le plan $(1\bar{1}0)$ des carbures et nitrures d'alcalino-terreux. En comparant les profils obtenus pour les deux directions de polarisation de spin, nous essayons d'expliquer l'origine du magnétisme dans ces matériaux. Enfin, la conclusion permettra de mettre en avant les nouveautés présentées par ce travail dans l'étude du magnétisme dans les matériaux non-magnétiques ainsi que les défis à relever à l'avenir.

Chapitre I : Théorie et méthodes de calculs

I. Introduction

La physique des matériaux consiste à la compréhension et l'exploitation des phénomènes régissant les différentes interactions entre les constituants de la matière (atome, électrons et noyaux). Naturellement toutes les propriétés des matériaux peuvent être connues si l'on dispose d'outils efficaces pour l'exploration de la matière sans passer par l'analyse expérimentale.

Les méthodes *ab-initio* se révèlent être des outils de choix, permettant de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative dans le cadre de la physique quantique, qui consiste à résoudre l'équation de Schrödinger.

Résoudre l'équation de Schrödinger à N particules, s'est avéré une tâche ardue pour tous les scientifiques. Néanmoins, plusieurs approximations ont été proposées afin d'approcher au mieux les solutions de l'équation. Partant de l'approximation de Born Oppenheimer, passant par celles de Hartree et Hartree-Fock et enfin la théorie de la Fonctionnelle de la densité, qui est incontestablement l'outil quantique le plus pointu pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques des systèmes à N corps [50, 51].

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité [50-53] permet la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, associée à l'ensemble des particules qui constituent le solide. Elle permet ainsi de déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental. Développée au milieu des années 60, la densité électronique $\rho(r)$ y occupe la place centrale au lieu de la fonction d'onde à N corps $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$, comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Dans ce chapitre, on exposera les fondements de la DFT et nous détaillons ensuite les différentes approximations qui interviennent dans sa mise en œuvre pratique.

II. Le problème à N corps

La caractérisation des propriétés d'un matériau (un solide en ce qui nous concerne) est une conséquence directe des fonctions d'ondes, états quantiques et niveaux d'énergie que peuvent occuper les électrons d'un système. L'étude quantique d'un solide soumis à un potentiel indépendant du temps est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire, associée à l'ensemble des particules (N électrons et M noyaux) qui constituent le solide. Cette équation, découverte en 1926 porte le nom de son père Erwin Schrödinger, est donnée par :

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

où H désigne l'Hamiltonien du système et où ψ et E sont respectivement le vecteur et la valeur propre du système, soit la fonction d'onde d'un état stationnaire et son énergie. L'Hamiltonien du solide dans sa globalité, est donné par :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{Ne} \quad (\text{I.2})$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{\nabla_{R_\alpha}^2}{M_\alpha} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|r_\alpha - r_\beta|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (\text{I.3})$$

T_e : l'énergie cinétique des électrons,

T_N : l'énergie cinétique des noyaux,

V_{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.

∇^2 : L'opérateur Laplacien, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

\hbar : La constante de Planck réduite ($\hbar = h/2\pi$)

La solution de l'équation (I.1) conduit à la résolution d'un problème à N corps. La résolution de cette équation, également appelée équation aux valeurs propres, permet d'obtenir l'énergie d'un système mais aussi beaucoup d'autres propriétés. En théorie, résoudre cette équation permet de tout connaître du système. Citation de Schrödinger: Si nous pouvons résoudre cette équation, nous connaissons tout sur le système (*if we can solve this equation we know everything about the system*). Il n'est cependant pas possible de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps (sauf pour des systèmes mono-électroniques, dits hydrogénoïdes) que de façon approchée. Il est nécessaire d'introduire des approximations principalement à deux niveaux : la fonction d'onde et l'Hamiltonien. Par chance, la masse des noyaux et des électrons va nous permettre de justifier une approximation très utile, l'approximation de Born-Oppenheimer.

II.1. L'approximation de Born-Oppenheimer

La première étape dans la simplification de l'équation (I.3) est l'approximation de Born et Oppenheimer [54] qui consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, compte tenu de la grande différence de masse entre noyaux et électrons (rapport supérieur ou égal à 1836), le temps de réponse des électrons est ainsi "instantané" par rapport à celui des

noyaux, ce qui va nous permettre d'écrire la fonction d'onde totale comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons et ne dépendant que de façon paramétrique des positions ioniques (c'est-à-dire ne dépend que de la position instantanée des noyaux et pas de leur dynamique) :

$$\Psi(r, R) = \Psi_N(R)\Psi_e(r, R) \quad (\text{I.4})$$

où $\Psi_N(R)$ est la fonction d'onde associée aux noyaux et $\Psi_e(r, R)$ est la fonction d'onde associée aux électrons avec les noyaux fixés dans la position R .

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. L'Hamiltonien de l'équation (I.1) dans l'approximation de Born-Oppenheimer [54] peut donc se réduire à un Hamiltonien électronique :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{Ne} \quad (\text{I.5})$$

Si on remplace les équations (I.4) et (I.5) dans l'équation (I.1), on obtient:

$$H\Psi_e(r, R) = E\Psi_e(r, R) \quad (\text{I.6})$$

Bien que l'énergie cinétique et les interactions électrons-noyaux ne couplent pas les coordonnées des différents électrons, le potentiel d'interaction électron-électron rend impossible la résolution de l'équation de Schrödinger pour un nombre d'électrons supérieur à un. Afin de contourner ce problème, Hartree [55] puis Fock [56, 57] ont considéré que chaque électron est soumis à un champ moyen créé par tous les autres électrons. Le problème passe d'un système à plusieurs électrons en interaction au problème d'une particule plongée dans un champ moyen : approximation des électrons indépendants.

II.2. L'approximation du champ auto-cohérent

II.2.1. L'approximation de Hartree

La tentative prise par Hartree[55] exprime la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques (spin- orbitales). Cette approximation est basée sur l'hypothèse

d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. La fonction d'onde électronique s'écrit :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi(r_1)\psi(r_2) \dots \psi(r_N) \quad (\text{I.7})$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 \psi_i(r) + V_{eff}(r) = \varepsilon_i \psi_i \quad (\text{I.8})$$

Dans l'équation (I.8) le premier terme correspond à l'énergie cinétique et $V_{eff}(r)$ est le potentiel que subit l'électron, dit effectif. Le choix de ce potentiel est tel que l'équation (I.8) a une solution. Celle-ci est basée sur le principe variationnel. En outre, ce potentiel doit tenir compte de l'interaction électron-noyau :

$$V_N = \sum -\frac{Ze^2}{|r-R|} \quad (\text{I.9})$$

et de l'action des autres électrons. Ce dernier effet est plus délicat à prendre en compte et dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative $\rho(r')$. En outre, l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(r)$ provenant de l'ensemble des électrons voisins exprimé par :

$$V_H = \int -e \frac{\rho(r') dr'}{|r-r'|} \quad (\text{I.10})$$

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

$$V_{eff}(r) = V_H(r) + V_N(r) \quad (\text{I.11})$$

Les fonctions propres résultant de la solution de l'équation (I.8) permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(r) = \sum_i \psi_i(r) \psi_i^*(r) \quad (\text{I.12})$$

La relation densité-potentiel est obtenue par l'équation de Poisson: $\Delta V_H = -\frac{\rho}{\epsilon_0}$ où $V_H(\mathbf{r})$ est le potentiel de Hartree en r et $\rho(r)$ est la densité électronique. ϵ_0 est la constante diélectrique du vide. Ceci sous-tend bien le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont interdépendantes. Un grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

La fonction d'onde représentée par l'équation (I.7) n'est cependant pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli. Celui-ci a montré que pour les fermions (particules à spin 1/2), un spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin.

II.2.2. L'approximation de Hartree-Fock

La fonction d'onde d'un système multiélectronique doit être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées d'espace et de spin de deux électrons :

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_j, \dots, r_N) = -\psi(x_1, x_2, \dots, x_j, x_i, \dots, r_N) \quad (\text{I.13})$$

Cette propriété découle du principe d'indiscernabilité des électrons. La probabilité de trouver le système électronique dans une configuration donnée reste inchangée si on intervertit les coordonnées spatiales et de spin de deux électrons :

$$|\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_j, \dots, r_N)|^2 = |\psi(x_1, x_2, \dots, x_j, x_i, \dots, r_N)|^2$$

Le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde poly électronique respecte en même temps le principe d'exclusion de Wolfgang Ernest Pauli (prix Nobel de physique en 1945).

Celui-ci interdit à deux électrons d'occuper le même espace quand ils ont le même spin :

$\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_i, \dots, r_N) = -\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_i, \dots, r_N)$. Cette égalité n'est possible que si $\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_i, \dots, r_N) = 0$. L'écriture la plus simple et la plus utilisée de la fonction

d'onde qui tient compte de cette propriété est celle de l'approximation de Hartree-Fock (HF), élaborée dans les années 1930 [56, 57] et a été introduite pour remédier et généraliser le concept de l'approximation de Hartree en montrant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de John Clark Slater construit à partir de n -spin orbitales donné par :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(r_1)\psi_2(r_1) & \cdots & \psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N)\psi_2(r_N) & \cdots & \psi_N(r_N) \end{bmatrix} \quad (\text{I.14})$$

Cette façon d'écrire la fonction d'onde ψ (l'équation (I.7)) sous la forme d'un déterminant est très astucieuse. On tient implicitement compte plus finement de toutes les interactions. Cette approximation donne de bons résultats en physique moléculaire mais pour les solides, elle est non fiable. Dans le cas des métaux l'approche HF conduit à des contradictions avec l'expérience puisqu'elle trouve une densité d'état nulle au niveau de Fermi. Ceci met en évidence, les effets de corrélation entre électrons sont absents dans cette approximation.

Ces limitations ont été contournées en partie par l'approximation de la fonctionnelle de densité (DFT), où c'est à partir de la densité électronique et non des fonctions d'onde que l'équation de Schrödinger est résolue. La DFT traite les effets d'échange et de corrélation de façon approximative au moyen de la définition d'une fonctionnelle d'échange-corrélation et permet aussi d'intégrer à son formalisme le traitement de l'énergie de corrélation électronique.

III. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Avant d'aborder la théorie de la fonctionnelle de la densité, il paraît évident de définir son élément central : la densité électronique.

La densité électronique notée $\rho(r)$, est une fonction positive qui dépend de trois variables seulement, les coordonnées d'espace. Cette quantité, intégrée sur tout l'espace est égale au nombre total des électrons et s'annule à l'infini :

$$\begin{cases} \lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{cases}$$

$\rho(r)$ détermine la probabilité de présence d'un électron dans un élément de volume dr et représente ainsi une observable qui peut être mesurée expérimentalement par diffraction de rayon-x.

Elle permet la description d'un système chimique et la détermination complète de ses propriétés contrairement à la fonction d'onde; c'est pour cette raison que plusieurs recherches ont été entreprises pour la mise en place d'un formalisme se basant sur cette quantité et qui ont abouti à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

La Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT) est une alternative au traitement de la corrélation électronique par les méthodes ab initio dont ces origines date depuis la fin des années 1920 dans le modèle développé par Thomas-Fermi [58, 59]. Développée en deux temps, par Hohenberg et Kohn dès 1964 et par Kohn et Sham en 1965, la DFT est une reformulation du problème à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique, consiste à déterminer à partir de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre donné d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux fixes. Cette théorie repose également sur :

- Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [50];
- Le principe de résolution de Kohn-Sham [60].

III.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

En se basant sur la théorie de Thomas-Fermi, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie fondamentale d'un système poly électronique ainsi que toutes les autres propriétés sont complètement déterminées par la connaissance de la densité électronique en chaque point de l'espace. Explicitons tout d'abord les deux théorèmes fondateurs [50, 60] de cette technique de résolution de l'équation de Schrödinger :

Théorème 1 : L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité de particules $\rho(r)$ pour un potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ donné.

Ce théorème repose uniquement sur le principe de minimisation de l'énergie du niveau fondamental. On se propose de le démontrer dans le cas limite où l'état fondamental n'est pas dégénéré (mais la démonstration s'étend au cas dégénéré [61]), en raisonnant par l'absurde : Considérons deux potentiels externes V_{ext1} et V_{ext2} provenant de la même densité électronique $\rho(r)$. Nous avons deux Hamiltoniens H_1 et H_2 avec la même densité électronique pour l'état fondamental mais avec des fonctions d'ondes différentes ψ_1 et ψ_2 . Le théorème variationnel nous donne :

$$\langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle < \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle$$

$$E_1^0 < \langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_2 | H_1 - H_2 | \psi_2 \rangle$$

$$E_1^0 < E_2^0 + \int \rho(r) [V_{ext1} - V_{ext2}] dr \quad (I.15)$$

où E_1^0 et E_2^0 sont les énergies des états fondamentaux des Hamiltoniens H_1 et H_2 . Effectuons le même raisonnement sur l'application de H_2 sur ψ_1 et ψ_2 .

$$\begin{aligned} \langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle &< \langle \psi_1 | H_2 | \psi_1 \rangle \\ E_1^0 &< \langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle + \langle \psi_1 | H_2 - H_1 | \psi_1 \rangle \\ E_2^0 &< E_1^0 + \int \rho(r) [V_{ext2} - V_{ext1}] dr \end{aligned} \quad (I.16)$$

En sommant les deux relations (I.15) et (I.16), nous trouvons l'inégalité :

$$E_1^0 + E_2^0 < E_2^0 + E_1^0 \quad (I.17)$$

Cette relation (I.17) est impossible et donc nous avons une relation univoque entre le potentiel externe et la densité.

Théorème 2 : La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [50] est un principe variationnel analogue à celui proposé dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique. Ce théorème stipule que la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental, donne la plus basse énergie si et seulement si la densité électronique entrée est la véritable densité électronique de l'état fondamental, ce qui revient au principe variationnel :

$$E_0 \leq E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_{NE}[\rho(r)] + E_{ee}[\rho(r)] \quad (I.18)$$

En d'autres termes, pour une densité $\rho(r)$ associée un potentiel V_{ext} , l'énergie résultante est une borne supérieure de la valeur de l'énergie à l'état fondamental. Ce deuxième théorème assure l'unicité d'une densité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental. Le traitement de systèmes dans un état excité n'est quant à lui pas garanti par cette technique. Ces deux théorèmes indiquent qu'il y a une correspondance univoque entre l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental.

Attendu que $\rho(r)$ détermine N et $V_{ext}(r)$ et par conséquent toutes les autres propriétés de l'état fondamental comme l'énergie cinétique $T[\rho]$, l'énergie potentielle $V[\rho]$ et l'énergie totale $E[\rho]$ on peut désormais écrire cette dernière comme :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr$$

avec

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + \int V_{ext} \rho(r) dr \quad (I.19)$$

La fonctionnelle $F[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho]$ est universelle (valable quel que soit le système étudié) en ce sens qu'elle ne dépend pas du potentiel externe $V_{ext}(r)$. Elle contient une composante d'énergie cinétique des électrons et une composante d'interaction de Coulomb mutuelle des électrons. La minimisation de cette fonctionnelle fournit directement l'énergie totale du système et la densité de charge de l'état fondamental, à partir de laquelle toutes les autres propriétés physiques peuvent être extraites. Malheureusement, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn n'est pas connue en pratique et, de manière à transformer cette relation en un outil utile. A ce stade, Kohn et Sham [62] se sont intervenues par l'introduction d'un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le problème interactif originel en un auxiliaire, non interactif dont le but d'avoir une résolution a ce problème.

III.2. Le principe de Kohn et Sham

La densité électronique de l'état fondamental d'un système de particules en interaction peut être calculée comme la densité électronique de l'état fondamental d'un système auxiliaire sans interaction. Comme nous l'avons dit précédemment, l'idée d'utiliser la densité électronique en tant que fonction fondamentale dans la théorie quantique des atomes, molécules et solides a pour origine les débuts de la mécanique quantique avec les travaux de Thomas et Fermi, basés sur l'hypothèse du gaz d'électrons homogène selon laquelle la densité en un point r n'est pas influencée par la densité au point $(r + dr)$. Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi avaient en effet déjà essayé d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique [58, 59] en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. La faiblesse de cette démarche résidait cependant dans le terme d'énergie cinétique en absence d'orbitales et qui c'est opposé a atteindre une précision satisfaisante. Quarante ans plus tard, l'approche proposée par Kohn et Sham [60] s'est imposée, étant donné que le seul terme qu'elle laisse indéterminé constitue la plus faible

contribution à l'énergie totale du système : le terme d'échange-corrélation et dont elle fournit une approximation. Cette approche est composée de deux approximations Permettant de transformer les théorèmes de Hohenberg et Kohn en une théorie exploitable d'un point de vue pratique :

- (i) le système réel étudié est redéfini comme un système de fermions fictifs sans interaction et de même densité que celle caractérisant le système réel, de façon à faire apparaître les termes d'interaction inter-électronique comme des "corrections" aux autres termes ;
- (ii) des orbitales mono-particules sont introduites afin de traiter le terme d'énergie cinétique des électrons de façon plus précise qu'elle ne l'était dans le cadre de la théorie de Thomas-Fermi.

Le principe de Kohn-Sham [60] a permis de faire un grand progrès dans la théorie de la fonctionnelle de la densité. L'idée géniale est de remplacer le système de particules réelles par un système équivalent à particules indépendantes, tel que dans l'état fondamental de ces deux systèmes aient la même densité. Ainsi le système de départ est remplacé par un système fictif de particules indépendantes plongées dans un potentiel extérieur $V_{\text{eff}}(r)$. Le minimum d'énergie du système fictif de Kohn-Sham correspond à l'état fondamental souhaité pour lequel on obtient la densité associée.

L'approche de Kohn-Sham réalise en effet une correspondance exacte entre la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental d'un système fictif et le système réel de sorte que la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système.

La densité de Kohn-Sham s'écrit en fonction des N fonctions d'ondes des particules libres. Le système d'électrons non interagissant a une fonction d'onde exprimée par un unique déterminant de Slater :

$$|\psi_{KS}\rangle = |\prod_{i=1}^N \psi_i\rangle \quad (\text{I.20})$$

Ce déterminant de Slater va permettre de décrire le système d'électrons sans interactions. La densité de Kohn-Sham du système, que ce soit celui réel ou fictif, s'écrit en fonction des N fonctions d'ondes des particules libres :

$$\rho^{KS}(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 \quad (\text{I.21})$$

La fonctionnelle universelle $F[\rho]$ est ensuite décomposée en plusieurs parties, une partie représentant l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction et une partie modélisant les échanges et la corrélation dans le système :

$$\begin{aligned}
 F[\rho] &= T + V_{ee} \\
 &= T + V_{ee} + T_s - T_s \\
 &= T_s + V_{ee} + \underbrace{(T - T_s)}_{V_c} \\
 &= T_s + V_{ee} + V_c + V_H - V_H \\
 &= T_s + V_H + V_c + \underbrace{(V_{ee} - V_H)}_{V_x} \\
 &= T_s + V_H + \underbrace{(V_c + V_x)}_{V_{xc}}
 \end{aligned} \tag{I.22}$$

Dans l'expression de l'équation (I.22), T_s est le terme cinétique d'un système fictif d'électrons non interagissant qui baignent dans un potentiel effectif qui est celui du système réel soit :

$$V_{eff} = V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho], \tag{I.23}$$

dont il est possible de déterminer l'expression non comme une fonctionnelle de la densité mais comme l'énergie cinétique du déterminant de Slater associé :

$$T_s = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\nabla^2 | \psi_i \rangle \tag{I.24}$$

E_H ou énergie de Hartree est associée à l'auto-interaction de chaque électron et définie par :

$$E_H = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \tag{I.25}$$

Le terme d'échange-corrélation E_{xc} comprend la différence entre l'énergie cinétique du système réel et celle du système fictif ('électrons non interagissant) et les corrections au terme de Hartree, toutes deux dues à la corrélation entre électrons. Le terme d'échange corrélation contient donc toute la difficulté de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ce terme est inconnu, rendant impossible la connaissance de la fonctionnelle $F[\rho]$ et donc la résolution du problème.

Nous allons maintenant remplacer la résolution de l'équation de Schrödinger pour le système de N électrons par la résolution de l'équation associée à un système de N électrons sans interaction menant à la même densité et à la même énergie de l'état fondamental. Déterminer l'état

fondamental du système revient alors à résoudre, de manière itérative, un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham :

$$\underbrace{\left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r) \right]}_{H^{KS}} |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle, \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{I.26})$$

$$\text{avec } V_H = \frac{\partial E_H}{\partial \rho(r)}$$

$$V_{ext} = \frac{\partial E_{ext}}{\partial \rho(r)}$$

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(r)}$$

Dans l'équation (I.26), ε_i représente l'énergie propre associée à l'orbitale ψ_i .

Les équations de Kohn-Sham sont résolues en respectant l'ortho-normalisation des fonctions d'onde : $\int dr \psi_i^* \psi_j(r) = \delta_{ij}$ ' (I.27)

δ_{ij} : est le symbole de Kronecker standard.

L'introduction du système de N électrons sans interaction permet de résoudre le problème électronique d'un système de N électrons réels en considérant la fonction d'onde comme un unique déterminant de Slater. Néanmoins, toute la difficulté du problème se retrouve cachée dans le potentiel d'échange et corrélation. En effet, il n'existe aucune méthode permettant d'approcher ce potentiel de manière systématique. Ainsi si ce potentiel d'échange et de corrélation était connu et que la densité du problème à N corps pouvait être obtenue en résolvant les équations de Kohn-Sham pour des systèmes indépendants, alors l'énergie de l'état fondamental serait connue exactement. Différents travaux ont été effectués pour trouver des fonctionnelles approchées permettant de résoudre l'équation donnée par l'Hamiltonien mono-électronique. Nous expliciterons en détails les plus populaires d'entre elles dans le paragraphe suivant. Tout revient donc à résoudre un système d'équations de Schrödinger à un corps de manière auto-cohérente (self-consistent field SCF, Fig. I.1), c'est-à-dire en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel V_{eff} est obtenu pour lequel l'équation (I.26) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif "amélioré" peut être calculé. Ce processus est réitéré jusqu'à ce que la convergence soit

atteinte, c'est-à-dire jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente. La méthode de Kohn et Sham permettrait de déterminer la densité électronique si le potentiel d'échange-corrélation était connu. A l'heure actuelle, aucune forme analytique exacte n'existe pour le terme d'échange-corrélation. La détermination de l'état fondamental se fait par le biais d'algorithmes numériques classiques de minimisation.

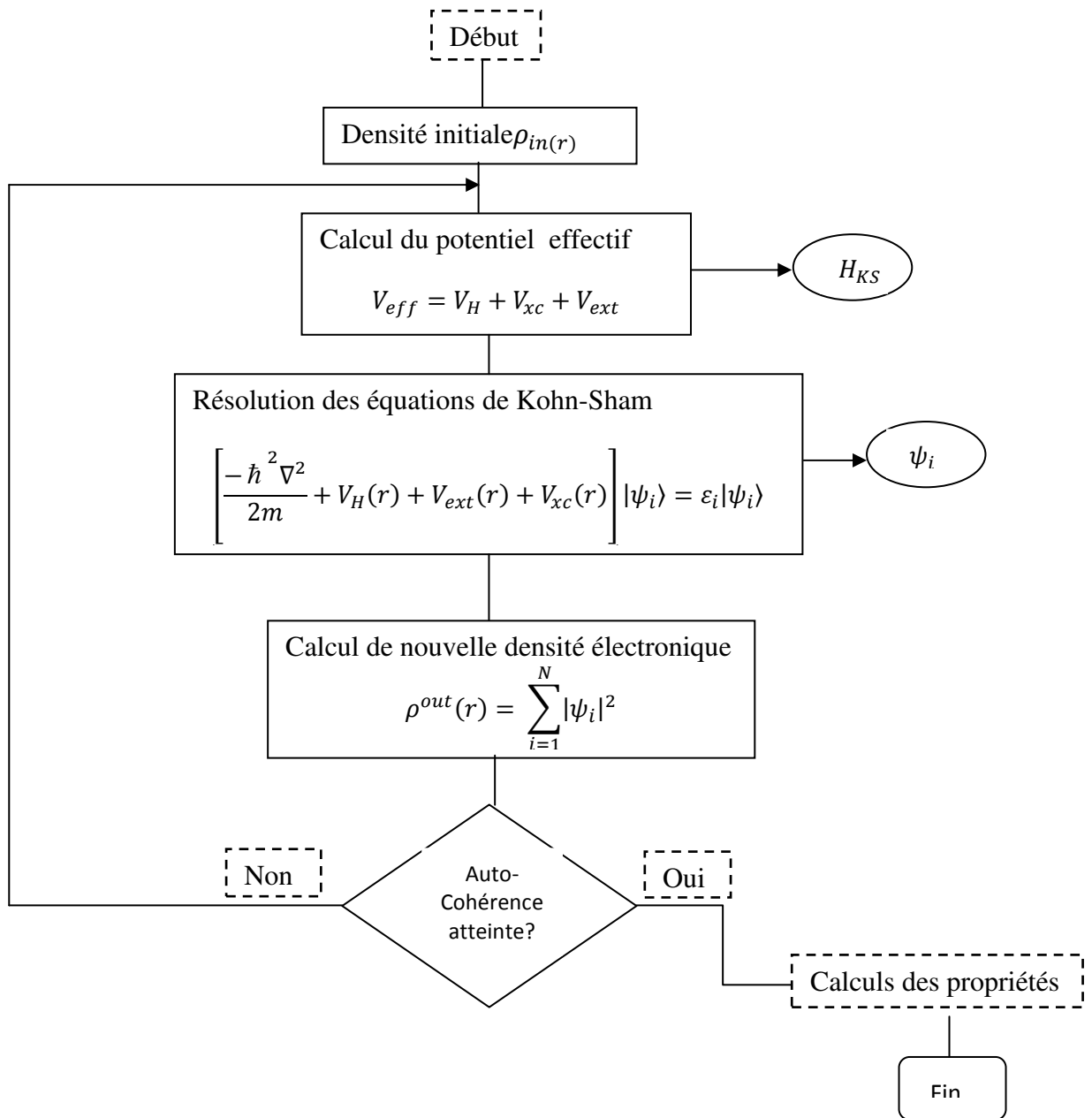


Fig. I.1 : Schéma de résolution auto-cohérente du système des équations de Kohn-Sham [60].

III.3. Le terme d'échange-corrélation

Il faut signaler que l'approche de Kohn et Sham permettrait de déterminer la densité électronique si la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}(\rho)$ était connue. Cependant, l'expression explicite de la fonctionnelle n'étant pas connue, il est alors nécessaire dans la pratique de se contenter d'approximations pour évaluer cette contribution à l'énergie. Historiquement, la première fonctionnelle proposée correspond à celle basée sur l'approximation de la densité locale (LDA) [50, 60] qui considère le système électronique comme un gaz d'électrons localement uniforme. D'autres fonctionnelles ont par la suite été élaborées dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'échange et de la corrélation proposé au niveau LDA. Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prise en compte de la non-homogénéité et du caractère non-local de la distribution électronique.

La méthode de Kohn-Sham a permis de séparer les contributions à longue portée d'origine coulombienne des autres effets. Il est donc raisonnable de pouvoir écrire E_{xc} comme une fonctionnelle locale ou proche local de la densité et introduire une énergie par électron ε_{xc} , ceci dit que l'énergie E_{xc} peut être exprimée comme une interaction entre la densité électronique et une "densité d'énergie" dépendante de la densité électronique, écrite sous la forme :

$$E_{xc} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}([\rho], r) dr \quad (\text{I.28})$$

Dans cette expression, la densité électronique est une densité par unité de volume tandis que la densité d'énergie est formulée par particule. Cette densité d'énergie ε_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point r , elle ne dépend que de la densité $\rho(r)$ dans un voisinage de r ce qui confirme la qualification locale de la fonctionnelle, est traitée comme une somme des contributions d'échange et de corrélation, c'est-à-dire :

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (\text{I.29})$$

$$\text{Soit } E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (\text{I.30})$$

Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons aborder quelques définitions des plus répondues d'entre elles.

III.4. L'approximation de la densité locale (LDA)

Dans leur article original, Kohn et Sham ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale LDA [62] on s'appuyant sur les deux hypothèses :

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

Ainsi, l'hypothèse fondamentale contenue dans le formalisme de la LDA consiste à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme. La fonctionnelle d'échange-corrélation LDA suppose que la partie d'échange-corrélation de l'énergie totale de l'état fondamentale du système électronique peut être écrite selon l'expression:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}([\rho(r)], r) dr \quad (I.31)$$

Dans laquelle ε_{xc}^{hom} représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme $\rho(r)$. Dans ce cas et puisque la fonctionnelle d'échange et de corrélation est divisée en un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation, Le terme d'échange par particule est connu et se déduit de la fonctionnelle énergie d'échange de Dirac [63]. Le terme de corrélation n'est cependant pas connu analytiquement et nécessite d'être approché. Il est estimé à partir d'un calcul d'énergie de type Monte-Carlo quantique [64] pour un gaz d'électrons libres. L'énergie d'échange par électron dans l'approximation de la densité locale est connue et dérive du modèle de Thomas Fermi. Son expression est donnée par la fonctionnelle de Thomas Fermi Dirac :

$$\varepsilon_x(r_s) = \frac{-3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \quad (\text{en Hartree}) \quad (I.32)$$

avec

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3} \frac{1}{a_0} \quad (I.33)$$

a_0 est le rayon de bohr et ρ la densité du gaz d'électrons homogène (1 Hartree = 27.211 eV).

L'énergie de corrélation, plus complexe, est évaluée de différentes façons par exemple à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques. Des valeurs numériques pour des gaz d'électrons homogène sont été obtenues grâce à des simulations de type Monte-Carlo. Pour les calculs LDA, nous utiliserons l'équation analytique proposée par Perdew et Wang [65] qui réalise l'interpolation des simulations Monte-Carlo de Cerperley et Alder [64].

Bien qu'elle est très performante et donne de bons résultats sur les systèmes ayant une densité électronique qui varie faiblement dans l'espace, elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant de fortes délocalisations électroniques. De plus certaines erreurs, du fait que les densités électroniques ne sont généralement pas localement uniformes, sont systématiques ; par exemple dans le cas des cristaux, la LDA a tendance à sous-estimer les longueurs de liaison et à conduire à des énergies de cohésion trop importantes. Les améliorations apportées à l'approche LDA doivent considérer le gaz d'électrons sous sa forme réelle, c'est-à-dire non uniforme et non locale. Les fonctionnelles de type GGA, meta-GGA et hybrides permettent de s'approcher progressivement de la prise en considération de ces deux effets.

III.5. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Comme amélioration des calculs obtenus par la LDA, on trouve l'approximation qui tient compte des variations locales de la densité $\rho(r)$ à travers son $\nabla\rho(r)$. Cette approche s'appelle l'approximation du gradient de la densité (GGA) [66, 67]. Grâce à cette modification, la fonctionnelle rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. La fonctionnelle dans le formalisme de la GGA s'écrit alors :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}([\rho(r)], |\nabla\rho(r)|, r) dr \quad (I.34)$$

La contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme, dans laquelle $\varepsilon_{xc}([\rho(\vec{r})])$; $\rho(\vec{r})$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs comparativement à la description LDA, elle permet d'améliorer les énergies totales [68], les barrières énergétiques et les différences d'énergie entre deux structure distinctes [69], les propriétés magnétiques des composés et à allonger et assouplir les liaisons. Toutefois, les largeurs de bandes interdites des isolants et des semiconducteurs restent beaucoup

trop faibles. Les systèmes à fortes corrélations (bandes d ou f étroites) sont mal décrits. On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de Perdew *et coll.* [70-73] et les versions les plus utilisées sont celles de Perdew *et coll.* (1996) [74, 75].

III.6. Les 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 représentent respectivement les densités électroniques de spins majoritaires et minoritaires). L'énergie d'échange et corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non. L'approximation locale de la densité de spin, LSDA (Local Spin Density Approximation) ou la GGA sont données par ses expressions :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) dr$$

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

Pour les états de spin polarisés il existe d'autre fonctionnelle que celle de Perdew *et coll.* [65] comme celle de von Barth et Hedin [76].

IV. L'implémentation pratique de la DFT

En nous plaçant dans l'approximation de Born-Oppenheimer, nous avons vu qu'il était nécessaire d'utiliser une forme approchée de la fonctionnelle d'échange-corrélation afin de pouvoir appliquer la DFT en pratique. L'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation du terme d'échange-corrélation sont de nature fondamentale, tandis que pour pouvoir résoudre en pratique les équations de Kohn et Sham le traitement numérique introduit des approximations supplémentaires, qui sont néanmoins maîtrisées par l'utilisateur d'un code de calcul *ab-initio*.

Dans cette section, nous allons donner une vue globale de principaux choix d'implémentation de la DFT et introduire l'échantillonnage de la zone de Brillouin ou grille de points k .

IV.1. Les principaux choix d'implémentation

Voir la nature des équations de Kohn-Sham, il n'existe pas une implémentation unique de la DFT qui soit applicable de façon identique et efficace pour tous les systèmes à nos jours. Cependant, il existe un certain nombre d'approches distinctes qui ont été mises en pratique pour le traitement des termes apparents dans l'équation de KS. Les choix d'implémentation consistent à définir le traitement de l'énergie cinétique, l'énergie d'échange-corrélation, le potentiel d'interaction électron-noyau V_{ext} ainsi que les vecteurs de base. Quatre principes généraux doivent être retenus concernant la sélection des caractéristiques d'implémentation [77] :

$$\underbrace{\left[\underbrace{\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m}}_{(a)} + V_H(r) + \underbrace{V_{ext}(r)}_{(b)} + \underbrace{V_{xc}(r)}_{(c)} \right]}_{H^{KS}} \underbrace{|\psi_i\rangle}_{(d)} = \varepsilon_i |\psi_i\rangle, \quad i = 1, \dots, N_e$$

(i) L'énergie cinétique peut être traitée de façon relativiste ou non, dépend du numéro atomique des éléments qui composent les systèmes.

(ii) Potentiel d'interaction V_{ext} . Pour le traitement du potentiel d'interaction électron-noyau, deux types de potentiels ont été adaptés.

(a) Les pseudo-potentiels

(b) Les potentiels tous électrons : type Muffin-tin ou Full Potential

A titre d'exemple, une base d'ondes planes pure n'a de signification que dans le cadre de l'utilisation d'un "pseudo-potentiel". De la même façon, une base "Augmented Plane Wave" est typiquement utilisée dans un traitement "tous électrons" en appliquant les "conditions aux limites périodiques".

(iii) Terme d'échange-corrélation: Le choix du traitement de l'échange-corrélation est relativement indépendant des conditions aux limites, de la forme du potentiel et de la base choisie. Les deux approximations LDA et GGA sont généralement les plus utilisées

(iv) la Base de développement de la fonction d'onde : on retient généralement deux classes

(a) Base numérique de type ondes planes.

(b) Base optimisée : Orbitales linéarisées Muffin Tin (LMTO), Ondes planes augmentées (LAPW).

Quelle que soit l'approche, les états de cœur et de valence sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux électrons de valence, les électrons de cœur sont soit traités par un calcul atomique séparé, soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif.

IV.2. La résolution des équations de Kohn-Sham

Grâce à l'utilisation de la théorie DFT, le problème complexe de la résolution d'équation de Schrödinger à N corps se réduit à celui d'un Hamiltonien mono électronique donné par les équations de Kohn-Sham:

$$\underbrace{\left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r) \right]}_{H^{KS}} |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle, \quad (I.36)$$

Dès lors, la résolution de cette équation différentielle peut-être vu comme un problème aux valeurs propres. Pour cela, on développe les fonctions d'ondes mono-électroniques sur des fonctions de base. La base est choisie comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme:

$$\psi_m = \sum_{p=1}^p C_p^m \varphi_p^b \quad (I.37)$$

Où les φ_p^b sont les fonctions de base et les C_p^m sont les coefficients d'expansion correspondants [78]. Pour un choix de fonctions de base donné, la résolution des équations de Kohn et Sham revient alors à déterminer les coefficients C_p^m pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

On substituant (I.37) dans (I.36), on obtient un système à valeur propre :

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \varphi_i^m | H_{KS} | \varphi_j^b \rangle - \varepsilon_m \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle & \vdots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^m \\ \vdots \\ c_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (I.38)$$

En utilisant quelques techniques matricielles standard, on peut construire l'équation séculaire suivante:

$$(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij}) C_p^m = 0 \quad (I.39)$$

où $H_{ij} = \langle \varphi_i^b | H | \varphi_j^b \rangle$ et $S_{ij} = \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle$ représentent respectivement les matrices Hamiltonienne et de recouvrement. Donc le problème d'Hamiltonien du cristal c'est réduit à un problème de valeurs propres qui est simple à résoudre.

Cependant, la décomposition exacte des fonctions d'onde mono-électroniques implique que le nombre de fonctions de base doit être infini. Nous serons donc amenés à limiter le développement en utilisant certains critères pour pouvoir mener le calcul numérique, alors les fonctions d'onde ψ_m doivent être exprimées comme une combinaison linéaire d'un nombre fini de fonctions de base.

Le choix de la base est crucial car à proximité d'un atome les fonctions d'onde ainsi que le potentiel sont de nature atomique, c'est à dire que ces deux grandeurs physiques sont de symétrie sphérique et varient fortement avec la distance radiale. Contrairement, dans la région interstitielle (entre les atomes) ces mêmes quantités sont lentement variables. De plus, toute base doit être qualifiée de certains critères pour atteindre la convergence, cette qualification se concrétise par la simplicité, le biais, l'efficacité et la complétude de la base ou :

- L'efficacité, se réfère au nombre de fonctions de base nécessaires pour atteindre la convergence
- Biais, qui décrit la capacité d'une base à favoriser plus certaines régions de l'espace que d'autres (en étant par exemple plus flexible près des noyaux)
- La simplicité de la base qui correspond à la difficulté d'estimation des éléments de matrice des différents opérateurs
- La complétude de la base, qui correspond à la possibilité d'améliorer ou non la base par l'ajout arbitraire de fonctions du même type.

En regardant tout ça, diverses méthodes ont été adoptées pour la description des systèmes dont on retient : la méthode du pseudo potentiel [79], les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (Linear Combination of Atomic Orbitals ou LCAO) [80-83], la méthode linéaire des orbitales Muffin-Tin(LMTO) [84] et la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) [85].

Dans le cadre de ce travail on s'y appuyé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) introduite par Andersen. Sert, cette méthode est lourde en temps de calcul, mais elle est la plus précise. Ces détails seront développés dans ce qui suit.

Chapitre II : La méthode FP-LAPW

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

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de Kohn-Sham. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. L'utilisation d'une base d'ondes planes combinée à un pseudo potentiel représente une méthode sans doute très utile, cependant elle peut se révéler insuffisante quant à la description des informations contenues dans la région proche des noyaux (ex. les excitations des états du cœur). Dans ces conditions, le recours à une autre base est inévitable, la première alternative est la base APW introduite par Slater [86, 87], cette méthode en soi n'intervient dans aucune application de nos jours, cependant des améliorations apportées à cette dernière l'ont rendue plus intéressante. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) développée par Andersen [85] est l'une des méthodes les plus précises, représente une amélioration de la méthode APW. Cette méthode utilise une base mixte, plus efficace qu'une base d'ondes planes. On note ainsi que dans la méthode LAPW, une nouvelle technique a été ajoutée pour la résolution de l'équation de Poisson [88] et que le potentiel est développé sous la forme:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

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

L'introduction d'un potentiel de ce type est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW «Full Potential Linearized Augmented Plane Waves», appelée ainsi car elle prend en compte la dépendance angulaire dans tout l'espace.

II. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Les fonctions d'onde des matériaux réels se comportent très différemment selon qu'elles sont proches ou non de la zone d'influence du noyau. Pour les électrons de valence, responsables des liaisons chimiques, la fonction d'onde a une période relativement grande entre les atomes. En revanche, proche du noyau, la fonction d'onde oscille rapidement en raison du potentiel fortement attractif ce qui permet de maintenir les conditions d'orthogonalisation entre les fonctions d'onde de cœur et de valence. Ces variations rapides sont à l'origine d'une des

difficultés des méthodes de calcul de structure électronique. Le problème consiste en effet à déterminer une base à la fois raisonnable et suffisamment précise pour décrire convenablement les fonctions d'onde des électrons de valence, dans la zone caractéristique de la liaison chimique, tout en prenant en compte ses oscillations rapides proches du noyau.

Dans le cas de solides périodiques, les fonctions d'onde électronique peuvent être décrites grâce au théorème de Bloch [89], une approche qui introduit naturellement les ondes planes comme base pour les fonctions d'ondes dans le cristal [90]:

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (\text{II.2})$$

Où \vec{G} et Ω représentent respectivement un vecteur du réseau réciproque et le volume de la maille élémentaire. Il est clair qu'une description exacte de ψ nécessite un nombre infini d'ondes planes.

Toutefois, ce type de développement des fonctions d'onde électronique s'avère inefficace pour la description des électrons de cœur et des oscillations très rapides des fonctions d'onde des électrons de valence dans la région proche du noyau. Il existe plusieurs méthodes permettant de s'affranchir de ces difficultés. Tout d'abord, une représentation des oscillations rapides des fonctions d'onde dans la région proche du noyau est envisageable à partir de l'augmentation de la base d'ondes planes par des fonctions mieux adaptées. Ces dernières peuvent être définies comme le produit d'harmoniques sphériques et de fonctions solutions de l'équation radiale de Schrödinger. Cette méthode permet de prendre en compte tous les électrons, de cœur et de valence et constitue l'approche APW (Augmented Plane Wave) [78, 91].

Cette méthode élaboré par Slater [86] est basée sur le fait qu'au voisinage d'un noyau atomique, les fonctions d'onde et le potentiel sont similaire à ceux dans un atome isolé, ils varient fortement mais présentent une symétrie sphérique à l'intérieur d'une sphère de rayon R_a , tandis qu'entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme lisses (les électrons sont considérés libres et par conséquent leurs comportement sont représentés par des ondes planes), d'une autre façon la solution de l'équation de Schrödinger est une onde plane pour un potentiel constant et une fonction radiale pour un potentiel sphérique et ceci fait intervenir l'approximation Muffin tin pour la description du potentiel cristallin. En conséquence, les fonctions d'ondes sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : fonctions radiales à l'intérieur de la sphère et ondes planes dans la région interstitielle (Fig. II.1). Les fonctions d'ondes alors sont de la forme mathématique suivante:

$$\varphi_{\vec{G}}^k(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} u_l^\alpha(r, E) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.3})$$

où

Ω : Le volume de la maille élémentaire

$u_l^\alpha(r, E)$: La fonction radiale

$Y_{lm}(\hat{r})$: L'harmonique sphérique

$A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}}$: Les coefficients du développement en harmoniques sphériques

R_α : Le rayon de la sphère « Muffin-Tin »

lm : est l'index du moment angulaire

\vec{k} : Un vecteur d'onde dans la zone de Brillouin réduite (IBZ)

\vec{G} : Un vecteur du réseau réciproque

La fonction $u_l^\alpha(r, E)$ est une solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour une énergie E , mathématiquement elle est donnée par l'expression :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (\text{II.4})$$

$V^\alpha(r)$ et E_l représentent, respectivement, le potentiel de la sphère Muffin-Tin et l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur [85] cependant cette orthogonalité disparaît en limite de sphère, le chevauchement de ces dernières est bien remarquer dans l'équation de Schrödinger suivante:

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad (\text{II.5})$$

où u_1 et u_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_2 et E_1 , respectivement.

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

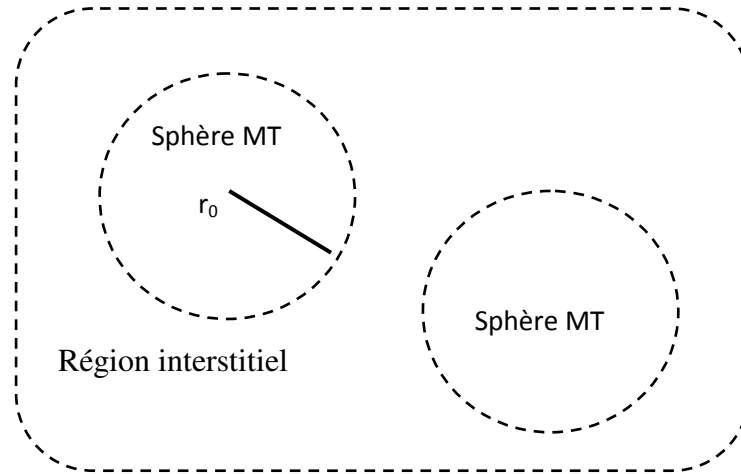


Fig. II.1: Schéma de la répartition de la maille élémentaire selon la méthode APW en sphères atomiques (sphère Muffin-Tin) et en région interstitielle.

Les orbitales de KS sont exprimés comme combinaison linéaire d'onde plane APW. A l'intérieur de la sphère peut être décrite de façon exacte si l'énergie E dans les fonctions de base de APW est égale à l'énergie propre, par conséquent, l'ensemble des différentes énergies indépendantes des fonctions de base de APW doit être trouvé pour chaque valeur propre. Ceci mène à un problème non linéaire de valeur propre qui est imposé en programmation qui exige à son tour de changer l'énergie d'essai pour trouver numériquement les zéros du déterminant $(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij})$, un procédé compliqué par la présence d'asymptotes (à la frontière de la sphère où se pose le problème de la non continuité de l'énergie cinétique) et cela était l'inconvénient principal de la APW.

III. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) a été proposée par Anderson [85] en 1975, elle fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à celui d'APW concerne le fait que les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $u_l^\alpha(r, E)Y_{lm}(\hat{r})$ et de leurs dérivées $\dot{u}_l^\alpha(r, E)Y_{lm}(\hat{r})$ avec la fixation de l'énergie E_l . Ce choix résout le problème de la méthode APW qui consiste à utiliser un $u_l^\alpha(r, E)$ construit à partir de l'énergie propre que nous cherchons. Or la méthode LAPW, propose la construction de $u_l^\alpha(r, E)$ à partir des quantités connues. En effet un $u_l^\alpha(r, E)$

est construit à une énergie E_0 puis un développement de Taylor est effectué afin de déterminer sa valeur au voisinage de cette énergie :

$$u_l^\alpha(r, \varepsilon_k^n) = u_l(r, E_i) + (\varepsilon_k^n - E_i)\dot{u}_l(r, E_i) + O[(\varepsilon_k^n - E_i)^2], \quad \dot{u}_l(r, E_i) \left. \frac{\partial u_l(r, E_i)}{\partial E} \right|_{E=E_i} \quad (\text{II.6})$$

Les fonctions $u_l^\alpha(r, E)$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{u}_l^\alpha(r, E)Y_{lm}(\hat{r})$ doit satisfaire la condition suivante [78]:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = r \dot{u}_l^\alpha(r, E) \quad (\text{II.7})$$

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales U_1 et U_2 assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.8})$$

où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés de sorte que chaque fonction de base et sa dérivée soient continues au niveau du passage sphères Muffin-Tin / région interstitielle. Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E une combinaison linéaire de U_l et \dot{U}_l reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale.

La convergence de cette base est contrôlée par les deux paramètres de coupures (cut-off)

$(R_\alpha^{min} k_{max})$ et l_{max} ou :

R_α^{min} : Représente le plus petit rayon des sphères Muffin-tin.

k_{max} : La coupure des ondes planes dans la région interstitielle.

l_{max} : La coupure du moment angulaire dans les sphères Muffin-tin.

III.1. Le rôle des énergies de linéarisation (E_l)

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

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

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

III.2. La construction des fonctions radiales

Dans la zone interstitielle, les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie et Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un outil pour la détermination du cut-off du moment angulaire l_{MAX} et pour la représentation du cut-off G_{MAX} des ondes planes dans la sphère MT. Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces coupures, tels que $R_{\alpha}^{\text{min}} k_{\text{MAX}} = l_{\text{MAX}}$. En pratique l_{MAX} est fixé à 10 et $R_{\alpha}^{\text{min}} k_{\text{MAX}}$ appartient à l'intervalle [56, 57, 61].

III.3. La détermination des potentiels

III.3.1. La résolution de l'équation de Poisson

Le potentiel défini dans les équations de KS se compose d'un terme d'échange et de corrélation et d'un terme de Coulomb $V_c(r)$. Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree $V_H(r)$ et du potentiel nucléaire V_{ei} . $V_c(r)$ est déterminé par la densité de charge (électronique et nucléaire) à partir de l'équation de Poisson, dans le système des unités atomiques ($e^2=1$) :

$$\nabla V_c = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II.9})$$

En se basant sur les conditions aux limites, l'intégration de cette équation peut être effectuée dans une petite zone, mais en générale la solution dans l'espace réel n'est pas directe. Cependant, l'équation de Poisson est diagonale dans l'espace réciproque ce qui donne une solution plus aisée, donnée par :

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho}{G^2} \quad (\text{II.10})$$

avec G vecteur du réseau réciproque

Dans la méthode LAPW, la densité $\rho(r)$ est composée de la densité de cœur qui varie rapidement d'où le développement de Fourier pour $\rho(G)$ ne converge pas. Cependant, un comportement à court porté de la densité dans le cœur atomique complique la formulation dans l'espace réciproque, tandis que le caractère à longue portée du potentiel de Coulomb complique l'approche de l'espace réel. A ce stade, Hamann [92] et Weinert [93] se sont intervenus et ont développé une méthode de résolution dite hybride, qui est basée sur les observations :

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

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

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (\text{II.11})$$

La procédure est connue sous le nom de la méthode du pseudo charge, est illustrée dans la figure II.2.

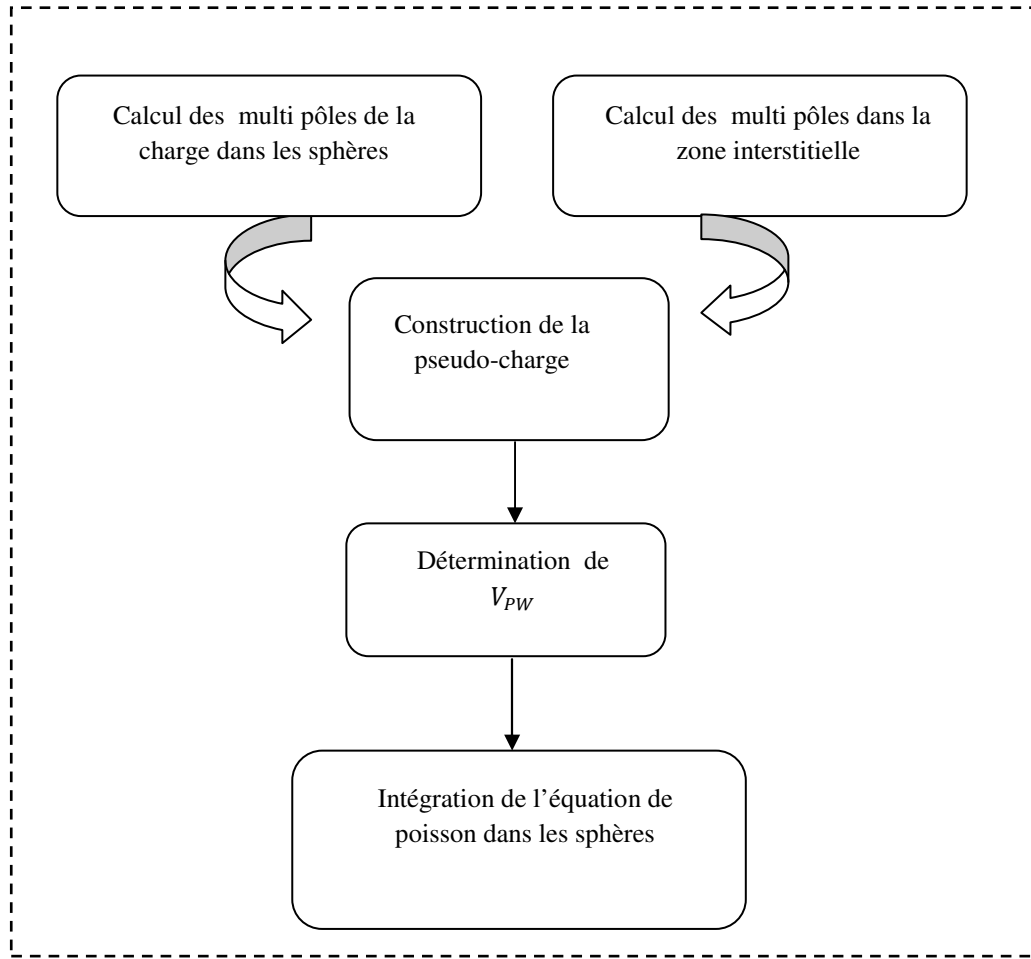


Fig. II.2 : Solution de l'équation de poisson en utilisant l'approche de la pseudo-charge.

Les multi-pôles de la densité de charge interstitielle sont calculés par l'expression:

$$q_{lm} = \sum_v C_{v,m} \int_0^{R_\alpha} r^{l+2} \rho_v(r) \delta_{l,l_v} dr \quad (\text{II.12})$$

$\rho_v(r)$ est l'harmonique du réseau.

Les multi-pôles d'ondes planes, q_{PW} sont calculés à partir de développement de la fonction de Bessel:

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iGr_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|G||r - r_\alpha| Y_{lm}^*(r) Y_{lm}(r - r_\alpha)) \quad (\text{II.13})$$

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(GR)}{GR} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II.14})$$

où r est la coordonnée radiale, r_α la position de la sphère α et R_α son rayon.

La pseudo-charge déterminée doit être égale à la charge originale dans la région interstitielle et possède les mêmes multi pôles à l'intérieur de chaque sphère. L'obtention de la pseudo-charge c'est réalisée par l'addition des fonctions lentement variables nulles à l'extérieur

des sphères et qui ont des multi pôles égales à la différence entre celles de la charge dans les sphères et celles des ondes planes. Pour des raisons de simplification, ces fonctions sont choisies ayant une forme polynomiale.

$$\tilde{\rho}_\alpha(r) = \sum_{lm} Q_{lm} \frac{1}{R^{l+3}} \left(\frac{r}{R_\alpha}\right)^l \left(1 - \frac{r^2}{R_\alpha^2}\right)^N Y_{lm}(r) \quad (\text{II.15})$$

r est la position par rapport au centre de la sphère. Cette forme à $(N-1)$ dérivées continues et une transformé de Fourier. En utilisant le développement de la fonction de Bessel (équation (II.13)), les q_{lm} s'écrivent sous la forme :

$$q_{lm} = Q_{lm} \frac{\Gamma(l+\frac{3}{2})\Gamma(N+1)}{2\Gamma(l+N+\frac{5}{2})} = Q_{lm} \frac{2^N N!(2l+1)!!}{(2l+2N+3)!!} \quad (\text{II.16})$$

Puisque Weinert [93] a trouvé que la convergence de la transformée de Fourier est fonction de N , alors comme valeur pratique, on prend $N \approx \frac{1}{2} R_\alpha G_{max}$ avec G_{max} est le vecteur d'onde maximum dans la représentation interstitielle.

Suite a l'addition de la transformée de Fourier de l'équation (II.15) aux coefficients interstitiels des ondes planes, Le potentiel de Coulomb, $V_{PW}(r)$, peut être déterminé directement en utilisant l'équation (II.17). Le problème qui se pose, c'est l'intégration de l'équation de Poisson dans chaque sphère avec une vraie densité de charge. Puisque le potentiel interstitiel est correct aux limites des sphères, les conditions aux limites sont connues et par conséquent il est convenable d'intégrer dans l'espace réel. La procédure consiste a utilisée l'équation ($\rho^{KS}(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2$) pour déterminer le potentiel $V_{PW}(r)$ aux les limites des sphères en un développement en harmoniques du réseau. Ceci est effectué et de façon simple par les équations si dessous car les K_ν sont orthonormés :

$$V_{PW}(r) = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_\nu V_\nu^{PW}(r) K_\nu(r),$$

alors

$$V_\nu^{PW}(r) = \sum_{\nu, m} C_{\nu, m} V_{lm}^{PW}(r) \quad (\text{II.17})$$

Par l'utilisation d'une approche de la fonction de Green dans l'espace réel, le potentiel sphérique est calculé et il est donné par:

$$\begin{aligned} V_\nu(r) = & \\ V_{lm}^{PW}(R) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{(l+2)} \rho_\nu(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{(1-l)} \rho_\nu(r') \right\} - & \\ \frac{4\pi r}{(2l+1)R^{(2l+1)}} \int_0^R dr' r'^{(l+2)} \rho_\nu(r') & \end{aligned} \quad (\text{II.18})$$

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

III.4. Le potentiel d'échange et de corrélation

Comme mentionné précédemment, le potentiel d'échange et corrélation est calculé via les approximations classiques, l'approximation de la densité locale (LDA) [94, 95] et ou l'approximation du gradient généralisé (GGA) [70, 72, 96]. A l'opposé du potentiel coulombien, le potentiel d'échange-corrélation est non linéaire, il doit donc être calculé dans l'espace réel, la ou il est diagonale. La procédure consiste à transformer la densité de charge dans l'espace réel, calculer le potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(r)$ et faire une transformé inverse vers la représentation LAPW. Les étapes de calcul sont données par le diagramme de la Fig. II.3.

On utilisant la transformé de Fourier [97, 98], on représente directement la charge interstitielle dans l'espace réel. Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé en chaque points de la maille, ensuite une transformée de Fourier est utilisée pour transformer $V_{xc}(r)$ de l'espace réel à la représentation en ondes planes.

Mattheiss [99] a utilisé la formule de Wigner [100] pour avoir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.89639\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})} \right] \quad (\text{II.19})$$

La même procédure est refaite a l'intérieur des sphères, mais avec des valeurs différentes de la densité $\rho(r)$ et avec la prise en compte de la nature de potentiel dans cette zone qui est de symétrie sphérique. Le calcul de $V_{xc}(r)$ dans les sphères peut se faire séparément pour chaque valeur radiale. La transformation inverse pour représenter $V_{xc}(r)$ en harmonique du réseau est effectuée en faisant un ajustement par la méthode des moindres carrés.

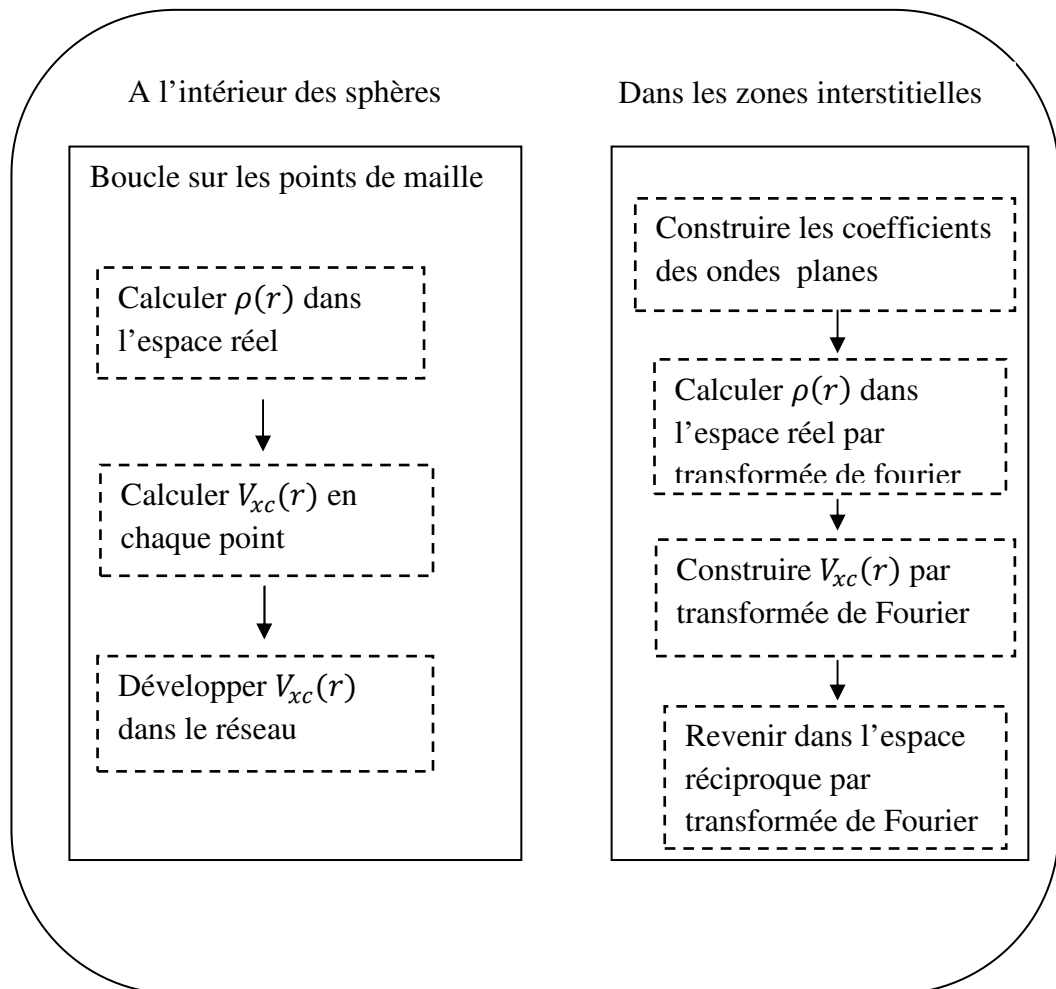


Fig. II.3 : Organigramme de calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

III.5. L'amélioration de la méthode FP-LAPW

La méthode LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie E_l au centre des bandes. Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états semi-cœur, états intermédiaires entre un état de valence et un état de cœur, le choix d'une seule valeur d'énergie E_l peut s'avérer insuffisant : Par exemple, les matériaux avec des orbitales $4f$ [101, 102] et les éléments des métaux de transition [103, 104]. Pour soulever cette problématique, on s'appuie a :

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

III.5.1. Les fenêtres d'énergie multiples

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [78, 103]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la Fig. II.4.

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

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

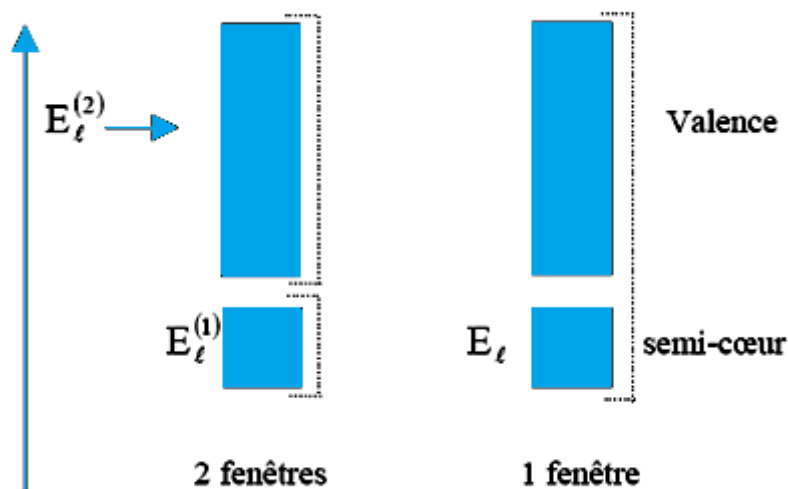


Fig. II.4: Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.

III.5.2. Le développement en orbitales locales

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur.

Divers propositions ont été faites par Takeda et Kubler [105], Petru et Smrčka [106], Smrčka [107], Shaughnessy *et coll.* [108], Sjöstedt *et coll.* [109]. Récemment, Singh [110] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondantes à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\varphi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (\text{II.20})$$

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

IV. La méthode LAPW+LO

En 1991 Singh [110] a introduit l'idée des orbitales locales (LO) qui mène à la méthode LAPW+LO. Les orbitales locales améliorent la flexibilité variationnelle et permettent un traitement efficace des états semi-cœurs pareils, ils sont locaux dans le sens qu'ils sont complètement confinés dans les sphères MT. Cette méthodologie permet de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une fenêtre d'énergie unique. Les orbitales locales sont construits par les fonctions radiales de LAPW U_l et \dot{U}_l .

$$\varphi_{lm}^{\alpha,LO}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}^{\alpha,LO}U_l^\alpha(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha,LO}\dot{U}_l^\alpha(r, E_l) + C_{lm}^{\alpha,LO}U_l^\alpha(r, E_{LO})]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.21})$$

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné α . Une orbitale locale est nulle dans la région interstitielle et dans les sphères Muffin-tin des autres atomes d'où son nom d'orbitale locale. Les coefficients $A_{lm}^{\alpha,LO}$, $B_{lm}^{\alpha,LO}$ et $C_{lm}^{\alpha,LO}$ sont déterminés de sorte que l'orbitale locale est normalisée et que sa valeur et sa tangente soient nulles aux limites

de sphère Muffin-Tin de l'atome α . Alors, ils ne sont pas connectés aux ondes planes dans la région interstitielle. Si pour chaque atome les orbitales locales des états p et d sont ajoutées, la base augmente de $3+5=8$ fonctions par atome dans la cellule unité. Avec ce système qui augmente légèrement la taille de la série de base, tous les électrons (y compris les états semi-cœurs) peuvent être traités avec précision. Alors l'addition des orbitales locales augmente la taille de la série de base de la LAPW.

V. La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW concerne la dépendance de la base vis-à-vis de l'énergie. Cette dépendance a été éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes deux caractérisées par une limitation importante. Sjöstedt *et coll.* [109] ont récemment apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les caractéristiques de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant maintenant un U_l pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Etant donné qu'il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base «APW+lo» est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- (a) des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.22})$$

- (b) des orbitales locales :

$$\varphi_{lm}^{\alpha, lo}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}^{\alpha, lo} U_l^\alpha(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha, lo} U_l^{j\alpha}(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.23})$$

Les orbitales locales «*lo*» sont relativement similaires aux orbitales «LO», mais elles se distinguent de ces dernières par le fait que les coefficients $A_{lm}^{\alpha,lo}$ et $B_{lm}^{\alpha,lo}$ ne dépendent plus de \vec{k} et sont déterminés par la condition que ces orbitales «*lo*» sont nulles en limite de sphère Muffin-Tin de l'atome α et normalisées.

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que la méthode LAPW+LO tout en permettant de réduire le produit $R_{\alpha}^{min} k_{max}$ d'une valeur environ égale à un. Cela correspond à une diminution de la taille de base d'environ 50% qui permet d'abaisser le temps de calcul d'un ordre de grandeur comparativement à la méthode LAPW+LO.

V.1. La méthode APW+*lo* (+LO)

Avec la méthode APW+*lo* le même problème des états semi-cœur apparaît comme dans la méthode LAPW. Il sera traité de la même manière: par addition d'une orbitale locale dans la base[91].

$$\varphi_{lm}^{\alpha,LO}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} \\ [A_{lm}^{\alpha,LO} U_l^{\alpha}(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha,LO} U_l^{\alpha}(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.24})$$

Les coefficients $A_{lm}^{\alpha,LO}$ et $B_{lm}^{\alpha,LO}$ sont déterminés par la condition que ces orbitales « LO » sont nulles en limite de sphère Muffin-Tin de l'atome α et normalisées.

VI. Le code WIEN2K

Le code Wien2k développé par Blaha Schwarz et leurs collaborateurs est un logiciel qui permet la résolution des équations de Kohn et Sham dans un cristal périodique. Il présente l'outil numérique dont les calculs de ce travail ont été effectués, il se base sur un formalisme d'ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) [69, 111-113]. Le potentiel de Kohn et Sham est décrit dans une approximation de type muffin-tin : la cellule élémentaire du cristal est partitionnée en une série de sphères atomiques centrées sur les atomes et une zone interstitielle entourant ces sphères. Les orbitales de Kohn-Sham des électrons de valence sont décrites par des fonctions solutions de l'équation radiale de Schrödinger multipliées par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères et par des ondes planes dans la région interstitielle. Il s'agit d'un code à potentiel total, aucune

approximation sur le potentiel n'étant faite dans le calcul de la densité électronique et les fonctions d'onde de tous les électrons sont déterminées avec une forme "exacte" à la fois dans les sphères atomiques et dans la région interstitielle. La précision du calcul dépend du nombre d'ondes planes utilisées dans l'espace interstitiel, déterminé par le nombre de vecteurs du réseau réciproque utilisé. Le critère de jugement prend en compte le rayon de la plus petite sphère Muffin-Tin R_{MT}^{min} et est donné par le produit $R_{\alpha}^{min} k_{max}$ [91]. Il a été utilisé avec succès pour résoudre de grands problèmes tel que le gradient du champ électrique [114, 115].

Ce programme consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. L'usage des différents programmes est illustré dans la figure (II.5). L'initialisation consiste à exécuter des petits programmes auxiliaires qui génèrent:

- *nn*: Un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins facilitant ainsi le choix des rayons atomiques des sphères Muffin-Tin.
- *sgroup*: Détermine le groupe d'espace de la structure étudiée dans le fichier *case.struct*.
- *lstart*: un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différents orbitales sont traitées dans le calcul de structure de bandes, comme les états du cœur avec ou sans orbitales locales.
- *symmetry*: il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- *kgen*: il génère une maille dans la zone de Brillouin (le nombre de points k).
- *dstart*: il génère une densité de départ pour le cycle SCF (Self Consistent Field) par la superposition des densités atomiques générées dans *lstart*.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes:

- *lapw0*: génère potentiel pour la densité.
- *lapw1(up/dn)*: calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- *lapwso*: inclus le couplage spin orbite.
- *lapw2(up/dn)*: calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.
- *lcore*: calcul les états du cœur et les densités.
- *mixer*: mélange les densités d'entrée et de sortie.

La plus importante étape dans le calcul est l'initialisation. Un bon calcul qui donne un bon résultat nécessite un choix judicieux des paramètres de calcul ($R_{\alpha}^{min} k_{MAX}$, G_{MAX} et le nombre de $k(N_{kpt})$). Ces paramètres jouent un rôle important dans le calcul et sont déterminant pour la précision et le temps du calcul.

$R_{\alpha}^{min} k_{MAX}$: correspond au produit entre le plus petit rayon de la sphère atomique choisi et la plus grande valeur de k présente le cut-off des fonctions d'ondes qui limite le nombre des vecteurs du réseau réciproque qui entre dans le développement des fonctions d'ondes de Kohn-Sham sur les fonctions de la base LAPW, donc il limite la taille de la matrice de l'Hamiltonien. Le nombre de la base LAPW est proportionnel à $(k_{MAX})^3$ et le temps nécessaire pour résoudre l'équation séculaire est proportionnel à $(k_{MAX})^9$.

G_{MAX} : le cut-off dans l'espace réciproque qui limite le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement de la densité de charge et le potentiel dans la région interstitielle.

l_{MAX} : limite le nombre des harmoniques du réseau utilisé pour le développement de la densité de charge et le potentiel dans les sphères muffin-tin.

R_{MT} : le rayon de la sphère muffin-tin.

N_{kpt} : le nombre de points spéciaux (de haute symétrie) dans la zone irréductible de Brillouin utilisés pour l'intégration par la méthode des tétraèdres.

Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce au code WIEN2K [116] d'avoir accès aux différentes propriétés du solide telles que les moments magnétiques, énergie totale, la densité d'états totale (DOS) et partielles (PDOS), la structure de bandes électroniques, les constantes élastiques et les propriétés optiques.

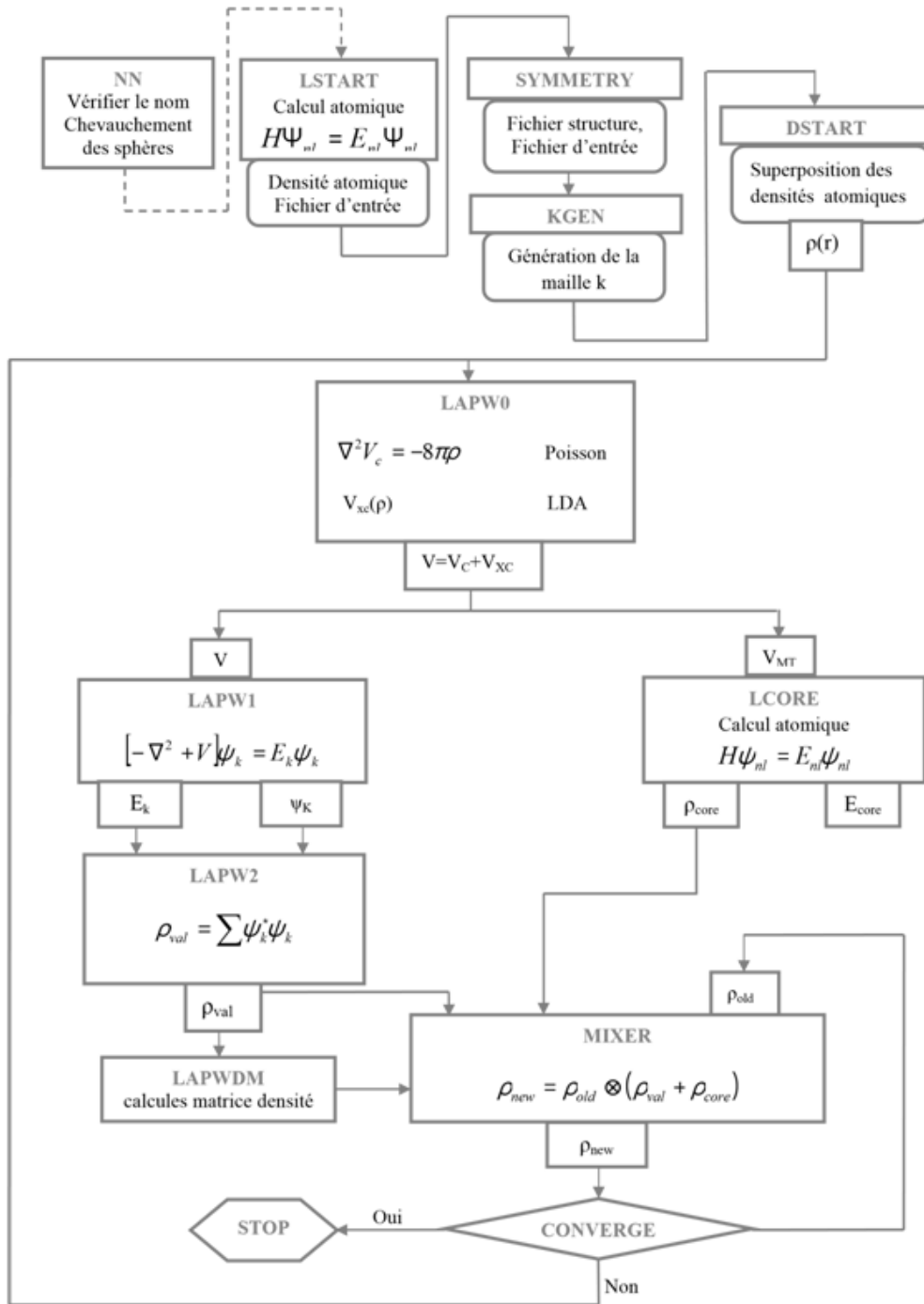


Fig. II.5 : Structure du programme WIEN2K [116]

Chapitre III : Résultats et Interprétations

I. Introduction

Les métaux alcalino-terreux sont des éléments chimiques qui constituent la deuxième colonne du tableau de classification périodique des éléments. On peut distinguer parmi les alcalino-terreux: Calcium (Ca), Strontium (Sr) et Baryum (Ba) qui présentent des propriétés particulières. Les éléments de cette série possèdent deux électrons dans leur couche de valence et leur configuration électronique la plus stable s'obtient par la perte de ces deux électrons pour former un cation doublement chargé.

Les métaux alcalino-terreux sont moins réactifs que les métaux alcalins, mais suffisamment pour qu'on ne les trouve pas à l'état libre dans la nature. Ils cèdent facilement leurs électrons, ce qui en fait de puissants agents réducteurs et de bons conducteurs électriques. Relativement friables, ils sont cependant malléables et ductiles. Par ailleurs, ils brûlent facilement dans l'air. Ces éléments sont caractérisés par une couleur argentée, une faible densité, une grande malléabilité, une réactivité immédiate aux halogènes, conduisant à des sels ioniques ainsi qu'avec l'eau (quoique celle-ci soit moins facile qu'avec les métaux alcalins) pour former des hydroxydes fortement basiques.

Les métaux alcalino-terreux ont un rôle biochimique très variable, certains étant indispensables, d'autres hautement toxiques, ou encore indifférents. Les six métaux alcalino-terreux sont très alcalins malgré une électronégativité légèrement supérieure en moyenne à celle des métaux dits proprement "alcalins". Les configurations électroniques et les paramètres physiques des éléments sont illustrés dans le tableau III.1. A l'état ordinaire, on remarque que les trois éléments Ca, Sr et Ba cristallisent dans une structure cubique (cfc ou cc) et sont paramagnétiques, contrairement à l'azote et au carbone qui cristallisent dans la structure hexagonale compact et présente un état diamagnétique. D'après l'échelle de Pauling [117], l'azote et le carbone qui sont des non-métaux, sont plus électronégatifs que les trois métaux alcalino-terreux.

Tableau III.1: Les configurations électroniques et les paramètres physiques des éléments considérés dans les matériaux étudiés.

Z	Série chimique	Configuration électronique	État ordinaire	Électronégativité Pauling [117]	Structure cristalline
Ca	20 Métal alcalino-terreux	[Ar] 4s ²	Paramagnétique	1.00	cfc
Sr	38 Métal alcalino-terreux	[Kr] 5s ²	Paramagnétique	0.95	cfc
Ba	56 Métal alcalino-terreux	[Xe] 6s ²	Paramagnétique	0.89	cc
C	6 Non-métal	[He] 2s ² 2p ²	Diamagnétique	2.55	hcp
N	7 Non-métal	[He] 2s ² 2p ³	Diamagnétique	3.04	hcp

II. Détails de calcul

Nous avons effectué des calculs de l'énergie totale à l'aide du formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT) [50, 60] en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées ainsi que des orbitales locales (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2K [116]. C'est une méthode dite « tous électron » et à « potentiel total ». C'est pour cette raison que cette approche est l'une des plus précises disponibles actuellement. L'énergie d'échange et de corrélation a été décrite avec l'approximation récente du gradient généralisée (GGA) avec la prescription PBEsol [118, 119] et l'approche modifiée de Becke-Johnson (mBJ) [120]. Les orbitales, la densité de charge et le potentiel ont été étendus en utilisant des harmoniques sphériques dans les sphères muffins-tin, avec un cut-off $l_{\max}=10$. Les ondes planes ont été utilisées dans la description de la région interstitielle.

Les configurations électroniques des atomes utilisées dans cette étude sont: Ca : $[\text{Ar}]4s^2$, Sr: $[\text{Kr}]5s^2$, Ba: $[\text{Xe}]6s^2$, N: $[\text{He}]2s^22p^3$ and C: $[\text{He}]2s^22p^2$. Dans nos calculs et pour les différentes structures étudiées, on a traité les états Ba ($6s^2$), Ca ($4s^2$), Sr ($5s^2$), N ($2s^2 2p^3$) et C ($2s^2 2p^2$) comme étant des états de valence. Les états Ba ($5s^25p^6$), Ca ($3s^23p^6$) et Sr ($4s^24p^6$) ont été choisis comme étant des états semi-cœurs. Les échantillonnages en utilisant l'approche de Monkhorst et Pack [121] des points spéciaux k de $11 \times 11 \times 11$ pour les structures cubiques (CsCl, NaCl et ZB), $10 \times 10 \times 13$ pour la structure tétragonale ($P4/nmm$), $14 \times 14 \times 7$ pour la structure NiAs, $13 \times 13 \times 7$ pour la structure WZ et $9 \times 10 \times 14$ pour la structure orthorhombique ($Pnma$) ont été utilisés pour l'intégration de la zone de Brillouin (BZ) afin de déterminer la convergence des énergies et des forces sur les atomes. Pour chaque volume sélectionné, toutes les phases considérées ont été complètement relaxées à leurs configurations d'équilibre par le calcul des forces sur les atomes. La valeur de $R_{\text{MT}} \times K_{\text{MAX}} = 9.0$ a été utilisée pour toutes les phases étudiées. Les calculs auto-cohérents ont convergé quand l'énergie totale est stable à 0.01 mRy.

Les valeurs des rayons muffin-tin (R_{MT}) propres à chaque type d'atome utilisés pour nos matériaux dans les différentes structures sont: 2.00 bohr pour l'atome Ca, 2.35 bohr pour l'atome Sr, 2.45 bohr pour l'atome Ba et 1.95 bohr pour les atomes C et N. L'énergie totale a été minimisée par rapport à la configuration électronique et pour chaque configuration de spin en utilisant des calculs tenant en compte la polarisation du spin. La densité d'états totale (DOS) a été obtenue en utilisant la méthode du tétraèdre modifiée de Blöchl [122] avec un maillage très dense de $12 \times 16 \times 24$ points k pour la phase $Pnma$ et de $17 \times 17 \times 17$ points k pour les phases NaCl et ZB. Le module de compressibilité a été déterminé en ajustant l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [123].

Les propriétés dynamiques des composés CaX , SrX et BaX avec (X=C ,N) dans les phases (NaCl, ZB et WZ) de plus la phase *Pnma* pour le (BaN et BaC), ont été déterminées par la méthode des déplacements finis implémentée dans le code PHONOPY [124], qui consiste à évaluer les fréquences à travers les forces calculées par le code WIEN2K [116], ces force sont générées par le déplacement d'un ion de sa position d'équilibre dans une super cellule. À notre connaissance, aucune donnée expérimentale n'a été rapportée pour les phases considérées dans la littérature.

Dans cette étude, des super cellules de $2 \times 2 \times 2$, $1 \times 1 \times 1$ et $2 \times 2 \times 1$ pour les phases cubiques (NaCl et ZB), *Pnma* et WZ ont été adoptées avec une amplitude de déplacement de 0.02 bohr. Pour éviter les erreurs dans le calcul de la densité d'états électronique et phonon, un maillage dense de $50 \times 50 \times 50$ d'échantillonnage Monkhorst-Pack a été utilisé [121].

Les différentes phases cristallines candidates CsCl, NaCl, zinc-blende (ZB), NiAs, wurtzite (WZ), tétragonale (*P4/nmm*) et *Pnma* (considérées dans notre étude) sont reporté dans le tableau III.2 (voir Fig. III.1).

Tableau III.2: Le groupe d'espace et les coordonnées Wyckoff des différentes structures cristallines utilisées dans notre calcul : CsCl, NaCl, ZB, NiAs, WZ, tétragonale (*P4/nmm*) et orthorhombique (*Pnma*).

	N°	Groupe d'espace	Cation	Anion
CsCl (B2)	221	<i>Pm$\bar{3}m$</i>	0,0,0	1/2, 1/2, 1/2
NaCl (B1)	225	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	0,0,0	1/2, 1/2, 1/2
ZB (B3)	216	<i>F4$\bar{3}m$</i>	0,0,0	1/4,1/4,1/4
NiAs (B8₁)	194	<i>P6₃/mmc</i>	0,0,0	1/3,2/3,1/4
WZ (B4)	186	<i>P6₃mc</i>	1/3,2/3,0	2/3,1/3, <i>u</i>
B2 désordonnée	129	<i>P4/nmm</i>	1/4,1/4, <i>z</i>	3/4,1/4,1/2
<i>Pnma</i>	62	<i>Pnma</i>	<i>x,1/4,<i>z</i></i>	<i>x,1/4,<i>z</i></i>

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

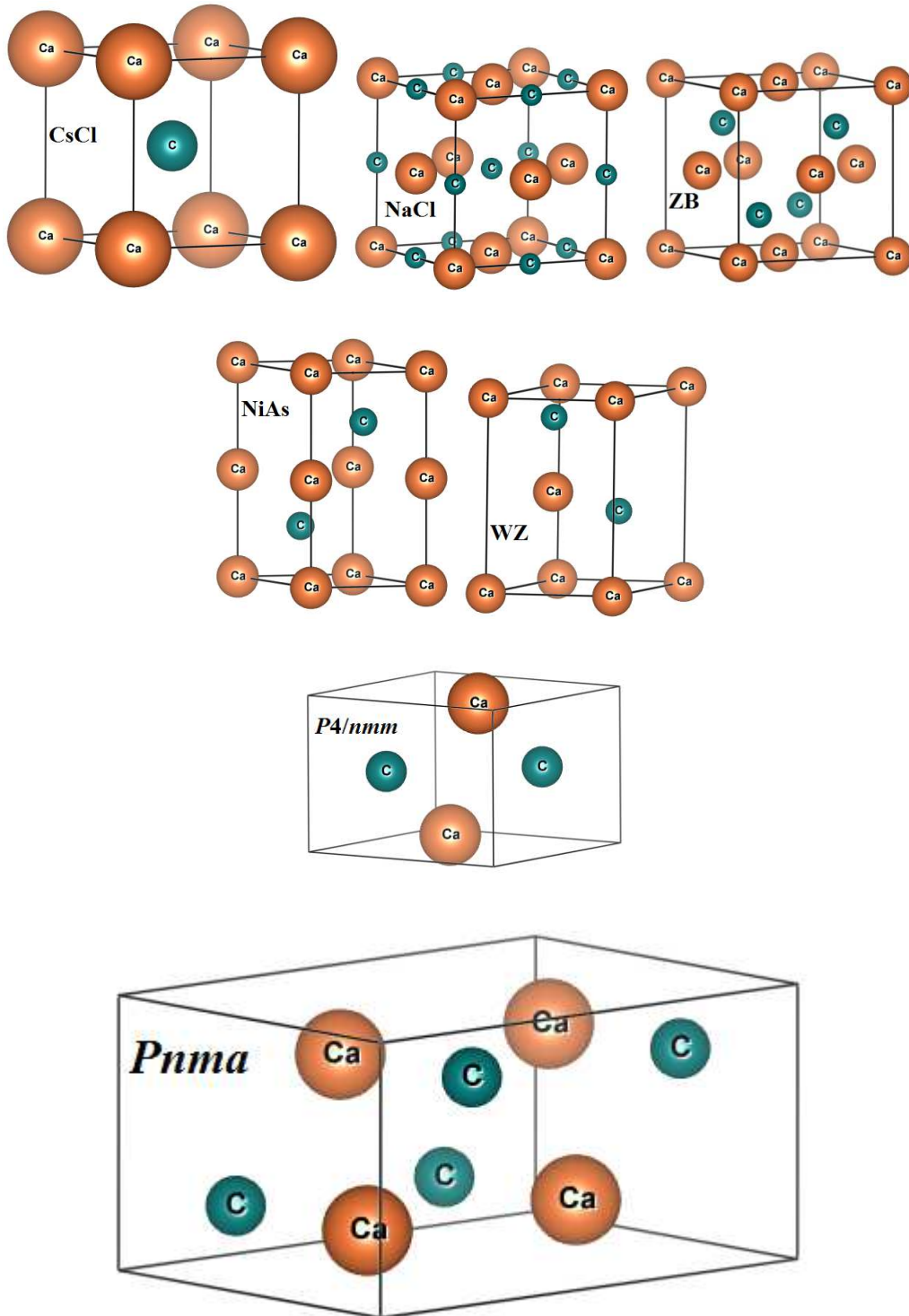


Fig. III.1: Les différentes phases cristallines utilisées dans notre calcul: CsCl, NaCl, ZB, NiAs, WZ, tétragonale ($P4/nmm$) et orthorhombique ($Pnma$).

III. Les propriétés structurales

Pour accéder aux propriétés physiques dans un calcul *ab-initio*, il faut passer par l'optimisation de la géométrie qui consiste à l'évaluation des paramètres structuraux correspondants à chaque composé.

La procédure utilisée pour la détermination des propriétés structurales au voisinage de l'équilibre, consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différente valeur de volume, du facteur c/a ensuite des paramètres internes. Le résultat final de ce processus est un ensemble de valeurs de l'énergie d'équilibre en fonction du volume de la maille $E(V)=E_{\min}(V, b/a, c/a$ et les paramètres internes). Les courbes obtenues ont été ajustés par l'équation d'état de Murnaghan [123] donnée par la formule suivante:

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

avec E : l'énergie totale, E_0 : l'énergie de l'état fondamental, V_0 : volume d'équilibre à l'état fondamental, V : volume de la cellule, B : module de compressibilité (rigidité) et B' : la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression. Les paramètres du réseau à l'équilibre sont donnés par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$.

Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}, \quad (\text{III.2})$$

et la dérivée du module de compressibilité B' est déterminée à partir de l'équation (III.1). Afin de déterminer la phase la plus stable; les deux états magnétique et ferromagnétique ont été considérées pour tous les composés, en effectuant deux types de calculs différents sans polarisation du spin (NSP) et avec polarisation du spin (SP).

L'optimisation structurale des phases cubiques (CsCl, NaCl et ZB) est simple, car on a que le paramètre du réseau a . Elle s'effectue, en calculant l'énergie totale en fonction du volume V . Pour les phases hexagonales, NiAs et WZ et tétragonale ($P4/nmm$), l'optimisation structurale s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction des deux variables V et c/a , en ajoutant l'optimisation des paramètres internes, u pour la phase WZ et z pour la phase tétragonale. Pour la phase orthorhombique ($Pnma$), l'optimisation structurale s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction des trois variables $V, b/a$ et c/a en ajoutant l'optimisation des paramètres internes x et z .

III.1 Les propriétés structurales des composés CaN et CaC

Les courbes de l'énergie totale en fonction du volume de l'état ferromagnétique (FM) et l'état non-magnétique (NM) des composés CaN et CaC dans sept phases (NaCl, CsCl, ZB, WZ, NiAs, $P4/nmm$ et $Pnma$) sont présentées sur la figure III.2.

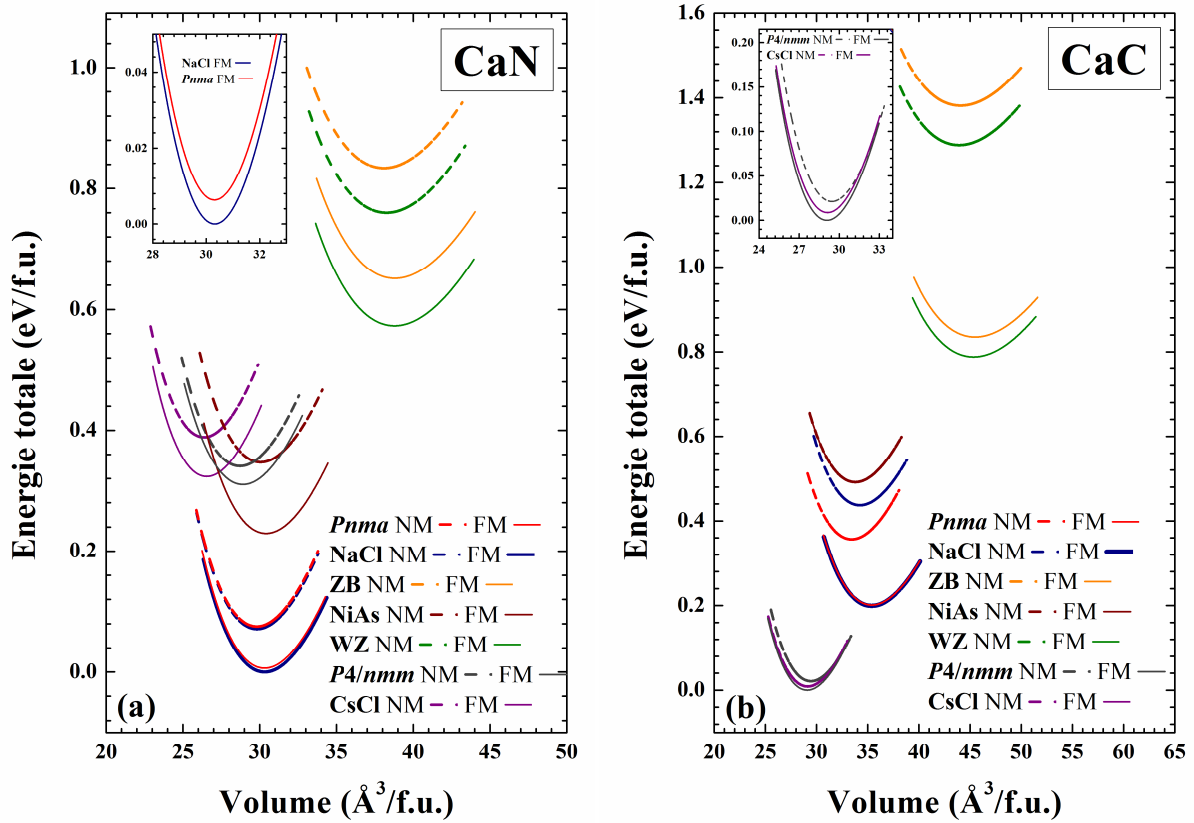


Fig. III.2: Calcul non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume des deux composés (a) CaN et (b) CaC dans les phases NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WZ (B4), NiAs (B8₁), tétragonale ($P4/nmm$) et orthorhombique ($Pnma$) en utilisant GGA-PBEsol.

Comme le montre la figure III.2, l'état ferromagnétique (FM) du composé CaN dans la structure NaCl est la phase la plus stable, tandis que la phase tétragonale ($P4/nmm$), juste au dessus de la phase CsCl non-magnétique (NM), est la plus stable pour le composé CaC.

Les résultats de l'optimisation structurale pour les différentes phases des composés CaN et CaC sont donnés dans les tableaux III.3 et III.4, respectivement. A travers les tableaux III.3 et III.4, on remarque que le paramètre de réseau calculé pour chaque phase du CaN est plus petit que celui de CaC, tandis que le module de compressibilité du CaN est plus grand que celui de CaC.

La tendance générale, à savoir, que LSDA sous-estime le paramètre de réseau et GGA-PBE le surestime, tandis que GGA-PBEsol donne des résultats beaucoup mieux équilibré, est clairement

visible dans les tableaux III.3 et III.4. On peut remarquer que nos calculs des propriétés structurales sont plus proches des valeurs moyennes obtenues par les deux approximations LSDA et GGA-PBE rapporté dans la littérature en comparaison avec les résultats obtenus par LSDA [19, 20, 22, 23, 27] et GGA-PBE [19, 21, 25-27, 29] pour CaN et LSDA [23] et GGA-PBE [15, 17, 23, 26, 30-32] pour CaC. La précision de nos valeurs calculées obtenues avec GGA-PBEsol, pourrait être attribuée au fait que GGA-PBEsol a été conçu pour corriger la sous-estimation de la GGA-PBE des valeurs de liaison dans les solides [118], toutefois, pour un composé donné, la différence varie très peu d'une fonctionnelle à l'autre [125].

Tableau III.3: Les valeurs des calculs non spin-polarisé et spin-polarisé en utilisant GGA-PBEsol des paramètres de réseau d'équilibre (a (en Å), b/a , c/a), des positions Wyckoff d'équilibre optimisées (x , z), du module de compressibilité B (en GPa) et sa dérivée (B'), de l'énergie de cohésion E_{coh} (en eV/atome) et de l'énergie de formation E_f (en eV/atome) du CaN dans les différentes phases NaCl, CsCl, ZB, WZ, NiAs, tétragonale ($P4/nmm$) et orthorhombique $Pnma$, comparées à d'autres résultats théoriques.

CaN			a	b/a	c/a	x	z	B	B'	E_{coh}	E_f
CsCl		NSP	2.98					100	4.03		
		SP	2.98					98	4.19	3.99	-0.23
	[19]	LSDA	3.35					113	4.62	4.63	
	[20]	LSDA						117			
	[19]	GGA	3.25					97	3.86	4.07	
NaCl	[20]	GGA						89			-10.8
	[21]	GGA									
		NSP	4.92					92	4.22		
		SP	4.95					89	4.00	4.15	-0.39
	[19]	LSDA	5.52					100	4.07	4.78	
	[20]	LSDA						102			
	[22]	LSDA	5.53								
	[23]	LSDA	4.85								-0.62
	[19]	GGA	5.02					92	3.89	4.27	
	[20]	GGA	5.02					81			
	[20]	GGA						88			
	[21]	GGA	5.02								-11.2
	[24]	GGA	5.03							4.49	
	[25]	GGA	5.00							3.74	-0.78
	[26]	GGA	5.02					83		3.775	
[27]	GGA	5.02									
[28]	GGA	5.02									
[26]	HSE	5.02					85		3.43		
ZB		NSP	5.34					62	4.15		
		SP	5.37					62	4.09	3.83	-0.06
	[19]	LSDA	5.95					69	3.92	4.37	
	[27]	LSDA	5.31								
	[19]	GGA	5.35					65	3.82	3.93	
	[21]	GGA									-10.7
	[25]	GGA	5.40							3.37	
	[26]	GGA	5.45					56		3.495	
	[27]	GGA	5.45								
	[29]	GGA	5.59								
[26]	HSE	5.46					57		3.185		
NiAs		NSP	3.34		1.86			87	3.98		
		SP	3.35		1.86			85	4.02	4.04	-0.27
	[25]	GGA	3.49		1.83					3.45	
	[26]	GGA						79		3.675	
WZ	[26]	HSE						80		3.32	
		NSP	3.82		1.58		0.379	63	3.97		
		SP	3.83		1.60		0.378	63	3.95	3.87	-0.10
	[21]	GGA									-11.1
	[26]	GGA						63		3.655	
$P4/nmm$	[26]	HSE						63		3.315	
		NSP	4.19		0.780		0.178	90	4.11		
		SP	4.25		0.753		0.171	85	3.54	4.00	-0.23
$Pnma$		NSP	6.86	0.717	0.516	0.125	0.752	92	4.19		
						0.376	0.249				
		SP	7.86	0.716	0.500	0.125	0.757	89	4.10	4.15	-0.39
					0.376	0.249					

Tableau III.4: Les valeurs des calculs non spin-polarisé et spin-polarisé en utilisant GGA-PBESol des paramètres de réseau d'équilibre (a (en Å), b/a , c/a), des positions Wyckoff d'équilibre optimisées (x , z), du module de compressibilité B (en GPa) et sa dérivée (B'), de l'énergie de cohésion E_{coh} (en eV/atome) et de l'énergie de formation E_f (en eV/atome) du CaC dans les différentes phases NaCl, CsCl, ZB, WZ, NiAs, tétragonale ($P4/nmm$) et orthorhombique $Pnma$, comparées à d'autres résultats théoriques.

CaC			a	b/a	c/a	x	z	B	B'	E_{coh}	E_f
CsCl		NSP	3.08					82	4.02		
		SP	3.08					82	4.06	3.89	1.06
NaCl	[30]	GGA	3.13					62			2.10
		NSP	5.15					69	4.14		
		SP	5.21					66	4.34	3.79	1.15
	[23]	LSDA	5.12								-0.02
	[26]	GGA	5.29					60		3.77	
	[30]	GGA	5.29								2.10
	[31]	GGA	5.29								
	[26]	HSE	5.30					62		3.53	
ZB		NSP	5.61					44	3.83		
		SP	5.67					45	4.03	3.48	1.47
	[26]	GGA	5.75					42		3.50	
	[30]	GGA	5.75							3.26	2.60
	[32]	GGA	5.75								
	[15]	GGA	5.74								
	[17]	GGA	5.75								
	[26]	HSE	5.75					42		3.26	
NiAs		NSP	3.33		2.12			70	4.01		
		SP	3.33		2.12			70	4.02	3.65	1.30
	[26]	GGA	3.64		1.78			57		3.66	
	[30]	GGA	3.64		1.78					3.42	2.30
	[26]	HSE	3.64		1.78			59		3.42	
WZ		NSP	4.01		1.57		0.382	46	3.88		
		SP	4.04		1.58		0.378	45	3.73	3.50	1.45
	[26]	GGA	4.38		1.21			48		3.62	
	[30]	GGA	4.38		1.21					3.39	2.40
	[18]	GGA	3.93		1.76						
	[26]	HSE	4.38		1.21			49		3.39	
$P4/nmm$		NSP	4.36		0.71		0.073	81	4.20		
		SP	4.36		0.70		0.018	83	4.26	3.89	1.05
$Pnma$		NSP	8.10	0.63	0.34	0.125	0.751	71	3.91		
						0.376	0.248				
		SP	7.36	0.71	0.50	0.125	0.752	66	4.09	3.79	1.15
						0.376	0.249				

Nous avons évalué l'énergie de formation des composés CaN et CaC dans différentes phases en utilisant l'équation ci-dessous [126-128]:

$$E_f^{CaX} = E^{CaX} - E^{Ca} - E^X, \quad (III.3)$$

où E^{CaX} sont les énergies totales d'équilibre des composés CaX ($X = C, N$), E^{Ca} et E^X sont les potentiels chimiques des atomes de Ca et X, respectivement. Nous avons adopté, la phase fcc ($Fm\bar{3}m$) pour l'atome de Ca, la phase hcp ($P6_3/mmc$) pour l'atome du carbone et la phase γ ($P4_2/mnm$) pour l'état fondamental de l'azote solide [129] dans les calculs du potentiel chimique.

En général, une valeur négative de l'énergie de formation, indique que la formation d'un composé donné est énergétiquement favorable à partir de ses éléments constitutifs. Les énergies de formation calculées pour les différentes phases sont reportées dans les tableaux III.3 et III.4 pour les composés CaN et CaC, respectivement. Dans cette étude, la formation du composé CaN dans toutes les phases est favorable alors que celle des composés CaC ne l'est pas. Notre valeur calculée de l'énergie de formation du composé CaN dans la phase NaCl est d'environ -0.39 eV/atome, comparable à celle de -0.62 eV/atome obtenue par Yogeswari et Kalpana [23] en utilisant LSDA. Cette énergie de formation négative signifie que le composé CaN dans la phase NaCl se formerait dans des conditions d'équilibre. Pour le composé CaC dans la phase NaCl, nous avons obtenu une valeur positive de 1.15 eV/atome, ce qui est en accord avec la valeur calculée (2.10 eV/atome) de Nourbakhsh *et coll.* [30] en utilisant la GGA.

Nous avons également calculé l'énergie de cohésion des composés CaN et CaC, donnée par la différence entre l'énergie totale par atome dans le composé et les énergies totales des atomes libres. Les énergies de cohésion des composés CaX (X = N et C) sont calculées en utilisant la relation suivante:

$$E_{\text{coh}}^{\text{CaX}} = \frac{-E_{\text{tot}}^{\text{CaX}} + Z \times (E_{\text{tot}}^{\text{Ca}} + E_{\text{tot}}^{\text{X}})}{Z}, \quad (\text{III.4})$$

où $E_{\text{tot}}^{\text{CaX}}$ est l'énergie totale FM du composé CaX, $E_{\text{tot}}^{\text{Ca}}$ et $E_{\text{tot}}^{\text{X}}$ sont les énergies totales des composants atomiques.

Les valeurs calculées des énergies de cohésion sont présentées dans les tableaux III.3 et III.4, elles sont comprises entre 3.83 – 4.15 eV/atome et 3.26 – 3.89 eV/atome pour les composés CaN et CaC, respectivement. Nous constatons que la différence d'énergie de cohésion entre les phases considérées pour les composés CaX est très faible. L'énergie de cohésion représente la quantité d'énergie nécessaire pour décomposer un composé en atomes isolés, peut être considérée comme indicateur de la force de liaison. Les phases NaCl et CsCl présentent les valeurs les plus élevées de l'énergie de cohésion pour les composés CaN (4.15 eV/atome) et CaC (3.89 eV/atome), respectivement. Ainsi, en utilisant l'énergie de cohésion comme critère de stabilité, nous constatons que les phases NaCl et CsCl seraient les phases les plus favorables pour les composés CaN et CaC, respectivement.

III.2 Les propriétés structurales des composés SrN et SrC

L'énergie totale en fonction du volume pour SrN et SrC a été calculé en considérant l'état ferromagnétique (FM) et l'état non magnétique (NM) des composés dans les phases (NaCl, CsCl,

ZB, WZ, NiAs, $P4/nmm$ et $Pnma$); comme indiqué dans la Figure III.3, la phase NaCl ferromagnétique (FM) du composé SrN est énergétiquement la plus stable, tandis que la phase CsCl non-magnétique (NM) est la plus stable pour le composé SrC.

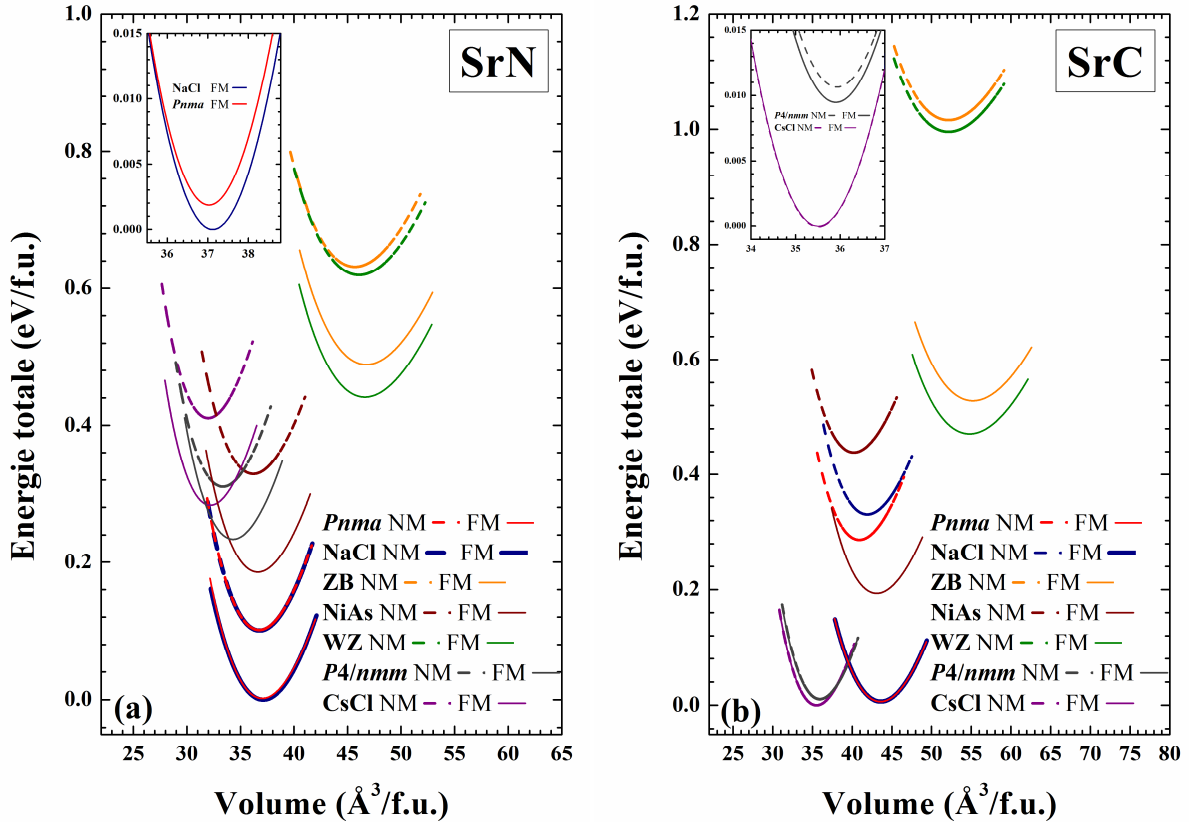


Fig. III.3: Calcul non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume des deux composés (a) SrN et (b) SrC dans les phases NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WZ (B4), NiAs ($B8_1$), tétragonale ($P4/nmm$) et orthorhombique ($Pnma$) en utilisant GGA-PBEsol.

Les paramètres de réseau calculés et les modules de compressibilité sont présentés dans les tableaux III.5 et III.6 pour les différentes phases des composés SrN et SrC considérés. Nous constatons que nos valeurs calculées en utilisant la paramétrisation GGA-PBEsol, sont inférieures à ceux calculés par l'approche GGA-PBE pour le SrN [18, 19, 21, 24, 25, 27, 29] et SrC [17, 31-34] mais plus élevée que ceux obtenues par l'approche LSDA pour le SrN [19, 23, 27] et SrC [23], respectivement. Il est à noter que GGA-PBEsol est conçu pour donner de meilleures propriétés structurales dans les solides [118], cependant, dans certains cas, la différence d'une fonctionnelle à une autre peut être minime [125].

Nous constatons que les paramètres de réseau calculés pour le composé SrN dans toutes les phases sont inférieurs à ceux du composé SrC, tandis que les modules de compressibilité sont plus grands.

Tableau III.5: Les valeurs des calculs non spin-polarisé et spin-polarisé en utilisant GGA-PBEsol des paramètres de réseau d'équilibre (a (en Å), b/a , c/a), des positions Wyckoff d'équilibre optimisées (x , z), du module de compressibilité B (en GPa) et sa dérivée (B'), de l'énergie de cohésion E_{coh} (en eV/atome) et de l'énergie de formation E_f (en eV/atome) du SrN dans les différentes phases NaCl, CsCl, ZB, WZ, NiAs, tétragonale ($P4/nmm$) et orthorhombique $Pnma$, comparées à d'autres résultats théoriques.

SrN			a	b/a	c/a	x	z	B	B'	E_{coh}	E_f
CsCl		NSP	3.17					82	4.31		
		SP	3.18					80	4.40	3.66	-0.05
	[19]	LSDA	3.14					94	4.82	4.39	
	[19]	GGA	3.92					50	3.92	3.02	
NaCl	[21]	GGA									-10.5
		NSP	5.28					75	3.86		
		SP	5.29					67	3.06	3.80	-0.19
	[23]	LSDA	5.13								-0.57
	[19]	LSDA	5.22					83	5.01	4.54	
	[35]	LSDA	5.23					75	3.98		
	[19]	GGA	5.35					70	3.90	4.04	
	[21]	GGA	5.37								-10.8
	[24]	GGA	5.40							4.28	
	[25]	GGA	5.40							3.39	-0.26
ZB	[28]	GGA	5.38								
	[35]	GGA	5.38					62	3.88		
		NSP	5.67					52	4.45		
		SP	5.72					50	3.99	3.56	0.06
	[27]	LSDA	5.66								
	[19]	LSDA	5.61					58	3.69	4.24	
	[19]	GGA	5.83					43	3.89	3.80	
	[21]	GGA									-10.5
	[25]	GGA	5.82							3.08	
	[27]	GGA	5.82								
NiAs	[29]	GGA	6.00								
		NSP	3.60		1.79			69	4.36		
		SP	3.61		1.79			69	4.27	3.71	-0.10
WZ	[25]	GGA	3.65		1.93					3.09	
		NSP	4.05		1.60		0.381	50	3.72		
$P4/nmm$		SP	4.07		1.60		0.377	50	4.20	3.58	0.03
	[21]	GGA									-10.8
		NSP	4.41		0.78		0.134	78	4.31		
$Pnma$		SP	4.50		0.76		0.150	74	4.29	3.68	-0.07
		NSP	7.46	0.71	0.50	0.125	0.750	74	4.23		
		SP	7.45	0.70	0.51	0.124	0.749	68	4.11	3.80	-0.19
					0.375	0.249					
					0.376	0.249					

Nous avons évalué l'énergie de formation des composés SrN et SrC dans différentes phases en utilisant l'équation ci-dessous [126]:

$$E_f^{SrX} = E^{SrX} - E^{Sr} - E^X, \quad (\text{III.5})$$

où E^{SrX} sont les énergies totales d'équilibre des composés SrX, E^{Sr} et E^{X} sont les potentiels chimiques des atomes Sr et X (où X = C et N), respectivement. Dans les calculs du potentiel chimique, nous avons considéré les éléments dans leur phase solide telle que : la phase *fcc* ($Fm-3m$) pour l'atome Sr, la phase *hcp* ($P6_3/mmc$) pour l'atome C et la phase γ ($P4_2/mnm$) l'atome N [129].

Tableau III.6: Les valeurs des calculs non spin-polarisé et spin-polarisé en utilisant GGA-PBEsol des paramètres de réseau d'équilibre (a (en Å), b/a , c/a), des positions Wyckoff d'équilibre optimisées (x , z), du module de compressibilité B (en GPa) et sa dérivée (B'), de l'énergie de cohésion E_{coh} (en eV/atome) et de l'énergie de formation E_f (en eV/atome) du SrC dans les différentes phases NaCl, CsCl, ZB, WZ, NiAs, tétragonale ($P4/nmm$) et orthorhombique $Pnma$, comparées à d'autres résultats théoriques.

SrC		a	b/a	c/a	x	z	B	B'	E_{coh}	E_f
CsCl	NSP	3.29					66	4.31		
	SP	3.29					66	4.29	3.50	1.29
NaCl	NSP	5.51					53	4.18		
	SP	5.59					51	3.07	3.50	1.30
	[23] LSDA	5.40								-0.01
	[38] LSDA	5.50					73			
	[38] GGA	5.66					47			
	[31] GGA	5.67								
ZB	[33] GGA	5.67								
	NSP	5.93					36	3.77		
	SP	6.04					37	3.58	3.24	1.56
	[17] GGA	6.15								
NiAs	[32] GGA	6.14								
	[34] GGA	6.13								
	NSP	3.73		1.79			52	3.97		
WZ	SP	3.82		1.79			50	4.00	3.41	1.39
	NSP	4.19		1.64		0.374	35	4.13		
	SP	4.31		1.58		0.379	37	3.65	3.27	1.53
[18] GGA	4.13		1.78							
$P4/nmm$	NSP	4.62		0.73		0.070	65	4.12		
	SP	4.63		0.72		0.068	65	4.10	3.50	1.30
$Pnma$	NSP	8.52	0.65	0.41	0.124	0.750	56	4.02		
					0.376	0.249				
	SP	7.95	0.70	0.49	0.126	0.750	50	2.66	3.50	1.30
					0.376	0.249				

Les énergies de formation calculées pour les différentes phases sont rapportées dans les tableaux III.5 et III.6 pour les composés SrN et SrC, respectivement. Dans cette étude, la formation du composé SrN dans toutes les phases est favorable alors que celle des composés SrC ne l'est pas. Notre valeur calculée de l'énergie de formation du composé SrN dans la phase NaCl est d'environ -0.19 eV/atome, ce qui est comparable à celle de -0.57 et -0.26 eV obtenue par Yogeswari et Kalpana [23] et Volnianska *et coll.* [25] en utilisant LSDA et GGA, respectivement. Cette valeur négative de l'énergie de formation, signifie que le composé SrN dans la phase NaCl se formerait dans des conditions d'équilibre. Pour le composé SrC dans la phase NaCl, nous avons obtenu une valeur

positive de 1.30 eV/atome, ce qui est en désaccord avec les calculs LSDA de Yogeswari et Kalpana [23]. Nous avons également calculé l'énergie de cohésion des composés SrN et SrC, qui correspond à la différence entre l'énergie totale par atome dans le composé et l'énergie totale des atomes libres. Les énergies de cohésion des composés SrX (X = C et N) ont été calculées en utilisant la relation suivante:

$$E_{\text{coh}}^{\text{SrX}} = -E_{\text{tot}}^{\text{SrX}} + E_{\text{tot}}^{\text{Sr}} + E_{\text{tot}}^{\text{X}}, \quad (\text{III.6})$$

où, $E_{\text{tot}}^{\text{SrX}}$ est l'énergie totale FM du composé SrX, $E_{\text{tot}}^{\text{Sr}}$ et $E_{\text{tot}}^{\text{X}}$ sont les énergies totales des composants atomiques.

Les valeurs calculées des énergies de cohésion sont présentées dans les tableaux III.5 et III.6, elles sont comprises entre 3.56 et 3.80 eV/atome et entre 3.24 et 3.50 eV/atome pour les composés SrN et SrC respectivement. Nous constatons que la différence d'énergies de cohésion entre les phases considérées pour les composés SrX est très faible. Les phases NaCl et *Pnma* présentent les valeurs les plus élevées, de 3.80 et 3.50 eV/atome pour les composés SrN et SrC, respectivement. Ainsi, en utilisant l'énergie de cohésion comme critère de stabilité, nous constatons que les phases NaCl et *Pnma* sont les phases les plus favorables pour ces composés.

III.2 Les propriétés structurales des composés BaN et BaC

La figure III.4 présente les courbes de l'énergie totale en fonction du volume de l'état ferromagnétique (FM) et l'état non-magnétique (NM) des composés BaN et BaC dans sept phases (NaCl, CsCl, ZB, WZ, NiAs, *P4/nmm* et *Pnma*), dont il est clairement visible que la phase *Pnma* ferromagnétique (FM) du composé BaN et BaC est énergétiquement la plus stable, que les autres phases considérées.

Les paramètres de réseau, le module de compressibilité, la dérivée du module de compressibilité, les énergies de cohésion et les énergies de formation sont reportés dans les tableaux III.7 et III.8

Pour toutes les phases considérées, le paramètre de réseau calculé du BaN est inférieur à celui du composé BaC, tandis que le module de compressibilité du BaN est supérieur à celui du composé BaC. Nous constatons que la valeur calculée du module de compressibilité du composé BaC est d'environ 30% inférieure à celle du composé BaN. La valeur faible du module de compressibilité du composé BaC relativement au BaN est incompatible avec la diminution du module de compressibilité lorsque le rayon ionique de l'anion augmente [130].

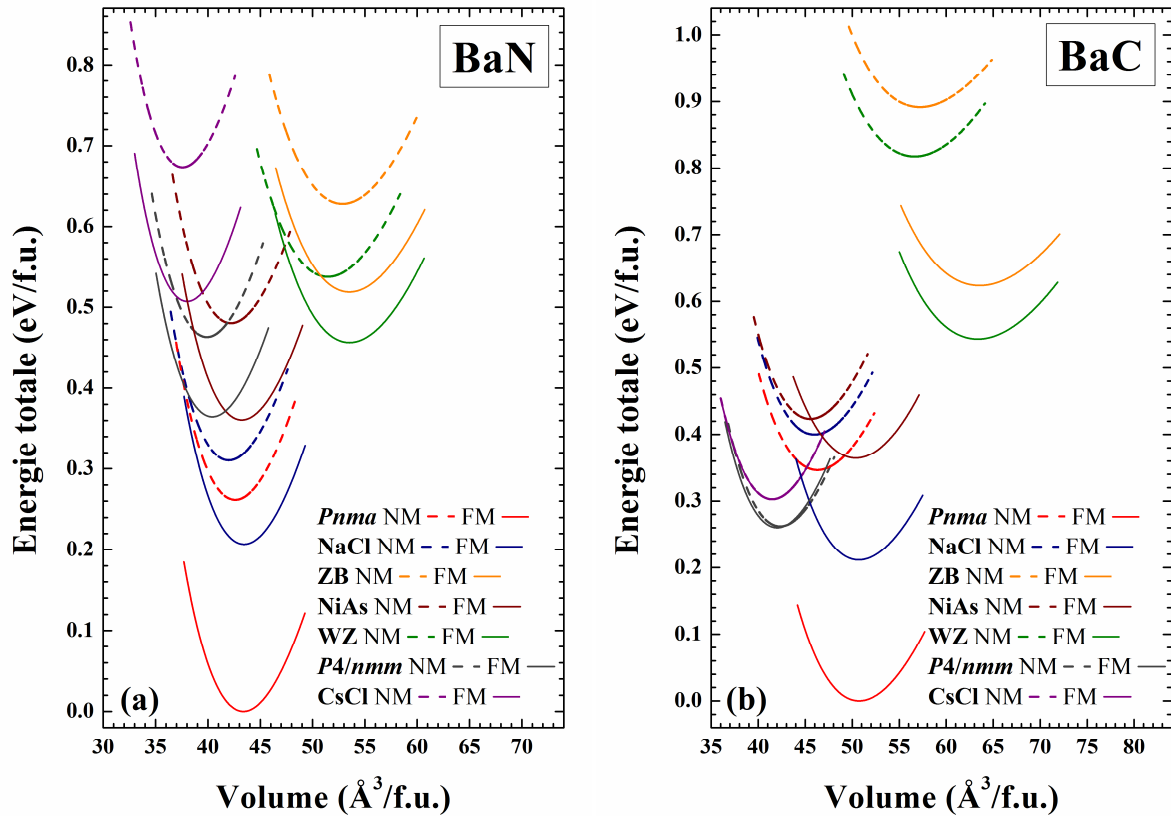


Fig. III.4: Calcul non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume des deux composés (a) BaN et (b) BaC dans les phases NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WZ (B4), NiAs (B8₁), tétragonale (*P4/nmm*) et orthorhombique (*Pnma*) en utilisant GGA-PBEsol.

De plus le BaN présente un paramètre de réseau plus petit et un module de compressibilité supérieur relativement au BaC, parce que l'azote a un électron de valence de plus que le carbone, donc la force de liaison *p-d* dans le BaN est supérieur à celle dans le BaC. Autres calculs théoriques [131] sont en accord avec cette tendance présente dans d'autres composés, où la tendance la plus évidente pour les éléments de transition à base de carbures et de nitrures est l'augmentation considérable du module de compressibilité lorsque le nombre d'électrons de valence augmente. Ce résultat peut indiquer que l'électron supplémentaire de l'azote par rapport au carbone contribue à la force de liaison du BaN et la renforce.

Tableau III.7: Les valeurs des calculs non spin-polarisé et spin-polarisé en utilisant GGA-PBEsol des paramètres de réseau d'équilibre (a (en Å), b/a , c/a), des positions Wyckoff d'équilibre optimisées (x , z), du module de compressibilité B (en GPa) et sa dérivée (B'), de l'énergie de cohésion E_{coh} (en eV/atome) et de l'énergie de formation E_f (en eV/atome) du BaN dans les différentes phases NaCl, CsCl, ZB, WZ, NiAs, tétragonale ($P4/nmm$) et orthorhombique $Pnma$, comparées à d'autres résultats théoriques.

BaN			a	b/a	c/a	x	z	B	B'	E_{coh}	E_f
CsCl		NSP	3.35					67	4.41		
		SP	3.36					68	4.46	3.57	0.05
	[19]	LSDA	2.94					81	4.09	4.17	
	[19]	GGA	3.82					98	3.82	3.35	
NaCl		NSP	5.52					61	4.88		
		SP	5.58					61	3.89	3.72	-0.10
	[19]	LSDA	4.87					68	3.62	4.35	
	[23]	LSDA	5.47								-0.55
	[19]	GGA	5.94					70	3.92	3.83	
	[24]	GGA	5.69								
	[25]	GGA	5.55							3.56	-0.37
[28]	GGA	5.68									
ZB		NSP	5.96					44	3.83		
		SP	5.98					42	4.01	3.57	0.06
	[19]	LSDA	5.28					48	4.01	4.16	
	[19]	GGA						43	3.89	3.70	
	[25]	GGA	5.92							3.43	
	[29]	GGA	6.45								
NiAs		NSP	3.81		1.77			60	4.61		
		SP	3.84		1.77			60	4.26	3.65	-0.02
	[25]	GGA	3.81		1.73					3.41	
WZ		NSP	4.22		1.58		0.373	44	4.28		
		SP	4.26		1.60		0.376	43	3.87	3.60	0.03
$P4/nmm$		NSP	4.65		0.794		0.156	64	4.15		
		SP	4.68		0.786		0.158	61	4.26	3.64	-0.02
$Pnma$		NSP	7.49	0.812	0.499	0.125	0.754	64	4.50		
						0.375	0.249				
		SP	7.86	0.716	0.500	0.125	0.757	61	4.38	3.83	-0.20
					0.376	0.249					

Nos calculs des propriétés structurales en utilisant l'approche GGA-PBEsol sont approximativement une moyenne des approches LSDA et GGA-PBE rapportées dans la littérature. Nous avons comparé les résultats GGA-PBEsol obtenues dans la présente étude aux données théoriques obtenues par différentes méthodes, LSDA [19, 23] et GGA-PBE [19, 24, 25, 28, 29] pour le composé BaN et LSDA [23] et GGA-PBE [17, 18, 31-34] pour le composé BaC.

Tableau III.8: Les valeurs des calculs non spin-polarisé et spin-polarisé en utilisant GGA-PBEsol des paramètres de réseau d'équilibre (a (en Å), b/a , c/a), des positions Wyckoff d'équilibre optimisées (x , z), du module de compressibilité B (en GPa) et sa dérivée (B'), de l'énergie de cohésion E_{coh} (en eV/atome) et de l'énergie de formation E_f (en eV/atome) du BaC dans les différentes phases NaCl, CsCl, ZB, WZ, NiAs, tétragonale ($P4/nmm$) et orthorhombique $Pnma$, comparées à d'autres résultats théoriques.

BaC			a	b/a	c/a	x	z	B	B'	E_{coh}	E_f
CsCl		NSP	3.46					53	3.84		
		SP	3.46					53	3.82	3.38	1.43
NaCl		NSP	5.69					45	4.40		
		SP	5.88					42	4.40	3.42	1.38
		[23] LSDA	5.59								
		[23] LSDA	5.72								0.01
		[31] GGA	6.00								
		[33] GGA	6.00								
ZB		NSP	6.12					29	5.12		
		SP	6.33					27	4.22	3.22	1.59
		[32] GGA	6.51								
		[17] GGA	6.49								
		[34] GGA	6.48								
NiAs		NSP	3.86		1.82			48	4.37		
		SP	4.00		1.82			39	3.01	3.35	1.46
WZ		NSP	4.30		1.65		0.367	31	3.83		
		SP	4.54		1.57		0.382	30	4.26	3.26	1.55
		[18] GGA	4.41		1.795						
$P4/nmm$		NSP	4.67		0.833		0.120	53	4.37		
		SP	4.67		0.826		0.109	54	4.14	3.40	1.41
$Pnma$		NSP	7.63	0.837	0.417	0.125	0.754	43	4.13		
						0.376	0.249				
		SP	8.17	0.717	0.520	0.125	0.757	43	4.09	3.53	1.28
					0.376	0.249					

Nous avons évalué l'énergie de formation des composés BaN et BaC dans différentes phases en utilisant l'équation ci-dessous [126-128]:

$$E_f^{BaX} = E^{BaX} - E^{Ba} - E^X, \quad (III.7)$$

où E^{BaX} sont les énergies totales des composés BaX (X=N et C) calculées à l'équilibre, et E^{Ba} et E^X sont les énergies totales du Ba et X par atome, que nous avons évaluées dans la phase *bcc* ($Im-3m$) pour Ba, la phase *hcp* ($P6_3/mmc$) pour carbone et la phase γ ($P4_1/mnm$) pour l'état fondamental de l'azote solide [129]. La valeur négative de l'énergie de formation indique que la formation des composés BaX (X=N et C) est favorable à partir de leurs éléments constitutifs.

Les énergies de formation calculées pour les différentes phases sont listées dans les tableaux III.7 et III.8 pour les composés BaN et BaC, respectivement. L'énergie de formation calculée pour le composé BaN dans la phase NaCl est de -0.10 eV/atome comparable à -0.55 eV, valeur obtenue par Yogeswari et Kalpana [23] en utilisant LSDA et la valeur de -0.37 eV proposée par Volnianska *et*

coll. [25] avec l'approche GGA. Cette énergie de formation négative signifie que la phase NaCl du composé BaN peut être obtenue dans des conditions d'équilibre. Pour le composé BaC dans la phase NaCl, notre valeur positive de 1.38 eV/atome, est en accord avec les calculs LSDA de Yogeswari et Kalpana [23].

Les énergies de cohésion calculées pour les composés BaX (X = N et C) sont présentées dans les tableaux III.7 et III.8. Ces énergies se situent entre 3.56 - 3.80 eV/atome (3.24 - 3.50 eV/atome) pour le composé BaN (BaC). Nos valeurs calculées indiquent que les phases NaCl et *Pnma* sont les plus favorables, vu que les phases NaCl et *Pnma* ont les valeurs les plus élevées de l'énergie de cohésion, soit 3.80 et 3.50 eV/atome pour les composés BaN et BaC, respectivement.

Également, nous constatons que les différences d'énergie de cohésion entre les phases considérées pour les composés BaX sont remarquablement petites, ainsi que la phase ferromagnétique (FM) NaCl des composés BaN et BaC, est énergétiquement la plus basse après la phase *Pnma*.

Le calcul de la variation de l'enthalpie des composés, en fonction de la pression est nécessaire afin de déterminer les transitions de phase induites par la pression.

La figure III.5 présente les enthalpies des différentes phases des composés BaX (X= N et C) relatives à la phases *Pnma* nouvellement prédite. D'où il est claire que la phase *Pnma* des composés BaN et BaC est la phase thermodynamiquement la plus stable dans l'intervalle de pressions de 0 GPa à 21 GPa (Fig. III.5.a) et de 0 GPa et 6 GPa (Fig. III.5.b), respectivement.

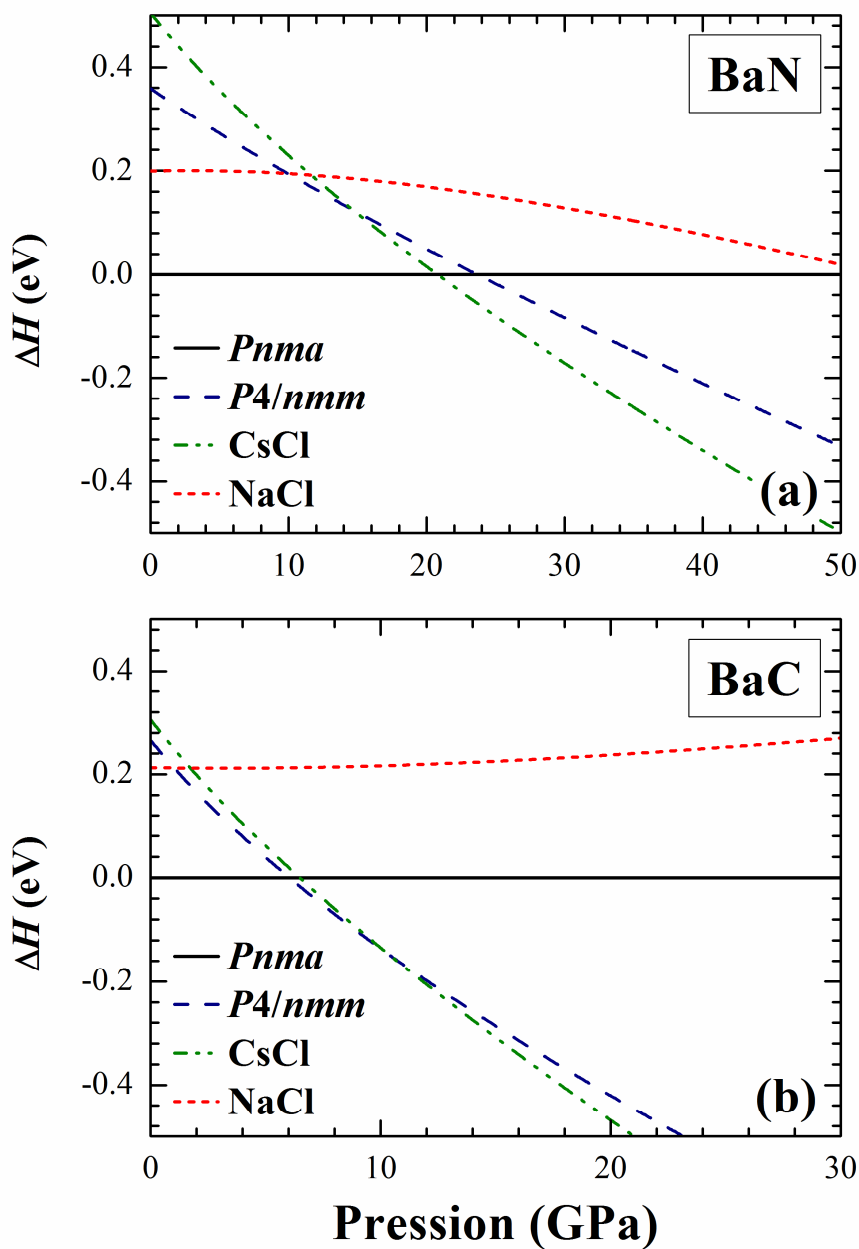


Fig. III.5: Variation de l'enthalpie en fonction de la pression des deux composés (a) BaN et (b) BaC dans les phases NaCl (B1), CsCl (B2), tétragonale (*P4/nmm*) et orthorhombique *Pnma* en utilisant GGA-PBEsol.

IV. Les propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques sont indispensables afin d'affirmer si le composé est mécaniquement stable ou pas, pour cela, nous avons déterminé les constantes élastiques des composés CaN et CaC dans les phases NaCl, ZB et WZ, en utilisant la méthode de Reshak et Jamal [132] implémentée dans le code WIEN2K [116].

Pour le système cubique, les trois critères de stabilité de Born sont:

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 ; C_{11} - C_{12} > 0 ; C_{44} > 0. \quad (\text{III.8})$$

Pour le système hexagonal, les critères de stabilité de Born nécessaires et suffisants sont :

$$C_{11} - C_{12} > 0 ; C_{33}(C_{11} + C_{12}) > 2C_{13}^2 ; C_{44} > 0. \quad (\text{III.9})$$

Les constantes élastiques pour une structure cubique se réduisent à trois composantes indépendantes: C_{11} , C_{12} et C_{44} , tandis que la structure hexagonale qui a une symétrie plus basse nécessite cinq constantes élastiques indépendantes: C_{11} , C_{33} , C_{12} , C_{13} , C_{44} .

Enfin, Pour le système orthorhombique les critères de stabilité nécessaires et suffisants de Born sont:

$$\begin{aligned} C_{11} > 0 ; C_{11}C_{12} > C_{12}^2 ; C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 > 0 \\ C_{44} > 0 ; C_{55} > 0 ; C_{66} > 0. \end{aligned} \quad (\text{III.10})$$

IV.1 Les propriétés mécaniques des composés CaN et CaC

Le tableau III.9 résume nos constantes élastiques, telles que le coefficient de Poisson, module de compressibilité, module de cisaillement et module de Young, calculées selon l'approche de Hill [133], ainsi que d'autres résultats théoriques à titre de comparaison trouvés dans la littérature Réfs. [19, 20, 28] pour CaN et Réf. [30] pour le CaC.

Les valeurs calculées des constantes élastiques du CaC sont inférieures à celles du CaN. De même le module de compressibilité du CaC est plus faible que celui du CaN. Il est clairement montré que les critères de stabilité mécanique de Born-Huang sont satisfaits, comme l'indiquent les relations (III.1) et (III.2) pour les phases cubiques et wurtzite, respectivement [134, 135]. Ceci implique que les phases considérées pour les composés CaN et CaC sont élastiquement stables.

Le coefficient de Poisson pour un matériau donné varie entre 0 et 0.5. Compte tenu de leurs magnitudes, on peut en déduire des informations sur le caractère liant de ces composés. La valeur

critique $\nu = 0.25$ indique que le cristal est ionique, $\nu \geq 0.33$ suggère la présence de caractère métallique et pour $\nu < 0.25$ la liaison est de nature covalente [136].

Comme indiqué dans le tableau III.9, les coefficients de Poisson calculés pour CaN (CaC) dans les phases NaCl, ZB et WZ sont de l'ordre de 0.36, 0.38 et 0.37 (0.23, 0.36, 0.25), respectivement. Ces résultats indiquent la présence du caractère ionique pour toutes les phases des composés CaN et CaC, à l'exception des phases NaCl et WZ du CaN où le caractère métallique est plus prononcé.

Tableau III.9: Les valeurs calculées des constantes élastiques C_{ij} (en GPa), module de compressibilité (B en GPa), module de cisaillement (G en GPa), module d'Young (E en GPa), coefficient de Poisson ν et le rapport G/B des deux composés CaN et CaC dans les phases NaCl, ZB et WZ en utilisant GGA-PBEsol.

				C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_{13}	C_{33}	B	G	E	ν	G/B	
CaN	NaCl			305	19	7			115	36	99	0.36	0.31	
		[19]	LSDA	167	72	39				49	126	0.30	0.82	
		[20]	LSDA	203	51	19								
		ZB	[19]	GGA	145	65	32				35	93	0.33	0.80
	[20]		GGA	154	45	-12								
	[20]		GGA	166	49	6								
	[28]		GGA	146	50	7			82	17	47	0.41		
	WZ			83	53	18			63	17	46	0.38	0.27	
[19]		LSDA	92	58	14				15	42	0.38	0.82		
		[19]	GGA	85	55	10				12	34	0.39	0.67	
CaC	NaCl			98	58	11	41	117	66	18	50	0.37	0.27	
		[30]	GGA	143	28	36			67	43	106	0.23	0.64	
		ZB			153	13	58			60	63	124	0.08	
	[30]		GGA	47	44	37			45	14	37	0.36	0.31	
		WZ			53	36	20			42	16	44	0.40	
	[30]		GGA	92	39	30	21	121	52	32	79	0.25	0.61	
			[30]	GGA	76	49	10	-2	200	48	27	61	0.27	

Ainsi pour dire que le matériau est ductile/fragile, la valeur du rapport entre le module de compressibilité et le module de cisaillement G/B à savoir le rapport de Pugh's [137] est nécessaire. Les valeurs calculées sont listées dans le tableau III.9 qui sont de l'ordre de 0.31, 0.27, 0.27 pour le composé CaN et 0.64, 0.31, 0.61 pour le composé CaC dans les phases NaCl, ZB et WZ, respectivement. Selon le critère de Pugh [137], si $G/B < 0.57$, le matériau est ductile, sinon il est fragile ; d'autre part, Frantsevich *et coll.* [138] proposent que ν doit être inférieur à 0.26 pour un matériau non fragile. Selon le critère de Pugh, nos résultats indiquent que le composé CaN est ductile dans les phases NaCl, ZB et WZ, alors que CaC est ductile seulement dans la phase ZB. D'un autre côté, si nous considérons nos valeurs calculées de ν pour CaC (0.23 et 0.25) dans les phases NaCl et WZ, qui sont inférieures à 0.26, ainsi selon Frantsevich *et coll.* [138] ce composé n'est pas fragile dans ces deux phases. D'après ces résultats nous pouvons conclure que CaN est plus ductile que CaC.

IV.2 Les propriétés mécaniques des composés SrN et SrC

Le tableau III.10 résume les valeurs des constantes élastiques, coefficient de Poisson (ν), module de compressibilité (B), module de cisaillement (G) et module de Young (E) calculés selon la méthode de Hill [133] pour les composés SrN et SrC dans les trois phases considérées. Nous avons comparé nos résultats pour le SrN dans les phases NaCl et ZB avec les résultats dans les références [19] et [28]. La constante élastique C_{11} pour les phases NaCl et ZB dans nos calculs est inférieure à celle trouvée dans la littérature. en conséquence nos valeurs des modules de cisaillement G et les modules de Young E sont plus petits par rapport à celles reportées dans la littérature [19] et [28]. Par contre notre coefficient de Poisson ν est plus grand.

Il est clair que les critères de stabilité mécanique de Born-Huang sont satisfaits exprimés par les relations (III.8) et (III.9) pour les structures cubiques et wurtzite [139]. Ceci implique que les phases considérées pour les composés SrN et SrC sont mécaniquement stables, comme indiqué dans le tableau III.10. Les valeurs des coefficients de Poisson calculés 0.41, 0.24 et 0.34 pour SrN et 0.27, 0.25, 0.27 pour SrC dans les phases NaCl, ZB et WZ, respectivement, indiquent la présence de différents caractères de liaison dans les composés SrN et SrC. Le SrC présente un caractère ionique, alors que le SrN dans les phases NaCl et WZ présente un caractère métallique.

Les valeurs des rapports de Pugh (G/B) [137] présentés dans le tableau III.10 sont de l'ordre de 0.18, 0.63, 0.37 pour le composé SrN et de 0.54, 0.59, 0.55 pour le composé SrC dans les phases NaCl, ZB et WZ, respectivement. Selon les critères de Pugh, nos résultats indiquent que les composés SrN et SrC sont ductiles dans les phases NaCl et WZ et fragiles dans la phase ZB. D'autre part, selon Frantsevich *et coll.* [138], nos valeurs calculées du coefficient de Poisson $\nu < (0.24$ et $0.25)$ pour les composés SrN et SrC dans la phase ZB montrent que ces composés ne sont pas fragiles dans cette phase. Le composé SrC dans la phase NaCl s'est révélé plus ductile que le composé SrN dans la phase NaCl.

Tableau III.10: Les valeurs calculées des constantes élastiques C_{ij} (en GPa), module de compressibilité (B en GPa), module de cisaillement (G en GPa), module d'Young (E en GPa), coefficient de Poisson ν et le rapport G/B des deux composés SrN et SrC dans les phases NaCl, ZB et WZ en utilisant GGA-PBEsol.

				C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_{13}	C_{33}	B	G	E	ν	G/B
SrN	NaCl			80	66	21			71	13	38	0.41	0.18
		[19]	LSDA	133	58	32				34	88	0.30	0.85
		[19]	GGA	121	44	31				34	88	0.26	0.79
	ZB	[28]	GGA	106	43	25			64	27	72	0.31	0.43
				77	40	49			52	33	82	0.24	0.63
		[19]	LSDA	87	43	14				17	46	0.33	0.39
		[19]	GGA	86	21	18				24	60	0.19	0.33
	WZ		80	42	14	30	97	51	19	50	0.34	0.37	
SrC	NaCl		89	30	25			50	27	68	0.27	0.54	
	ZB		57	27	30			37	22	56	0.25	0.59	
	WZ		72	31	17	16	77	38	21	53	0.27	0.55	

IV.3 Les propriétés mécaniques des composés BaN et BaC

La stabilité mécanique a été explorée en déterminant les constantes élastiques des composés BaN et BaC dans les phases $Pnma$, NaCl et ZB

Nos constantes élastique calculées, coefficient de Poisson, module de compressibilité, Module de cisaillement et module de Young calculé selon la méthode de Hill [133] sont présentés dans le tableau III.11, ainsi que d'autres résultats théoriques pour comparaison concernant les constantes élastiques du composé BaN dans les phases NaCl et ZB tirées des Réfs. [19] et [28], respectivement. Il est clairement démontré que les critères relatifs à la stabilité mécanique de Born-Huang [139] sont satisfaits, exprimés par les relations (III.8), (III.9) et (III.10) pour les phases cubique, wurtzite et orthorhombique, respectivement, d'où les phases considérées pour les composés, BaN et BaC sont élastiquement stables.

On peut constater que les valeurs des constantes élastiques calculées du composé BaC sont inférieurs à celles du composé BaN; cela corrobore l'observation d'un plus petit module de compressibilité dans le composé BaC par rapport au composé BaN.

Les coefficients de Poisson calculés comme indiqué dans le tableau III.11 sont de l'ordre de 0.35, 0.36 et 0.40 pour le BaN et 0.34, 0.35 et 0.36 pour le composé BaC dans les phases $Pnma$, NaCl et ZB, respectivement, ce qui indique la présence du caractère métallique pour toutes les phases considérées des composés BaN et BaC, selon le critère de Haines *et al.*[136] cité ci-dessus.

Les valeurs du rapport G/B , dit le rapport de Pugh [137] listées dans le tableau III.11 sont de l'ordre: 0.33, 0.63, 0.20 pour le BaN et 0.37, 0.35, 0.32 pour le BaC dans les phases $Pnma$, NaCl et ZB, respectivement, indiquant que les composés BaN et BaC sont ductiles selon le critère de Pugh [137],

dans toutes les phases considérées, à l'exception du composé BaN dans la phase ZB qui s'avère fragile.

Tableau III.11: Les valeurs calculées des constantes élastiques C_{ij} (en GPa), module de compressibilité (B en GPa), module de cisaillement (G en GPa), module d'Young (E en GPa), coefficient de Poisson ν et le rapport G/B des deux composés BaN et BaC dans les phases $Pnma$, NaCl et ZB en utilisant GGA-PBEsol.

		C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_{13}	C_{33}	C_{23}	C_{22}	C_{55}	C_{66}	B	G	E	ν	G/B
BaN	$Pnma$	92	60	20	63	92	34	87	29	27	64	21	57	0.35	0.33
	NaCl	198	18	52							78	30	52	0.36	0.63
	[19] LSDA	103	51	17								20	55	0.33	0.65
	[19] GGA	136	79	18								22	61	0.37	0.63
	[28] GGA	97	33	4							54	11	30	0.41	0.20
	ZB	46	43	24							44	9	26	0.40	0.20
	[19] LSDA	63	41	8								9	26	0.39	0.16
[19] GGA	73	27	25								24	61	0.26	1.08	
BaC	$Pnma$	62	18	10	45	66	21	95	36	7	43	16	42	0.34	0.37
	NaCl	92	19	7							43	15	40	0.35	0.35
	ZB	34	25	13							28	9	23	0.36	0.32

V. Les propriétés dynamiques

V.1 Les propriétés dynamiques des composés CaN et CaC

Le comportement dynamique des composés CaN et CaC dans différentes phases a été étudiée en calculant le spectre de dispersion des phonons le long des points de hautes symétries de la zone de Brillouin.

Les Figs. III.6 et III.7 présentent la densité d'états de phonons totale et la densité d'états de phonons projetée pour chaque atome des composés CaC et CaN dans les phases NaCl, ZB and WZ.

Les bandes de dispersion des phonons calculées du composé CaN (Fig. III.6) dans les phases NaCl et ZB a présentent des modes imaginaires (fréquences négatives) au point de haute symétrie X ; ceci démontre que le composé CaN dans ces deux phases est dynamiquement instable.

Au volume d'équilibre du composé CaC, il est montré que Le spectre de dispersion des phonons dans les phases NaCl et ZB (Fig. III.7) ne manifestent aucune fréquence négative, ce qui démontre la stabilité dynamique du composé CaC dans ces deux phases.

La dispersion de phonons des composés CaN et CaC dans la phase WZ (voir Fig. III.6.c et III.7.c) exhibent des modes doux (fréquences négatives) au point de haute symétrie Γ . Cela indique que cette phase est dynamiquement instable et pourrait se transformé en une autre phase. On constate

aussi pour le composé CaC, l'existence d'un gap séparant les branches acoustiques et les branches optiques d'environ 31 cm^{-1} pour la phase NaCl et 133 cm^{-1} pour la phase ZB.

Tableau III.12: Les valeurs calculées de la capacité calorifique à volume constant C_v (en J/mole.K), de l'entropie S (en J/mole.K) et de l'énergie libre d'Helmholtz F (en KJ/mole) à 0 K, 300 K et à la température de Debye θ_D du composé CaC dans les phases NaCl et ZB.

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

Les densités d'états totale (DOS) et partielle des phonons pour les composés CaN et CaC sont présentées sur la partie de droite des Figs. III.6 et III.7. Nous constatons que l'atome Ca contribue principalement aux vibrations à basses fréquences pour toutes les phases considérées dû à sa masse atomique relativement plus lourde, avec une légère contribution de l'atome d'azote. Les hautes fréquences de vibration (les branches optiques) du CaN et CaC, sont dominées par les atomes d'azote et de carbone respectivement, avec une faible contribution de l'atome de Ca.

Les propriétés thermiques des phases stables des composés CaN et CaC sont évaluées à partir des densités d'états des phonons. Dans la figure III.8, nous présentons la variation de l'énergie libre d'Helmholtz F , l'entropie S et la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température.

L'entropie augmente avec l'augmentation de la température, tandis que l'énergie libre diminue. La capacité calorifique à volume constant C_v pour les deux phases croît rapidement avec l'augmentation de la température en dessous θ_D ($T < \theta_D$). À des températures supérieures à θ_D ($T > \theta_D$), C_v tend à la limite dite de Dulong-Petit qui est environ $200 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour les composés CaX.

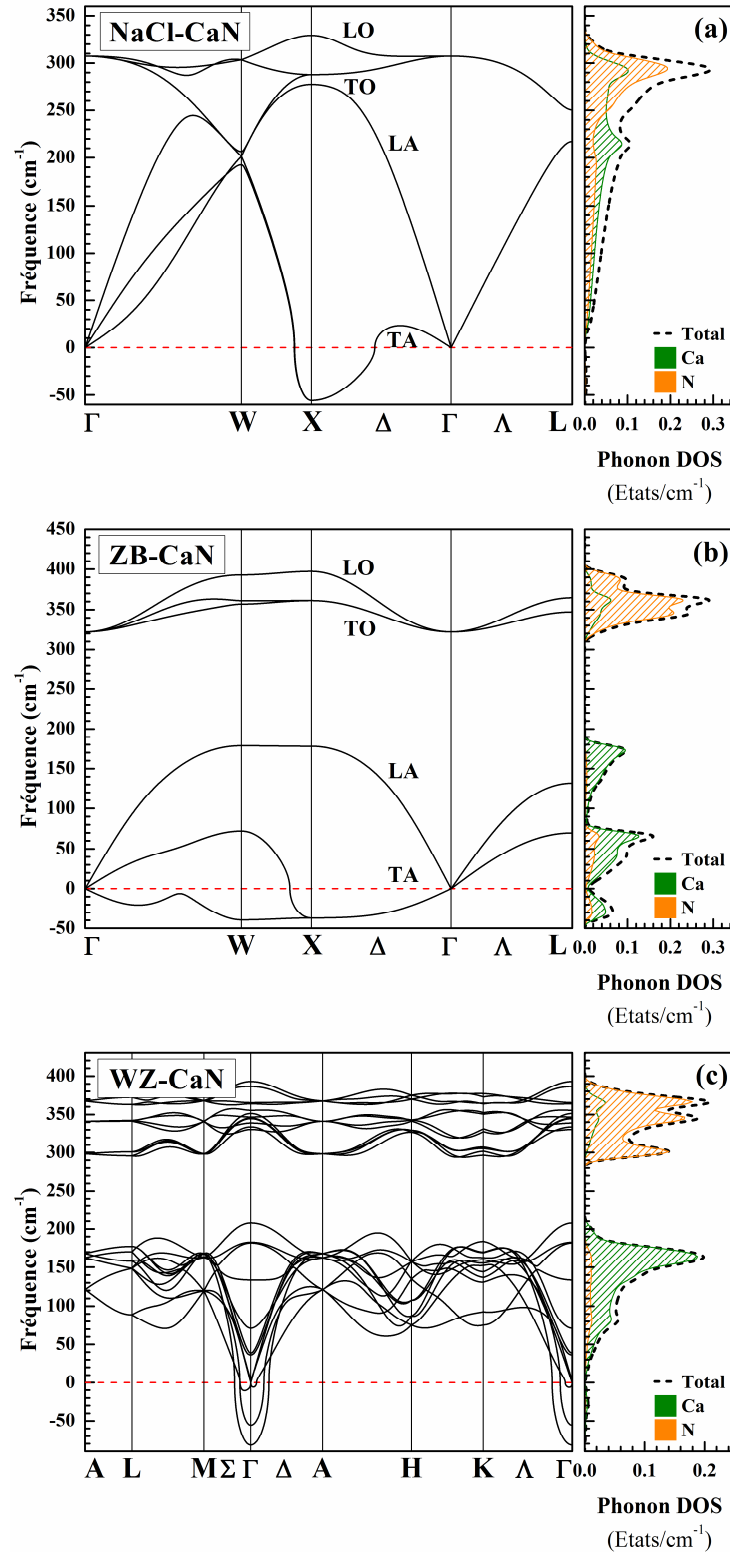


Fig. III.6: Les spectres des phonons, la densité d'états de phonons totale et la densité d'états de phonons projetée pour chaque atome du composé CaN dans les phases (a) NaCl, (b) ZB et (c) WZ calculés en utilisant GGA-PBEsol.

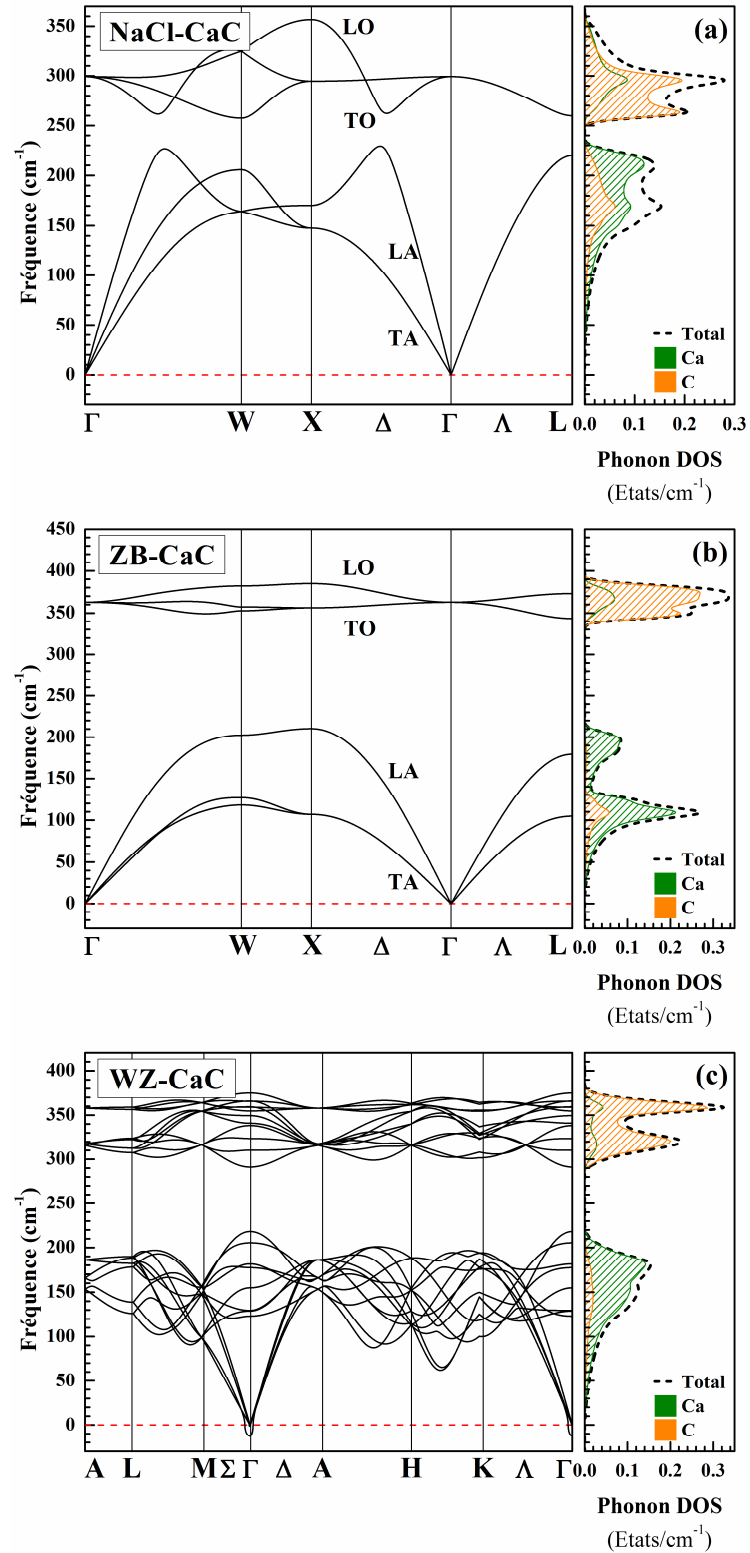


Fig. III.7: Les spectres des phonons, la densité d'états de phonons totale et la densité d'états de phonons projetée pour chaque atome du composé CaC dans les phases (a) NaCl, (b) ZB et (c) WZ calculés en utilisant GGA-PBEsol.

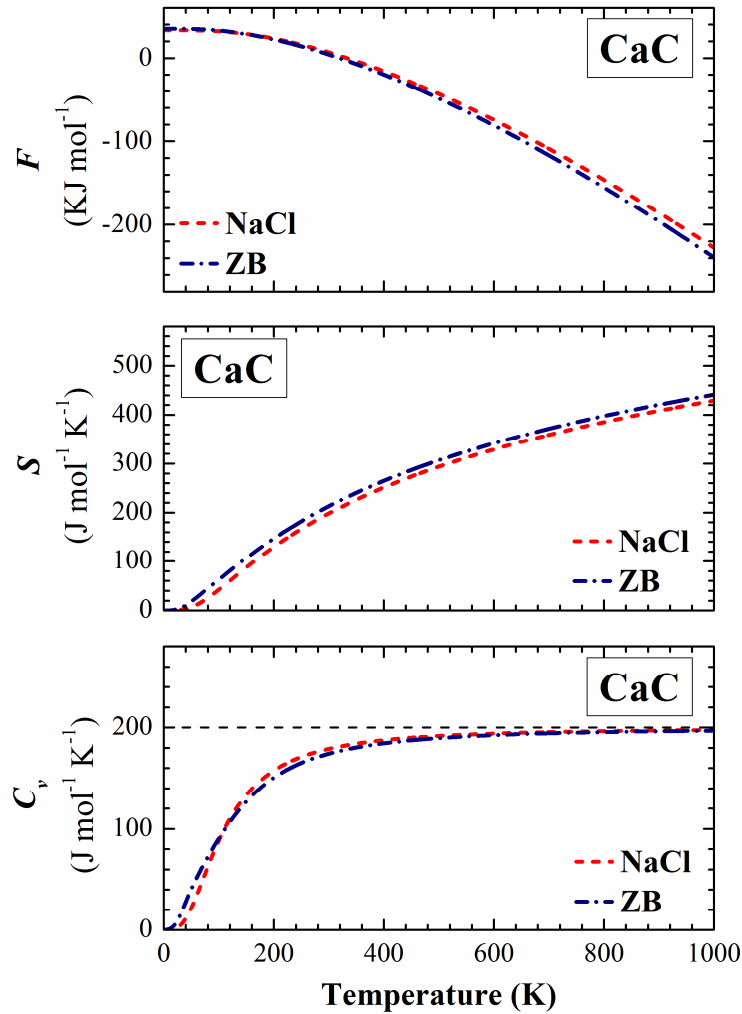


Fig. III.8: Les dépendances thermiques de l'énergie libre d'Helmholtz F , de l'énergie interne U , de l'entropie S et de la capacité calorifique à volume constant C_v du composé CaC dans les deux phases NaCl et ZB.

En outre, il est démontré que l'énergie libre F calculée à température nulle pour les phases NaCl (ZB) est de 22 KJ/mole (25 KJ/mole) pour CaN et 25 KJ/mole (29 KJ/mole) pour CaC. Les valeurs calculées de l'énergie libre F à différentes températures listées dans le tableau III.12 montrent que les composés CaN et CaC dans la phase NaCl sont plus sensibles aux variations de température que dans la phase ZB.

V.2 Les propriétés dynamiques des composés SrN et SrC

Les Figs. III.9 et III.10. Présentent le spectre de dispersion des phonons calculés le long des points de hautes symétries de la zone de Brillouin des composés SrN et SrC dans les phases NaCl, ZB and WZ. Il est clairement visible que tous les modes de phonons sont positifs dans les phases NaCl et ZB, impliquant que ces composés sont dynamiquement stables dans ces deux phases ; par contre, dans la phase WZ, les composés SrN et SrC manifestent des modes imaginaires (fréquences négatives) au point Γ (voir Figs. III.9.c et III.10.c), ceci démontre que ces deux composés sont dynamiquement instables dans cette phase.

Nous constatons que la largeur des gaps de fréquence séparant les branches acoustiques des branches optiques, est d'environ 51 cm^{-1} et 90 cm^{-1} pour les composés dans phase NaCl et 101 cm^{-1} et 159 cm^{-1} pour phases ZB

Les densités d'états totales (DOS) et partielles des phonons des composés SrN et SrC sont présentées dans les à droite des Fig. III.9 et III.10. Nous remarquons que l'atome Sr domine les vibrations à basses fréquences dans toutes les phases considérées avec une légère contribution d'atomes d'azote et de carbone, en raison de sa masse atomique relativement plus lourde. Les vibrations à hautes fréquences (modes optiques), sont dominées par les atomes d'azote et de carbone, avec une faible contribution de l'atome Sr.

Les propriétés thermiques des phases stables des composés SrN et SrC en fonction de la température, telle que: l'énergie libre d'Helmholtz F , l'entropie S et la capacité calorifique à volume constant C_v , sont présentées sur la figure III.11.

On constate que l'entropie S augmente avec la température, tandis que l'énergie libre de Helmholtz F diminue.

De plus en dessous de θ_D ($T < \theta_D$), la capacité calorifique à volume constant C_v des deux phases croît rapidement avec l'augmentation de la température, par contre, à des températures supérieures à θ_D ($T > \theta_D$) la variation de la capacité calorifique C_v devient lente et tend à se rapprocher de la limite de Dulong-Petit vers $200 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Tableau III.13: Les valeurs calculées de la capacité calorifique à volume constant C_v (en J/mole.K), de l'entropie S (en J/mole.K) et de l'énergie libre d'Helmholtz F (en KJ/mole) à 0 K, 300 K et à la température de Debye θ_D des deux composés SrN et SrC dans les phases NaCl et ZB.

		$T(K)$	F	S	C_v
SrN	NaCl	0	22	0	0
		300	-25	293	189
		$\theta_D=219$	-3.6	235	181
	ZB	0	25	0	0
		300	-25	298	183
		$\theta_D=343$	-38	322	187
SrC	NaCl	0	25	0	0
		300	-14	261	186
		$\theta_D=289$	-12	254	186
	ZB	0	29	0	0
		300	-13	263	181
		$\theta_D=526$	-87	370	193

En outre, l'énergie libre F calculée à température nulle n'est pas nulle, dont nos valeurs calculées pour les phases NaCl (ZB) sont 22 KJ/mole (25 KJ/mole) pour SrN et 25 KJ/mole (29 KJ/mole) pour SrC. Les valeurs calculées de l'énergie libre F à différentes températures comme indiquées dans le tableau III.13 suggèrent que les composés SrN et SrC dans la phase NaCl sont plus sensibles aux variations de température que la phase ZB.

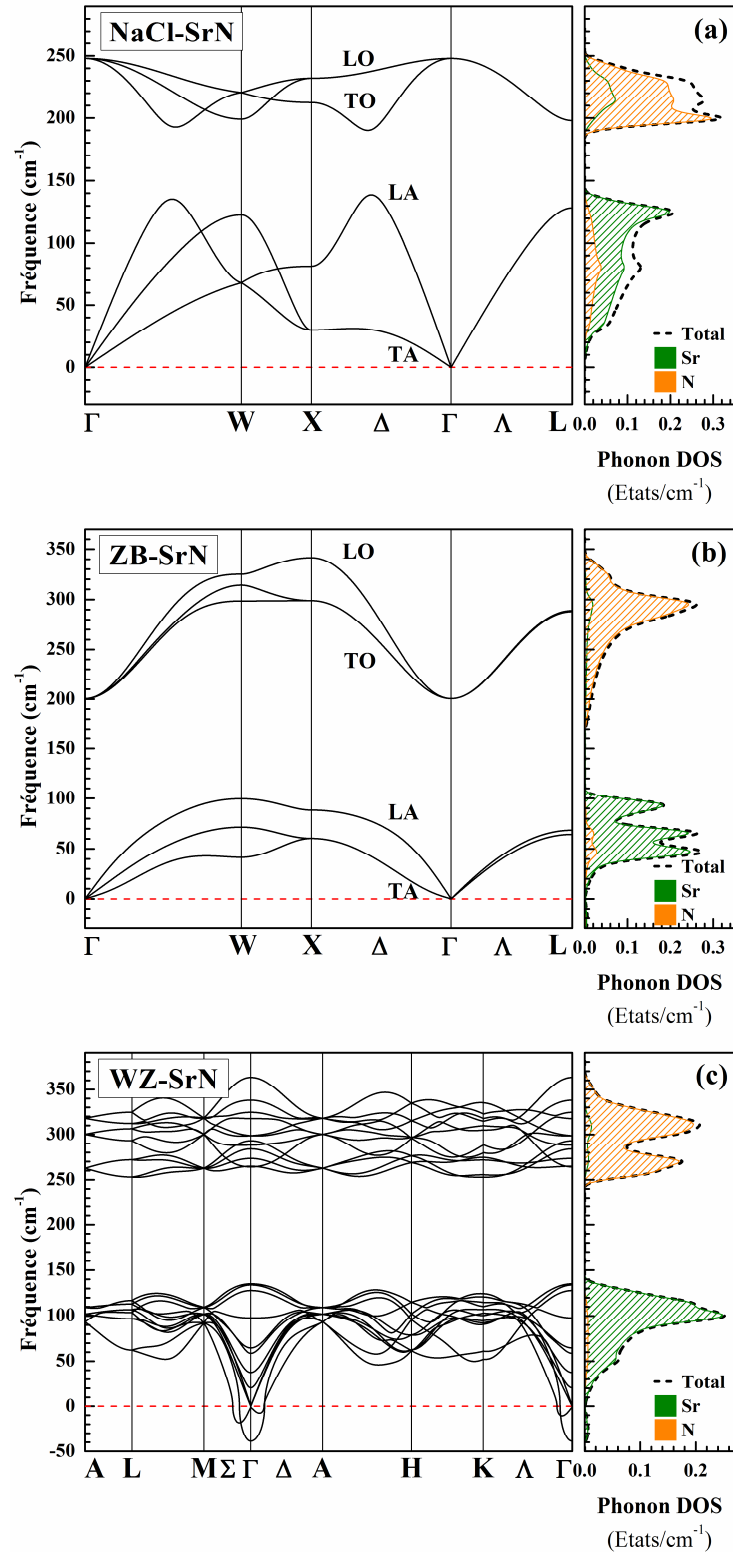


Fig. III.9: Les spectres de phonons, la densité d'états de phonons totale et la densité d'états de phonons projetée pour chaque atome du composé SrN dans les phases (a) NaCl, (b) ZB et (c) WZ calculés en utilisant GGA-PBEsol.

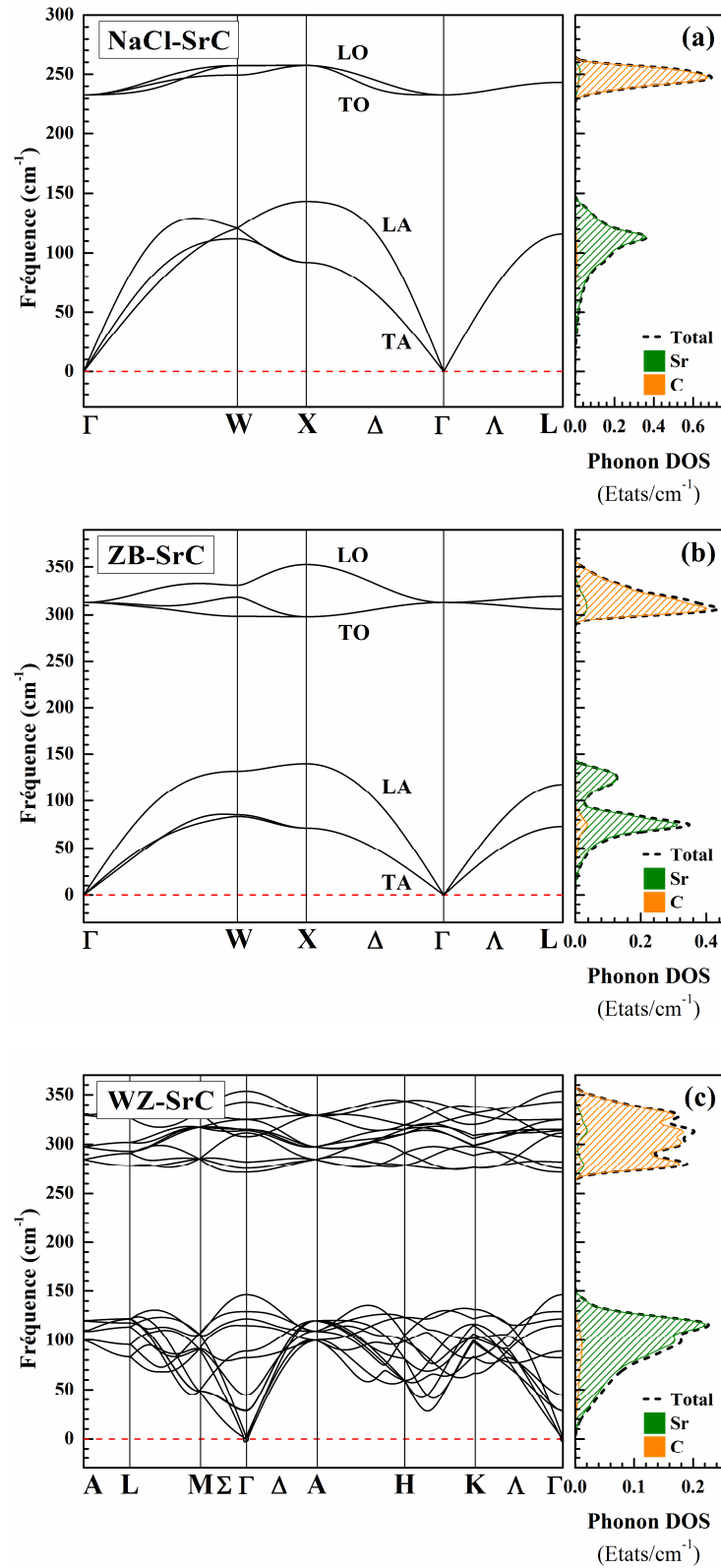


Fig. III.10: Les spectres de phonons, la densité d'états de phonons totale et la densité d'états de phonons projetée pour chaque atome du composé SrC dans les phases (a) NaCl, (b) ZB et (c) WZ calculés en utilisant GGA-PBEsol.

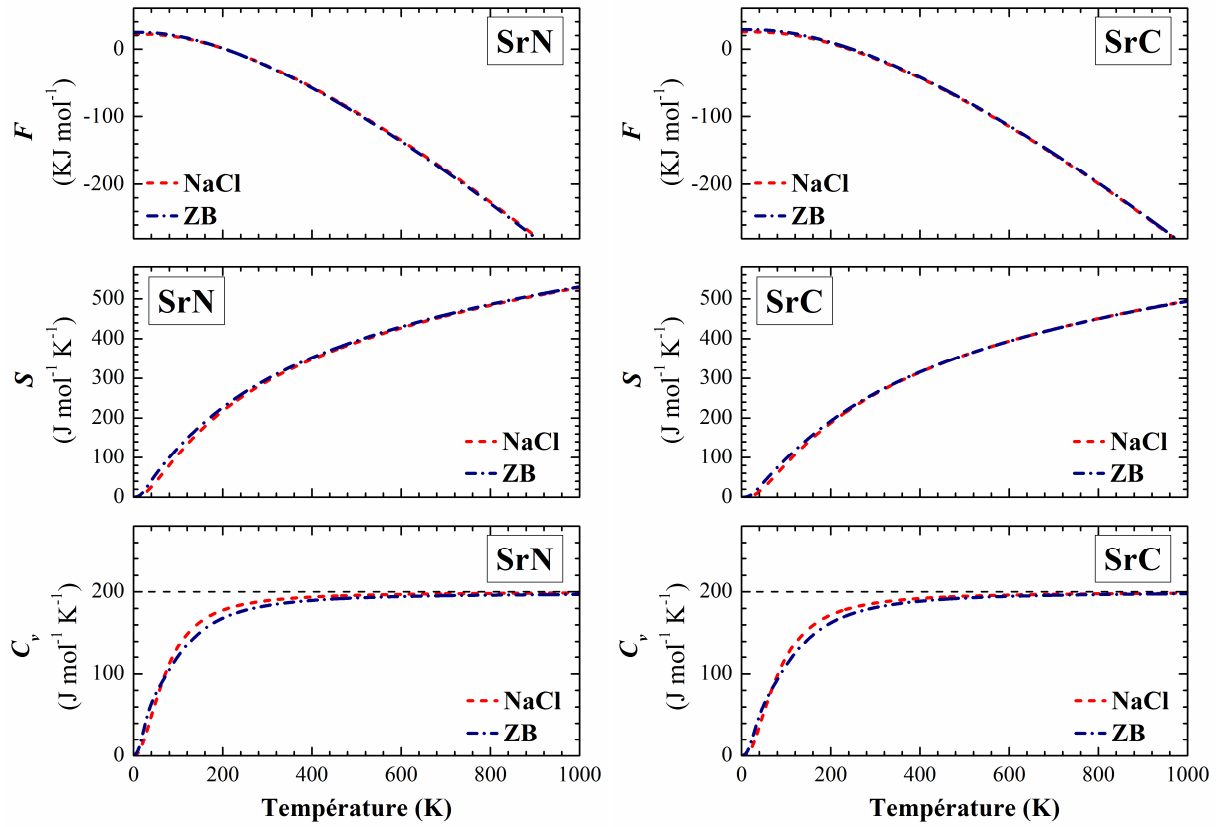


Fig. III.11: Les dépendances thermiques de l'énergie libre d'Helmholtz F , de l'énergie interne U , de l'entropie S et de la capacité calorifique à volume constant C_v des deux composés SrN et SrC dans les deux phases NaCl et ZB.

V.3 Les propriétés dynamiques des composés BaN et BaC

Les Figs. III.12 et III.13. Présentent le spectre de dispersion des phonons calculés le long des points de hautes symétries de la zone de Brillouin des composés BaX (X = N et C) dans les phases *Pnma*, NaCl, ZB et WZ. Il est clairement visible qu'aucun modes imaginaires (fréquences négatives) n'est observés pour les composés BaX dans les phases *Pnma*, NaCl et ZB impliquant que ces composés sont dynamiquement stables dans ces phases, à l'exception de la phase WZ des composés BaN et BaC, qui exhibe des fréquences négatives au point Γ (voir Fig. III.12.d et III.13.d), ceci démontre que ces deux composés sont dynamiquement instables dans cette phase.

Nous observons aussi des gaps directs et indirects entre les branches acoustiques et optiques pour les deux composés BaN et BaC. Pour le BaN (BaC), un gap direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) de fréquence d'environ 40 cm^{-1} (45 cm^{-1}) pour la phase *Pnma* et un gap indirect ($\Gamma \rightarrow X$) de fréquence 37 cm^{-1} (46 cm^{-1}) pour la phase NaCl et 93 cm^{-1} (119 cm^{-1}) pour la phase ZB sont observés. Aucune séparation n'a été observée entre les modes optique longitudinal (LO) et optique transversal (TO) au centre de la zone de Brillouin des composés BaN et BaC dans les phases NaCl et ZB.

Les densités d'états totales (DOS) et partielles des phonons des composés BaN et BaC sont présentées à droite des Fig. III.12 et III.13. Il est clair que les vibrations à basses fréquences (branches acoustiques) dans toutes les phases sont principalement dues aux vibrations de l'atome du baryum (Ba), en raison de sa masse atomique relativement plus lourde que la masse de l'azote (N) et le carbone (C), par contre les vibrations à hautes fréquences (modes optiques), sont totalement dominées par les atomes d'azote et de carbone.

Sur la base des fréquences calculées, les propriétés thermiques des phases stables (*Pnma*, NaCl et ZB) des composés BaN et BaC, sont déterminées

Dans la figure III.14, nous présentons la variation de l'énergie libre de Helmholtz F , l'entropie S et de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température. On constate que l'entropie S augmente avec la température, tandis que l'énergie libre de Helmholtz F diminue. Au-dessous de θ_D ($T < \theta_D$), la capacité calorifique à volume constant C_v pour les phases *Pnma*, NaCl et ZB croît rapidement avec l'augmentation de la température; tandis que à des températures supérieures à θ_D ($T > \theta_D$), C_v tend à la limite de Dulong-Petit vers $200 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour toutes les phases considérées.

Tableau III.14: Les valeurs calculées de la capacité calorifique à volume constant C_v (en J/mole.K), de l'entropie S (en J/mole.K) et de l'énergie libre d'Helmholtz F (en KJ/mole) à 0 K, 300 K et à la température de Debye θ_D des deux composés BaN et BaC dans les phases $Pnma$, NaCl et ZB.

		T (K)	F	S	C_v
BaN	$Pnma$	0	18	0	0
		300	-38	335	193
		$\theta_D=229$	-17	284	188
	NaCl	0	19	0	0
		300	-33	316	192
		$\theta_D=379$	-60	362	195
	ZB	0	20	0	0
		300	-35	327	190
		$\theta_D=157$	3	212	170
BaC	$Pnma$	0	19	0	0
		300	-36	330	191
		$\theta_D=205$	-10	263	183
	NaCl	0	19	0	0
		300	-36	326	192
		$\theta_D=199$	-6	250	183
	ZB	0	23	0	0
		300	-26	301	187
		$\theta_D=157$	9	190	162

En outre, les énergies libres calculées (F) à température zéro pour les phases $Pnma$, NaCl et ZB sont de 18 KJ/mole, 19 KJ/mole et 20 KJ/mole pour BaN et 19 KJ/mole, 19 KJ/mole et 23 KJ/mole pour BaC, respectivement. Les valeurs calculées de l'énergie libre en fonction de la température présentées dans le tableau III.14 montrent que les composés BaN et BaC dans les phases $Pnma$, NaCl sont plus sensibles à la variation de température que la phase ZB.

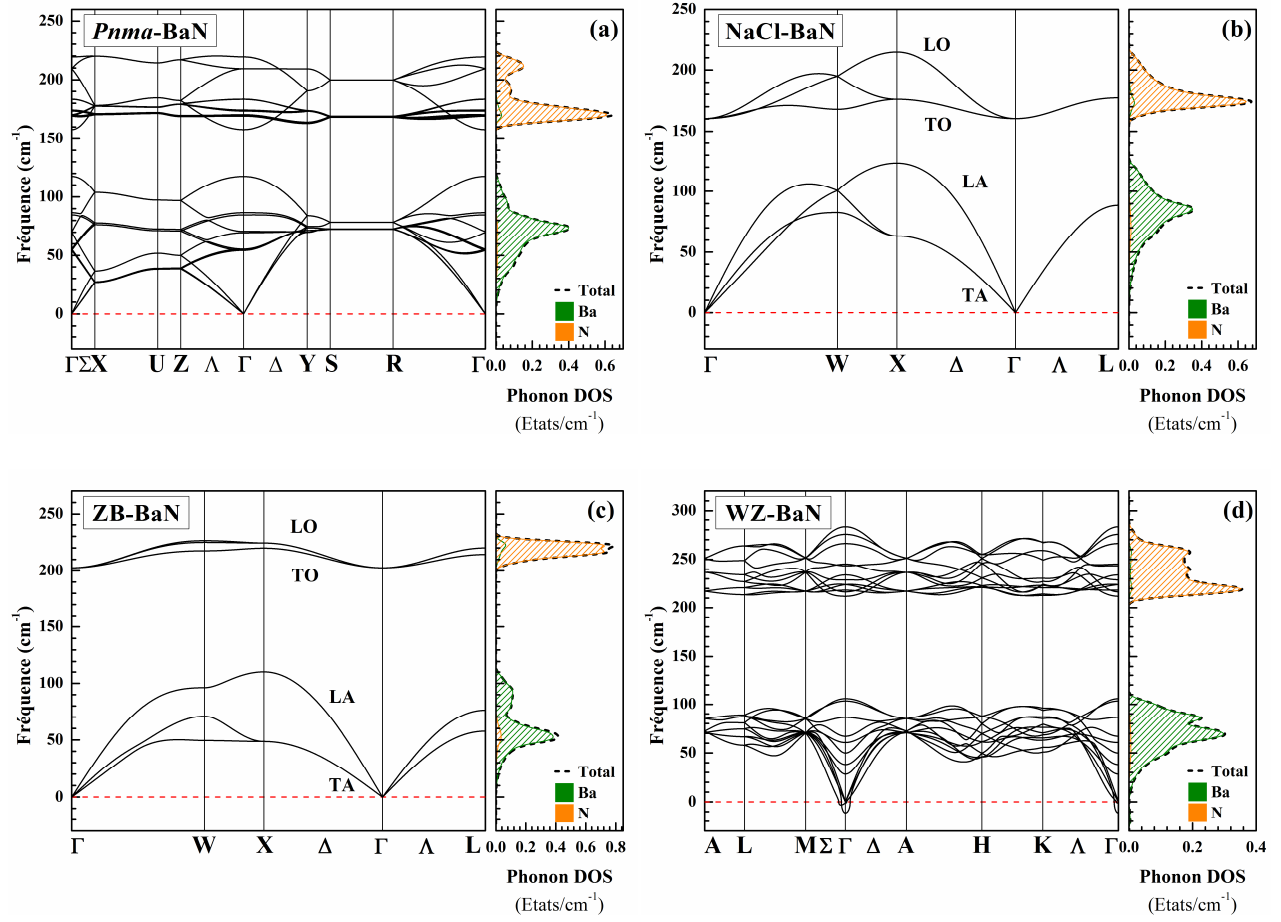


Fig. III.12: Les spectres de phonons, la densité d'états de phonons totale et la densité d'états de phonons projetée pour chaque atome du composé BaN dans les phases (a) *Pnma*, (b) *NaCl*, (c) *ZB*, (d) *WZ* et calculés en utilisant GGA-PBEsol.

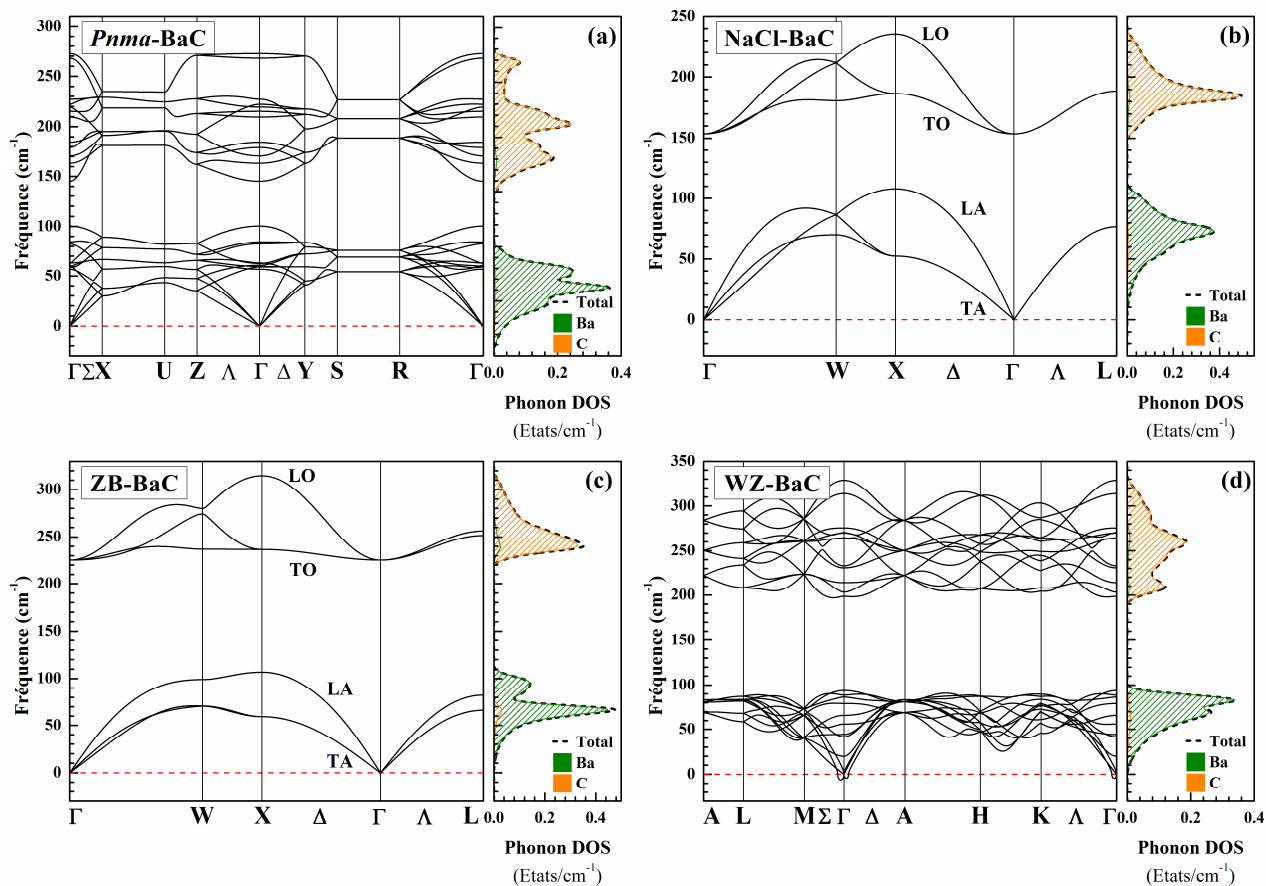


Fig. III.13: Les spectres de phonons, la densité d'états de phonons totale et la densité d'états de phonons projetée pour chaque atome du composé BaC dans les phases (a) *Pnma*, (b) NaCl, (c) ZB, (d) WZ calculés en utilisant GGA-PBEsol.

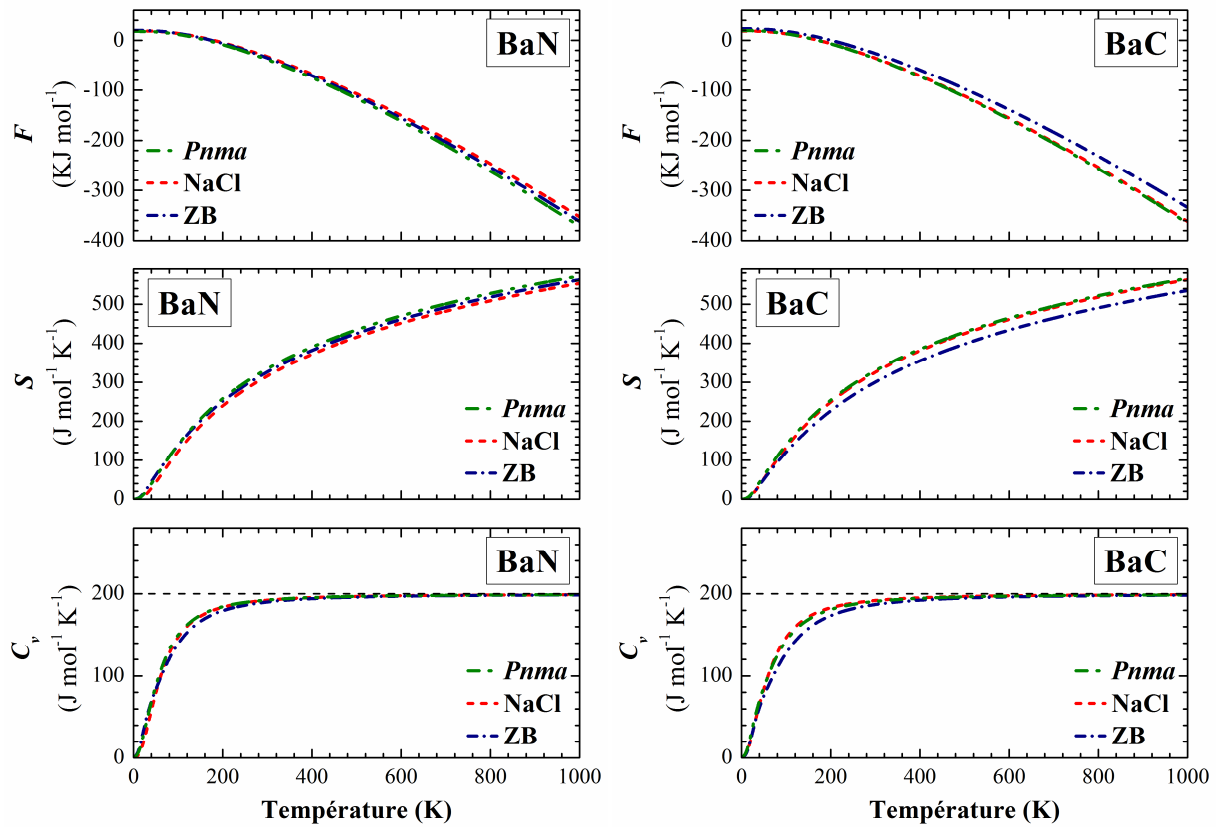


Fig. III.14: Les dépendances thermiques de l'énergie libre d'Helmholtz F , de l'énergie interne U , de l'entropie S et de la capacité calorifique à volume constant C_v des deux composés BaN et BaC dans les deux phases NaCl et ZB et Pnma.

VI. Les propriétés magnétiques

En électronique, dans un matériau conducteur, le déplacement d'un électron, soumis à une tension électrique est dû à sa charge. Or l'électron possède aussi un spin ($S = \pm 1/2$). La spintronique prend en compte conjointement la charge et le spin dans le déplacement des électrons de conduction [140, 141]. La structure électronique des éléments non magnétiques est généralement la même pour les électrons de spins majoritaires et minoritaires. Cependant, pour les éléments magnétiques, tels que le cobalt, le fer et le nickel qui sont des métaux ferromagnétiques, la structure électronique portant les électrons de spins majoritaires est plus basse en énergie que celle de spins minoritaires. La conséquence est qu'au niveau de Fermi E_F de ces matériaux, il existe une différence de population entre les spins majoritaires et les spins minoritaires [142]. La figure III.15 présente un schéma de la densité d'états totale (DOS) d'un système magnétique p dans les états non-magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et demi-métallique (DM). On remarque qu'au niveau de Fermi E_F , il existe une différence de population entre les spins majoritaires et les spins minoritaires.

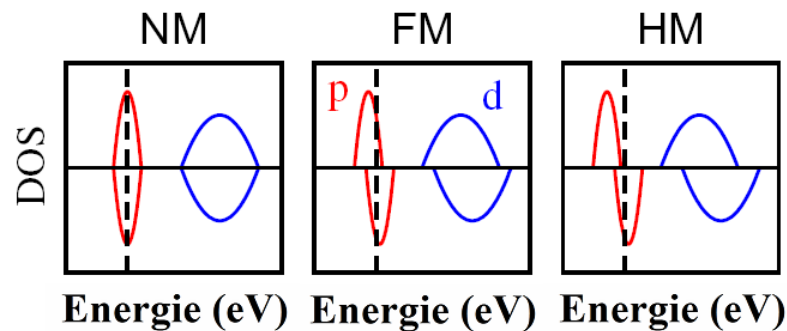


Fig. III.15: Schéma de la densité d'états totale (DOS) d'un système magnétique p dans les états non-magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et demi-métallique (DM). La ligne verticale (ligne à tiret) montre le niveau de l'énergie de Fermi.

On introduit alors la polarisation en spin qui traduit cette différence de population électronique. Elle est notée P et s'écrit :

$$P = \frac{n_{\uparrow}(E_F) - n_{\downarrow}(E_F)}{n_{\uparrow}(E_F) + n_{\downarrow}(E_F)} \quad (\text{III.11})$$

$n_{\uparrow}(E_F)$ et $n_{\downarrow}(E_F)$ étant les densités d'électrons de spins majoritaires et minoritaires au niveau de Fermi. Si le matériau est demi-métallique, la polarisation de spin est de 100%.

VI.1 Les propriétés magnétiques des composés CaN et CaC

Les valeurs calculées du moment magnétique total des composés CaN et CaC et du moment magnétique local des atomes X dans différentes phases ont été présentées dans le tableau III.15. Le moment magnétique total le plus élevé ($2 \mu_B$) est celui du CaC dans les phases les plus stables NaCl et ZB en accord avec d'autres calculs de premiers principes [16, 17, 31-34]. Les moments de spin totaux de $1\mu_B$ dans les phases NaCl et ZB ont été obtenus pour le composé CaN en accord avec d'autres calculs de premiers principes [19, 23-25, 27]. Le moment magnétique induit pour les composés CaX provient principalement de l'atome X (C ou N). La contribution de l'atome de Ca au moment magnétique a été trouvée faible mais non négligeable. Le moment magnétique restant est principalement localisé dans la région interstitielle autour des liaisons Ca-X.

Tableau III.15: Les valeurs calculées du moment magnétique total μ_{tot} (en μ_B /molécule) et par atomes μ_N (en μ_B) de l'atome N et μ_C (en μ_B) de l'atome C et de la différence d'énergie entre les états FM et NM, $\Delta E^{\text{FM-NM}}$ (en meV/molécule) des deux composés CaN et CaC dans les différentes phases NaCl, ZB et WZ en utilisant GGA-PBEsol.

			CaN			CaC		
			μ_{tot}	μ_N	$\Delta E^{\text{FM-NM}}$	μ_{tot}	μ_C	$\Delta E^{\text{FM-NM}}$
NaCl			1.00	0.82	-71	1.93	1.17	-238
	[19]	LSDA		0.93				
	[23]	LSDA	0.95			1.75		
	[19]	GGA		1.00				
	[21]	GGA	1.00	0.79				
	[24]	GGA		1.00				
	[25]	GGA		1.00				
	[26]	GGA	1.00	0.99		1.97	1.77	
	[27]	GGA	1.00	1.065				
	[16]	GGA		0.80				
	[31]	GGA				1.98		
	[26]	HSE	1.00			2.00		
ZB			1.00	0.83	-183	2.00	1.26	-547
	[19]	LSDA	0.99					
	[27]	LSDA	1.00	1.05				
	[19]	GGA	1.00					
	[21]	GGA	1.00	0.79				
	[26]	GGA	1.00	0.99		2.00	1.82	
	[27]	GGA	1.00	1.07				
	[32]	GGA				2.00	1.96	
	[15]	GGA					1.85	
	[17]	GGA				2.00	1.52	
	[26]	HSE	1.00					
WZ			1.00	0.83	-187	2.00	1.25	-21
	[18]	GGA				2.00	1.29	

Dans le tableau III.15, nous avons reporté la différence d'énergie totale calculée entre les états ferromagnétique et non magnétique ($\Delta E^{\text{FM-NM}}$) pour CaN et CaC. Les résultats sont négatifs pour les

phases NaCl, ZB et WZ. Cela confirme que l'état ferromagnétique est plus stable que l'état non magnétique.

VI.2 Les propriétés magnétiques des composés SrN et SrC

Les valeurs calculées du moment magnétique total des composés SrN et SrC et du moment magnétique local des atomes X dans différentes phases ont été présentées dans le tableau III.16. Il a été constaté que SrC avait le moment magnétique total le plus élevé de $2 \mu_B$ en accord avec d'autres calculs de premiers principes [16, 17, 31-34] dans les phases les plus stables NaCl et ZB. Les moments totaux de spin de $1 \mu_B$ ont été obtenus pour le composé SrN conformément aux d'autres calculs des premiers principes [19, 23-25, 27] dans les phases NaCl et ZB. Le moment magnétique induit pour les systèmes SrX provient principalement des atomes X (C ou N). La contribution de l'atome de Sr au moment magnétique s'est révélée faible mais non négligeable. Le moment magnétique restant est principalement situé dans la région interstitielle autour des quatre liaisons Sr-X. Dans le tableau III.16, nous avons montré que la différence d'énergie totale calculée entre les états ferromagnétique et non magnétique ($\Delta E^{\text{FM-NM}}$) pour les composés SrN et SrC est négative pour toutes les phases, sauf pour le composé SrC dans la phase CsCl. Ceci confirme que l'état ferromagnétique est plus stable que l'état non magnétique. Comme mentionné ci-dessus, la phase CsCl est non magnétique avec des différences d'énergie totale positives et un moment magnétique total de zéro.

Tableau III.16: Les valeurs calculées du moment magnétique total μ_{tot} (en μ_B /molécule) et par atomes μ_N (en μ_B) de l'atome N et μ_C (en μ_B) de l'atome C et de la différence d'énergie entre les états FM et NM, $\Delta E^{\text{FM-NM}}$ (en meV/molécule) des deux composés SrN et SrC, dans les différentes phases NaCl, CsCl, ZB, WZ, NiAs, tétragonale ($P4/nmm$) et $Pnma$, en utilisant GGA-PBEsol.

			SrN			SrC		
			μ_{tot}	μ_N	$\Delta E^{\text{FM-NM}}$	μ_{tot}	μ_C	$\Delta E^{\text{FM-NM}}$
CsCl			1.00	0.85	-127	0.28	0.07	0
	[19]	LSDA	1.00					
NaCl	[19]	GGA	1.00	0.80	-100	2.00	1.20	-325
	[19]	LSDA	1.00					
	[23]	LSDA	1.00	1.00		2.00		
	[35]	LSDA	0.98					
	[38]	LSDA				1.95		
	[16]	GGA	1.00	0.79				
	[19]	GGA	1.00					
	[35]	GGA	1.00					
	[24]	GGA	1.00					
	[25]	GGA	1.00					
	[38]	GGA				1.99		
	[31]	GGA				2.00		
	[33]	GGA				2.00	1.55	
ZB			1.00	0.83	-143	2.00	1.25	-488
	[19]	LSDA	1.00					
	[27]	LSDA	1.00	1.07				
	[17]	GGA				2.00	1.61	
	[19]	GGA	1.00					
	[27]	GGA	1.00	1.09				
	[32]	GGA				2.00	1.76	
	[34]	GGA				2.00		
NiAs			1.00	0.82	-143	2.00	1.22	-245
WZ			1.00	0.82	-178	2.00	1.24	-525
	[18]	GGA				2.00	1.42	
$P4/nmm$			1.00	0.86	-77	0	0	-1
$Pnma$			1.00	0.80	-99	2.00	1.20	-280

VI.3 Les propriétés magnétiques des composés BaN et BaC

Le tableau III.17 montre le moment magnétique total calculé des composés BaN et BaC et le moment magnétique local des atomes X ($X = N, C$) dans différentes phases. Toutes les phases des composés BaN et BaC sont demi-métalliques, sauf pour le composé BaC dans les phases CsCl et tétragonale $P4/nmm$. Nous avons constaté que le composé BaC avait le moment magnétique total le plus élevé de $2 \mu_B$ en accord avec les calculs de premier-principes des Réfs. [16, 31, 33] et Réfs. [17, 32, 34] dans les phases NaCl et ZB, respectivement. Le moment total de spin est de $1 \mu_B$ a été obtenu pour le composé BaN à différentes phases en accord avec d'autres calculs de premier-principes des Réfs. [19, 23-25] et Réfs. [19, 27] dans les phases NaCl et ZB, respectivement. Le moment magnétique induit pour les composés BaX se compose en grande partie des atomes X (N ou C). L'atome Ba fournit également un moment magnétique minime, mais non négligeable. Le moment

magnétique restant dans les composés BaX est attribué à la région interstitielle autour des quatre liaisons Ba-X.

De plus, la différence d'énergie totale calculée entre les états ferromagnétique et non magnétique ($\Delta E^{\text{FM-NM}}$) pour les composés BaN et BaC présentés dans le tableau III.17 sont négatifs pour toutes les phases, à l'exception composé BaC dans la phase CsCl. Ainsi, l'état ferromagnétique est plus stable que l'état non magnétique des composés BaN et BaC. La différence d'énergie totale nulle pour le composé BaC dans la phase CsCl, (voir Fig. III.4 (b) et tableau III.17) indique qu'il est non magnétique avec un moment magnétique total égal à zéro.

Tableau III.17: Les valeurs calculées du moment magnétique total μ_{tot} (en μ_{B} /molécule) et par atomes μ_{N} (en μ_{B}) de l'atome N et μ_{C} (en μ_{B}) de l'atome C et de la différence d'énergie entre les états FM et NM, $\Delta E^{\text{FM-NM}}$ (en meV/molécule) des deux composés BaN et BaC dans les différentes phases NaCl, CsCl, ZB, WZ, NiAs, tétragonale ($P4/nmm$) et $Pnma$ en utilisant GGA-PBEsol.

			BaN			BaC		
			μ_{tot}	μ_{N}	$\Delta E^{\text{FM-NM}}$	μ_{tot}	μ_{C}	$\Delta E^{\text{FM-NM}}$
<i>Pnma</i>			1.00	0.78	-262	2.00	1.15	-346
NaCl			1.00	0.78	-104	2.00	1.15	-188
	[19]	LSDA	1.00					
	[23]	LSDA	1.04			1.92		
	[19]	GGA	1.00					
	[24]	GGA	1.00					
	[25]	GGA	1.00					
	[31]	GGA				2.00		
	[33]	GGA				2.00	1.48	
ZB			1.00	0.80	-109	2.00	1.21	-268
	[19]	LSDA	1.00					
	[19]	GGA	1.00					
	[25]	GGA	1.00					
	[29]	GGA	1.00					
	[17]	GGA				2.00	1.56	
	[34]	GGA				2.00		
NiAs			1.00	0.82	-120	2.00	1.20	-59
WZ			1.00	0.79	-81	2.00	1.20	-274
	[18]	GGA				2.00	1.24	
<i>P4/nmm</i>			1.00	0.85	-99	0	0	-2
CsCl			1.00	0.85	-166	0	0	0

VII. La structure de bande électronique

Les équations de Kohn-Sham [60] sont au cœur de l'application pratique de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour les résoudre, une approximation de l'énergie d'échange et de corrélation est nécessaire à partir de laquelle un potentiel d'échange et de corrélation est découlé. La manière dont ce terme est évalué est essentielle à la bonne description de la structure de bande des matériaux. LDA [65], GGA [74, 143, 144] et la méta-GGA [143, 145], entre autres, décrivent très bien la structure de bande électronique des systèmes métalliques. elles ne parviennent pas, néanmoins pour tenir compte de la valeur du gap des systèmes semi-conducteurs, un problème, connu depuis plusieurs années [146]. Les efforts pour résoudre ce problème ont été faits depuis longtemps.

Les approximations comme «l'opérateur de ciseaux » (scissor operator) [147], l'approximation de la densité de spin locale (LSDA+U) [148] et les méthodes basées sur l'utilisation des fonctions de Green et la théorie de perturbation comme l'approximation *GW* [149-151] ont été proposées.

Au cours des dix dernières années, ces efforts ont donné lieu à des résultats sensiblement améliorés. De nouvelles propositions comprennent, la fonctionnelle hybride écrantée (screened hybrid functional, HSE) de Heyd, Scuseria et Ernzerhof [152-154] et la fonctionnelle hybride pour l'échange et corrélation de Henderson, Izmaylov, Scuseria et Savin (HISS) [155, 156]. Une autre proposition récente est le potentiel empirique de Becke-Jonhson [157] modifié (mBJ-LDA) proposé par Tran et Blaha [120]. Ce potentiel a été introduit dans le code WIEN2K [116] en 2010.

Le potentiel mBJ- LDA (ou GGA) [120] est un potentiel empirique de la forme

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

où $\rho_{\sigma}(r)$ est la densité d'états dépendant du spin, $t_{\sigma}(r)$ est la densité de l'énergie cinétique des particules avec spin σ et $V_{x,\sigma}^{\text{BR}}(r)$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [158]. Le paramètre c représente le terme :

$$c = \alpha + \left(\beta \frac{1}{V_{\text{cellule}}} \int_{\text{cellule}} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.13})$$

α et β sont des paramètres libres, qui sont définies dans le code WIEN2K [116] comme suit : $\alpha = -0.012$ and $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{1/2}$.

Une caractéristique particulière de ce potentiel est que le terme de l'énergie d'échange et de corrélation correspondant, $E_{xc}[\rho]$, tels que le potentiel mBJ-LDA ou mBJ-GGA est obtenu de la manière habituelle, à savoir, $V_{xc}=\delta E_{xc}[\rho]/\delta\rho$ n'est pas possible.

En conséquence, une procédure d'optimisation cohérente pour obtenir les paramètres de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression n'est pas possible pour le moment. Ceci est une conséquence du caractère empirique de ce potentiel.

Pour cette raison, Tran et Blaha [120] ont proposé une alternative empirique avant un calcul de structure de bande en utilisant le potentiel mBJ-LDA ou mBJ-GGA, le paramètre de maille trouvé à partir d'une procédure d'optimisation LDA ou GGA est introduit dans le code pour effectuer le calcul de la structure de bande du système semi-conducteur.

Une telle procédure donne lieu à des résultats très améliorés par rapport à la version précédente du code WIEN2K [159].

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

La première zone de Brillouin des deux phases NaCl et ZB a la forme d'un octaèdre tronqué (voir Fig. III.16), alors que pour la phase $Pnma$ est orthorhombique. Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie Γ , L , X et K pour la première zone et X , Z , U , Y , S , T , R pour la deuxième zone ainsi que des lignes de haute symétrie reliant ces points.

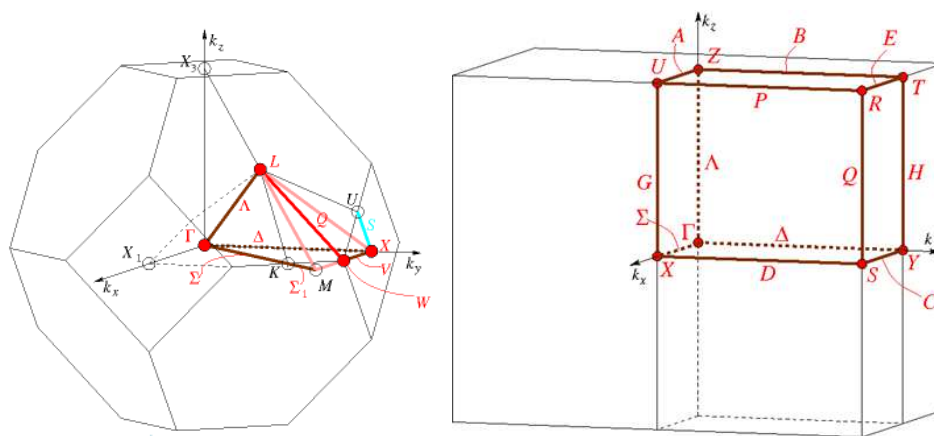


Fig. III.16: Les deux zones de Brillouin (BZ) utilisées dans notre calcul de structures de bandes des composés CaX, SrX et BaX (X=N, C) dans les phases NaCl et ZB (à gauche) et la phase $Pnma$ (à droite).

Nous avons calculés les structures de bandes sans et avec polarisation de spin de tous les composés dans les deux phases NaCl et ZB, ainsi que la phase *Pnma* pour BaN et BaC en utilisant la méthode (APW+*lo*) et les deux approximations GGA-PBEsol et mBJ-GGA-PBEsol.

VII.1 La structure de bande électronique des composés CaN et CaC

Les structures de bandes électroniques de CaN et CaC dans les phases NaCl et ZB obtenues en utilisant des calculs de spin polarisé avec les potentiels d'échange et de corrélation GGA-PBEsol et mBJ-GGA-PBEsol sont présentées dans les Figs. III.17 et III.18, respectivement. Les structures de bande calculées pour les phases NaCl et ZB par GGA-PBEsol (ligne à tiret) et de mBJ-GGA-PBEsol (ligne continue) présentent des profils similaires, mais décalées. Nous constatons que les états de spin minoritaires (spin Bas), présentent un comportement métallique, alors que les états à spin majoritaires (spin Haut) possèdent un large gap indirect de 2.67 eV (4.90 eV) et 1.57 eV (3.05 eV) en utilisant GGA-PBEsol (mBJ-GGA-PBEsol) respectivement pour CaN et CaC dans la phase NaCl; et un gap indirecte de 2.64 (5.70) et 2.49 (4.38) eV et 2.49 (4.38) eV dans la phase ZB. Les bandes interdites estimées (Gap) sont en bon accord avec [19] et [29] pour CaN dans les phases NaCl et ZB et avec des Réfs. [33] et [17] pour CaC dans les phases NaCl et ZB.

Tableau III.18: Les valeurs calculées de l'énergie gap E_g (en eV) et l'énergie du gap demi-métallique E_g^{DM} ou spin flip gap (en eV), obtenues à partir de la structure de bande à spins majoritaires des deux composés CaN et CaC dans les phases NaCl et ZB en utilisant les deux approximations GGA-PBEsol et mBJ GGA-PBEsol.

		CaN		CaC	
		E_g	E_g^{DM}	E_g	E_g^{DM}
NaCl	GGA	2.91	0.003	2.47	0.36
	mBJ- GGA	5.09	1.33	2.92	0.85
	[19] PP-LDA	2.60			
	[19] GGA	3.00			
	[24] GGA	3.09	0.03		
	[26] GGA		0.20		0.9
ZB	[26] PP-HSE		1.50		0
	GGA	3.48	0.74	3.18	0.84
	mBJ- GGA	6.46	1.94	4.81	1.95
	[26] GGA		0.70		0.9
	[29] GGA	3.20			
	[15] GGA			3.42	1.06
	[17] GGA			3.25	0.83
	[26] PP-HSE		2.10		1.9

Les gaps DM dans les phases NaCl et ZB calculés avec utilisant l'approximation mBJ-GGA-PBEsol sont plus grands que ceux calculées avec l'approximation GGA-PBEsol.

En utilisant GGA-PBEsol et mBJ-GGA-PBEsol, nous avons trouvé un gap demi-métallique (DM) pour le composé CaN de l'ordre de 0.003 eV et 1.33 eV dans la phase NaCl et 0.74 eV et 1.94 eV dans la phase ZB. Le calcul de la structure de bande de spin polarisée du composé CaC dans la phase NaCl montre que ce dernier est métallique lors de l'utilisation du GGA-PBEsol et demi-métallique DM en utilisant mBJ-GGA-PBEsol avec un gap DM (E_g^{DM}) calculé de 0.85 eV. Le gap DM du CaC dans la phase ZB calculé avec GGA-PBEsol et mBJ-GGA-PBEsol est de 0.84 eV et 1.95 eV, respectivement. La valeur calculée du gap DM du CaN dans la phase ZB est très proche de celle obtenue pour le composé CaC, comme indiqué dans le tableau III.18. Nos calculs des gaps et des DM pour les phases NaCl et ZB sont en bon accord avec ceux rapportés par Palanichamy *et coll.* [19], Gao *et coll.* [24], Nourbakhsh *et coll.* [26] et Sieberer *et coll.* [29] pour le composé CaN et ceux rapportés par Nourbakhsh *et coll.* [26], Moradi *et coll.* [15] et Gao *et coll.* [17] pour le composé CaC.

La variation du gap demi métallique (DM) en fonction du volume des composés CaN et CaC dans les phases NaCl et ZB en utilisant mBJ-GGA-PBEsol est présentée dans la Fig. III.19. Le gap DM (E_g^{DM}) du composé CaN dans les phases NaCl et ZB diminue avec la contrainte de compression et augmente avec la contrainte de dilatation. Pour le composé CaC, la variation du gap DM présente le même comportement que celui observé dans le composé CaN, avec une faible diminution du gap DM sous la contrainte de dilatation dans la phase ZB.

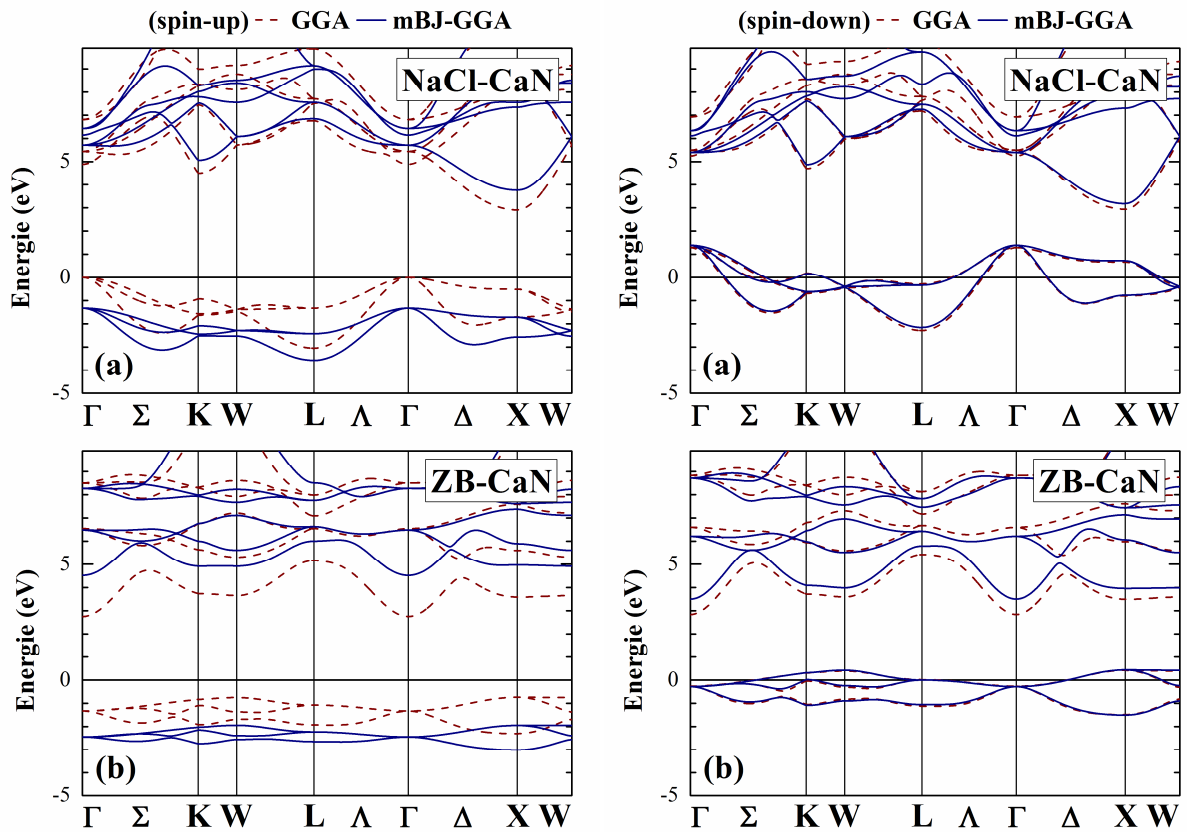


Fig. III.17: La structure de bande du composé CaN dans les deux phases (a) NaCl et (b) ZB calculées par GGA-PBEsol (ligne à tiret) et mBJ-GGA-PBEsol (ligne continue) pour les spins majoritaires et spins minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

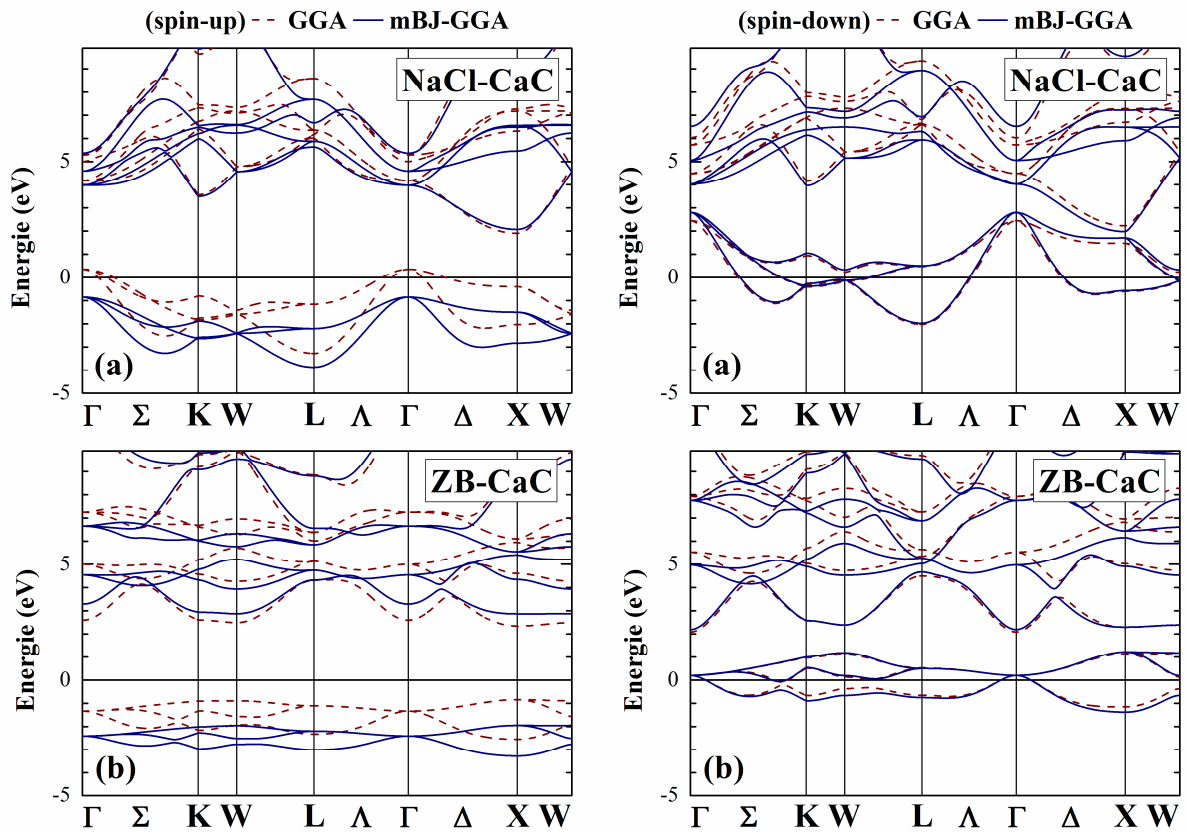


Fig. III.18: La structure de bande du composé CaC dans les deux phases (a) NaCl et (b) ZB calculées par GGA-PBEsol (ligne à tiret) et mBJ-GGA-PBEsol (ligne continue) pour les spins majoritaires et spins minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

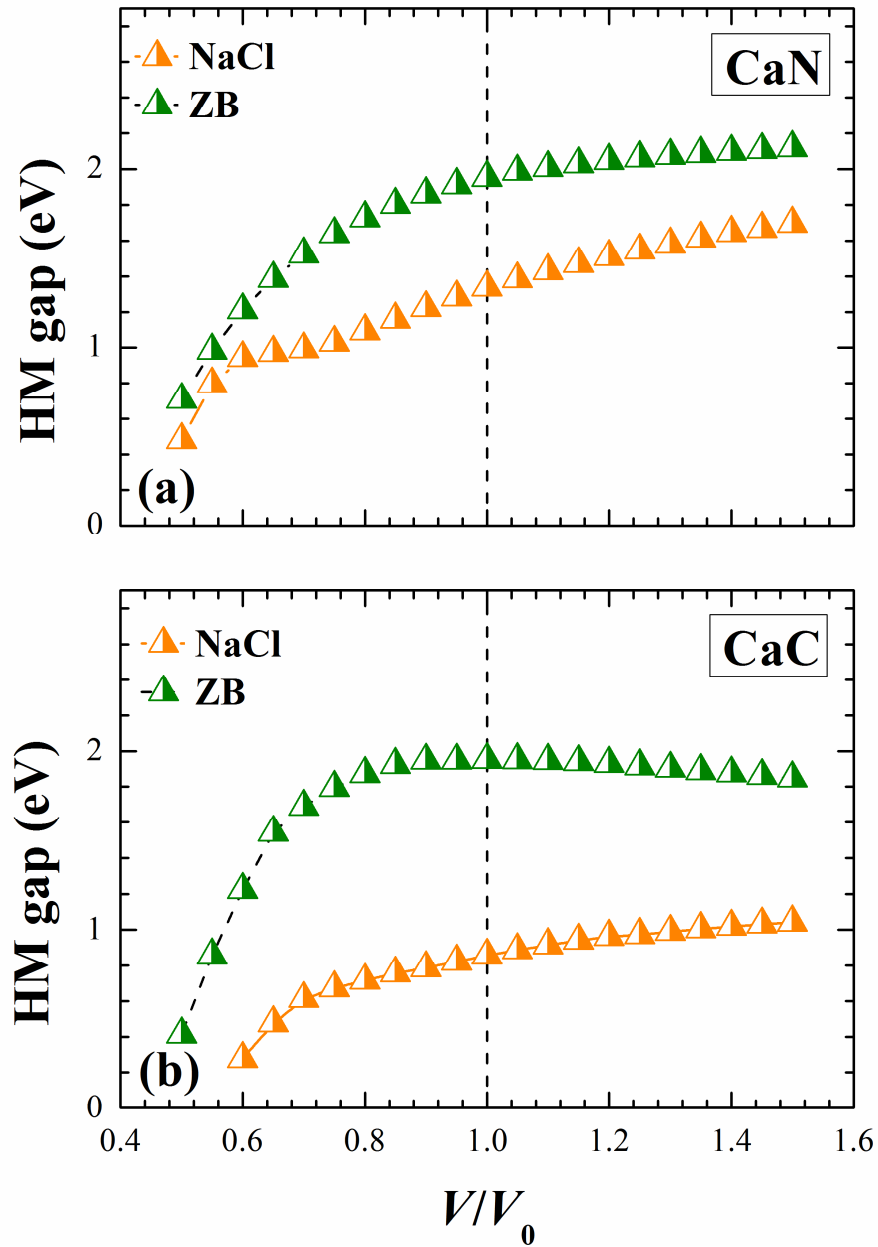


Fig. III.19: La variation du gap demi métallique (DM) en fonction du volume en utilisant mBJ-GGA-PBEsol pour les états de spin majoritaire des deux composés (a) CaN et (b) CaC dans les deux phases NaCl et ZB.

VII.2 La structure de bande électronique des composés SrN et SrC

Les structures de bande électroniques des composés SrX dans les phases NaCl et ZB obtenues en utilisant des calculs de spin polarisé avec les approches GGA-PBEsol et mBJ-GGA-PBEsol sont présentées dans les Figs. III.20 et III.21 respectivement. Les structures de bande calculées pour les phases NaCl et ZB en utilisant les approches GGA-PBEsol (ligne à tiret) et mBJ-GGA-PBEsol (ligne continue) ont des profils similaires. Nous constatons que les états de spin minoritaires (spin bas) présentent un comportement métallique, alors que les états à spin majoritaire (spin haut) possèdent un large gap indirect de 2.67 eV (4.90 eV) et 1.57 eV (3.05 eV) en utilisant l'approche GGA-PBEsol (mBJ-GGA-PBEsol) pour les composés SrN et SrC dans la phase NaCl; et un gap indirect de 2.64 (5.70) et 2.49 (4.38) eV dans la phase ZB. Les valeurs du gap estimées sont en bon accord avec les Réfs. [19] et [29] pour le composé SrN dans les phases NaCl et ZB et Réfs. [33] et [17] pour le composé SrC dans les phases NaCl et ZB. Les valeurs du gap demi-métallique (E_g^{DM}) présentées dans le tableau III.19 ont été déterminées comme étant la différence entre le maximum de la bande de valence des états de spin majoritaires par rapport au niveau de Fermi [160].

Tableau III.19: Les valeurs calculées de l'énergie gap E_g (en eV) et l'énergie du gap demi-métallique E_g^{DM} ou spin flip gap (en eV) obtenues à partir de la structure de bande à spins majoritaires des deux composés SrN et SrC dans les phases NaCl et ZB en utilisant les deux approximations GGA-PBEsol et mBJ GGA-PBEsol.

		SrN			SrC		
		E_g		E_g^{DM}	E_g		E_g^{DM}
NaCl	GGA	2.67	$\Gamma \rightarrow X$	0.27	1.57	$\Gamma \rightarrow X$	0.27
	mBJ- GGA	4.90	$\Gamma \rightarrow X$	1.54	3.05	$\Gamma \rightarrow X$	1.44
	[19] LDA	2.20					
	[35] LSDA	2.49					
	[38] LSDA				1.40		
	[19] GGA	2.90					
	[35] GGA	2.84					
	[24] GGA	2.86		0.26			
ZB	[38] GGA				1.79		
	[33] GGA				1.76		0.29
	GGA	2.64	$W \rightarrow \Gamma$	0.57	2.49	$W \rightarrow \Gamma$	0.77
	mBJ- GGA	5.70	$W \rightarrow \Gamma$	1.77	4.38	$W \rightarrow \Gamma$	1.86
	[29] GGA	2.45					
	[17] GGA				2.48		0.81

Les gaps DM dans les phases NaCl et ZB calculés avec utilisant l'approximation mBJ-GGA-PBEsol sont plus importants que ceux calculées avec l'approximation GGA-PBEsol. Cela est dû au fait que mBJ-GGA-PBEsol donne un plus grand gap DM que GGA-PBEsol

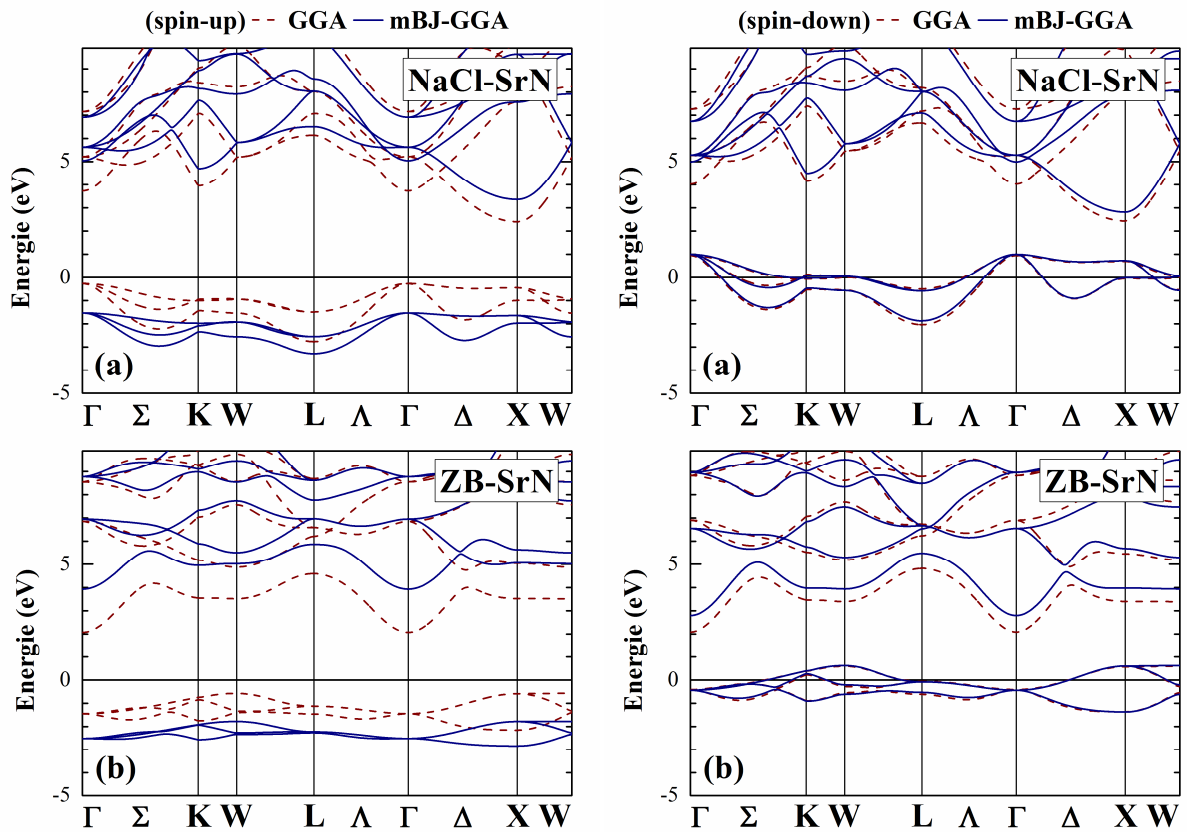


Fig. III.20: La structure de bande du composé SrN dans les deux phases (a) NaCl et (b) ZB calculées par GGA-PBEsol (ligne à tiret) et mBJ-GGA-PBEsol (ligne continue) pour les spins majoritaires et spins minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

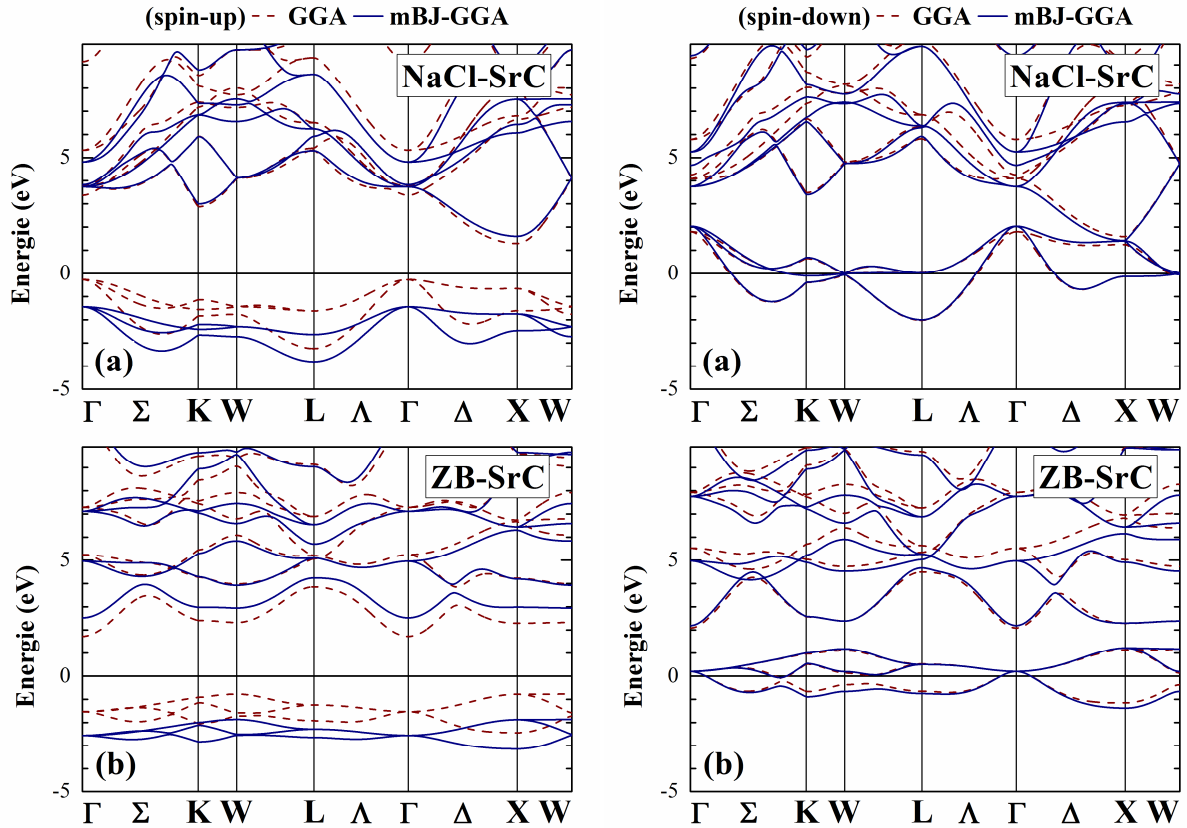


Fig. III.21: La structure de bande du composé SrC dans les deux phases (a) NaCl et (b) ZB calculées par GGA-PBEsol (ligne à tiret) et mBJ-GGA-PBEsol (ligne continue) pour les spins majoritaires et spins minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

La variation du gap demi métallique (DM) en fonction du volume des composés SrN et SrC dans les phases NaCl et ZB en utilisant l'approche mBJ-GGA-PBEsol est présenté dans la Fig. III.22. Le gap DM (E_g^{DM}) du composé SrN dans les phases NaCl et ZB diminue avec la contrainte de compression et augmente avec la contrainte de dilatation. Pour le composé SrC, la variation de gap DM sous contrainte de compression présente le même comportement que celui observé dans le composé SrN, mais sous contrainte de dilatation, nous notons une légère diminution de gap HM. Les valeurs calculées des gaps DM du SrN dans les phases NaCl et ZB sont très proches à celles du composé SrC, comme indiqué dans le tableau III.19.

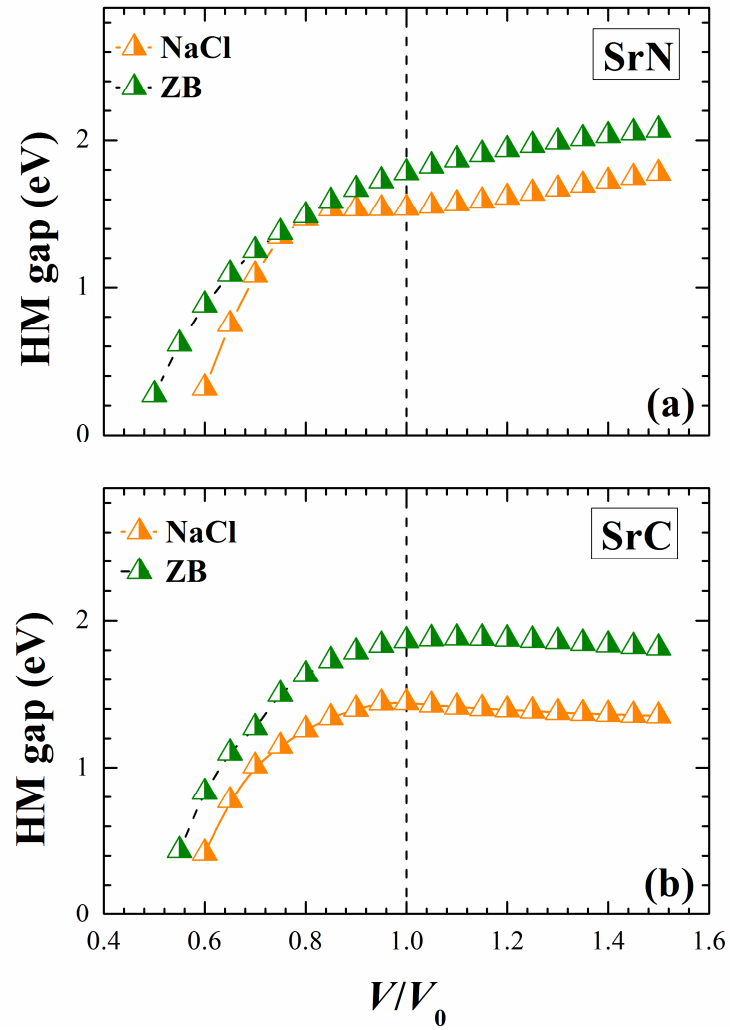


Fig. III.22: La variation du gap demi métallique (DM) en fonction du volume en utilisant mBJ-GGA-PBEsol pour les états de spin majoritaire des deux composés (a) SrN et (b) SrC dans les deux phases NaCl et ZB.

VII.3 La structure de bande électronique des composés BaN et BaC

Les structures de bandes électroniques des composés BaN et BaC dans les phases stables (*Pnma*, NaCl et ZB) sont respectivement présentées sur les Fig. III.23 et III.24. Les structures de bande calculées pour les phases *Pnma*, NaCl et ZB en utilisant le GGA-PBEsol (ligne à tiret) et le mBJ-GGA-PBEsol (ligne continue) ont des profils d'énergie similaires, mais décalés autour du niveau de Fermi. Nous constatons que les états de spin minoritaires (spin bas) présentent un comportement métallique pour toutes les phases, alors que les états de spin majoritaires (spin Haut) possèdent un gap direct pour les composés BaN et BaC dans la phase *Pnma* de l'ordre de 1.45 eV (2.40 eV) et 0.95 eV (1.70 eV) ; tandis que les composés BaN et BaC dans la phase NaCl présentent des gaps directs un peu plus grands de 1.47 eV (3.44 eV) et 0.98 eV (2.40 eV).

Dans la phase ZB, les composés BaN et BaC possèdent un gap indirecte de 2.26 (5.31) et 1.93 (4.03) eV, respectivement, calculés en utilisant la GGA-PBEsol (mBJ-GGA-PBEsol).

Tableau III.20: Les valeurs calculées de l'énergie gap E_g (en eV) et l'énergie du gap demi-métallique E_g^{DM} ou spin flip gap (en eV), obtenues à partir de la structure de bande à spins majoritaires des deux composés BaN et BaC dans les phases NaCl et ZB en utilisant les deux approximations GGA-PBEsol et mBJ GGA-PBEsol, comparées à d'autres données théoriques.

		BaN			BaC		
		E_g		E_g^{DM}	E_g		E_g^{DM}
<i>Pnma</i>	GGA	1.45	Z → Z	0.22	0.95	Γ → Γ	0.32
	mBJ- GGA	2.40	Γ → Γ	0.54	1.70	Γ → Γ	0.44
NaCl	GGA	1.47	X → X	0.23	0.98	X → X	0.35
	mBJ- GGA	3.44	X → X	1.32	2.40	X → X	1.00
	[19] LSDA	1.30					
	[19] GGA	1.80					
	[24] GGA	1.87		0.38			
	[33] GGA				1.21		0.45
ZB	GGA	2.26	X → Γ	0.38	1.93	X → Γ	0.50
	mBJ- GGA	5.31	X → Γ	1.54	4.03	X → Γ	1.57
	[29] GGA	2.13					
	[17] GGA				2.01		0.61

les gaps du composé BaN dans les phases NaCl et ZB ,calculés avec l'approche GGA-PBEsol, sont en bon accord avec ceux des Réfs. [19] et [29].

Les gaps calculés du composé BaC dans les phases NaCl et ZB sont également en bon accord avec les données des Réfs. [33] et [17].

Le gap DM présenté dans le tableau III.20 a été déterminé comme étant la différence entre le maximum de la bande de valence des états de spin majoritaires par rapport au niveau de Fermi [160].

Les gaps DM calculés dans les phases *Pnma*, NaCl et ZB sont plus grand lorsque nous utilisons l'approche mBJ-GGA-PBEsol par rapport à l'approche GGA-PBEsol.

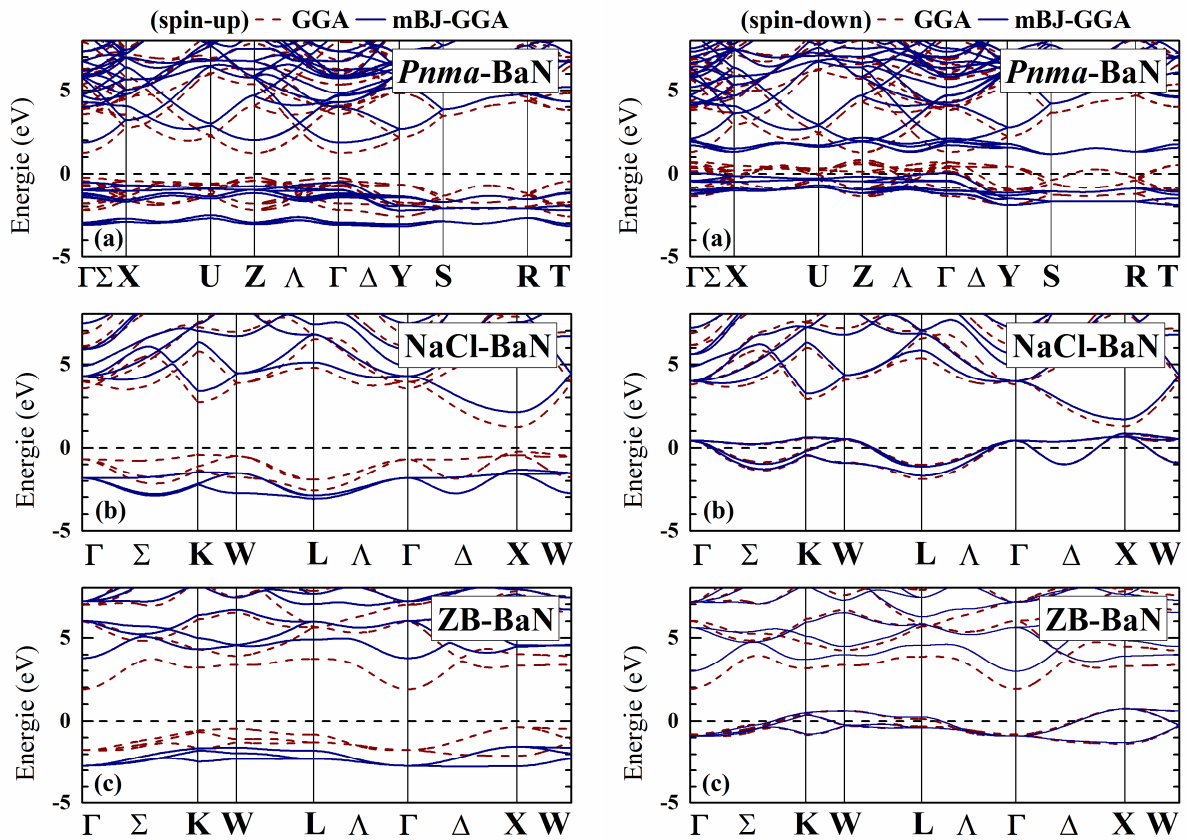


Fig. III.23: La structure de bande du composé BaN dans les trois phases (a) *Pnma*, (b) NaCl et (c) ZB calculées par GGA-PBEsol (ligne à tiret) et mBJ-GGA-PBEsol (ligne continue) pour les spins majoritaires et spins minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

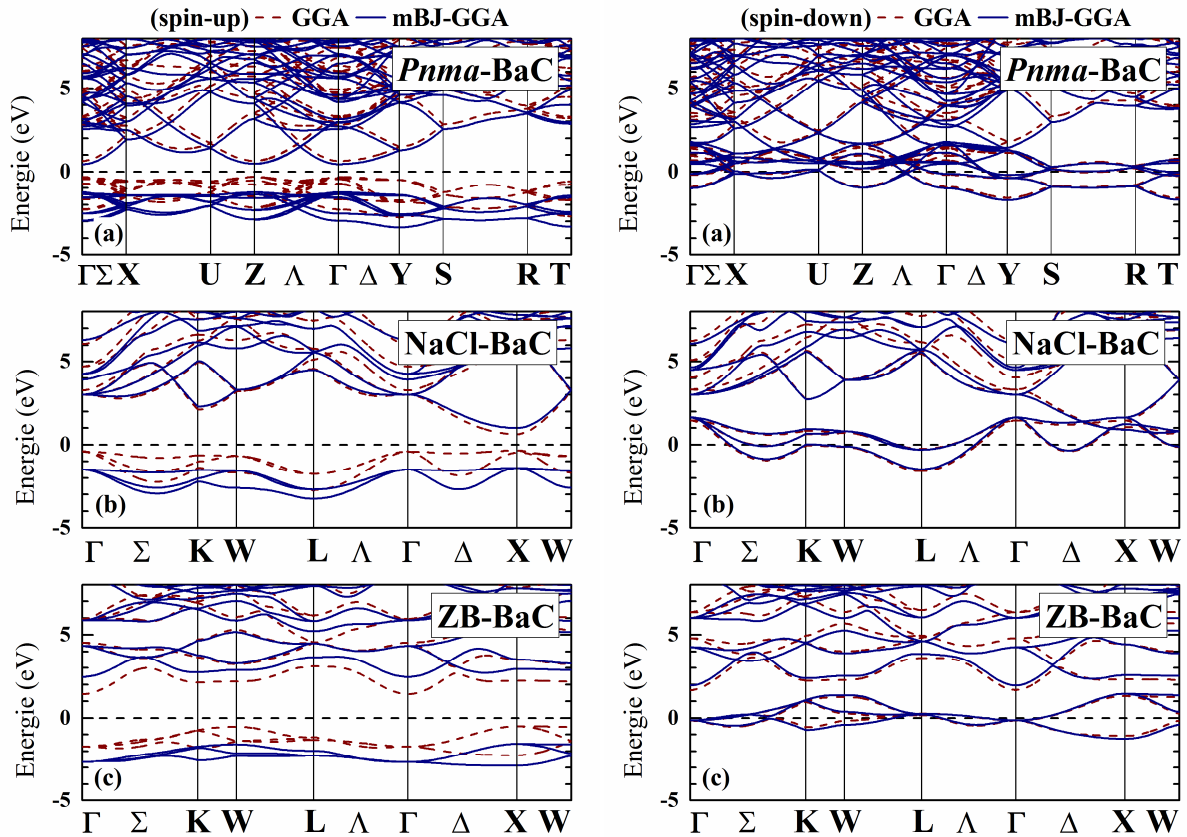


Fig. III.24: La structure de bande du composé BaC dans les trois phases (a) *Pnma*, (b) NaCl et (c) ZB calculées par GGA-PBEsol (ligne à tiret) et mBJ-GGA-PBEsol (ligne continue) pour les spins majoritaires et spins minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

La variation du gap demi métallique (DM) en fonction du volume des composés BaN et BaC dans les phases NaCl et ZB en utilisant l'approche mBJ-GGA-PBEsol est présentée dans la Fig. III.25. Le gap DM (E_g^{DM}) du composé BaN dans les phases NaCl et ZB diminue avec la contrainte de compression et augmente avec la contrainte de dilatation. Pour le composé BaC, la variation du gap DM sous contrainte de compression présente le même comportement que celui observé dans le composé BaN, mais sous contrainte de dilatation, nous notons une légère diminution du gap HM. Les valeurs calculées des gaps DM du BaN dans les phases *Pnma*, NaCl et ZB sont très proches à celles du composé BaC, comme indiqué dans le tableau III.20.

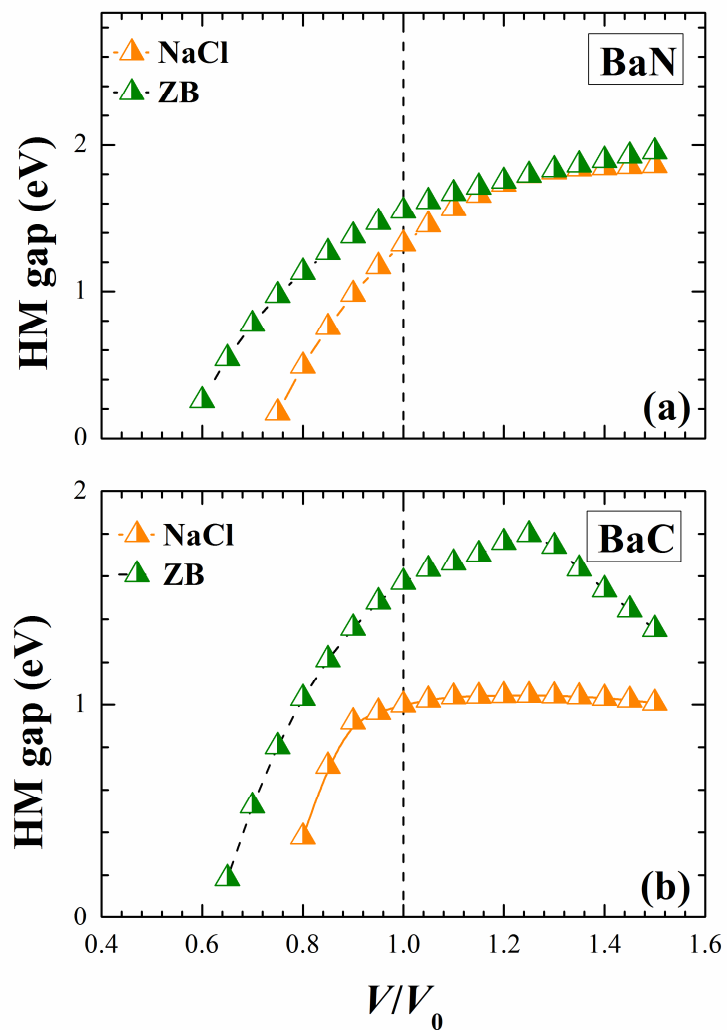


Fig. III.25: La variation du gap demi métallique (DM) en fonction du volume en utilisant mBJ-GGA-PBEsol pour les états de spin majoritaire des deux composés (a) BaN et (b) BaC dans les deux phases NaCl et ZB.

VIII. La densité d'états électronique

Pour mieux comprendre l'origine du ferromagnétisme et de la demi-métallicité dans les composés, ainsi de déterminer quel type d'hybridation et quels états sont responsables de la liaison, il est intéressant de calculer la densité d'états totale DOS et partielle PDOS.

Le calcul de la densité d'états nécessite un grand nombre de points spéciaux (nous avons utilisé 5000 points spéciaux dans la zone de Brillouin).

VIII.1 La densité d'états électronique des composés CaN et CaC

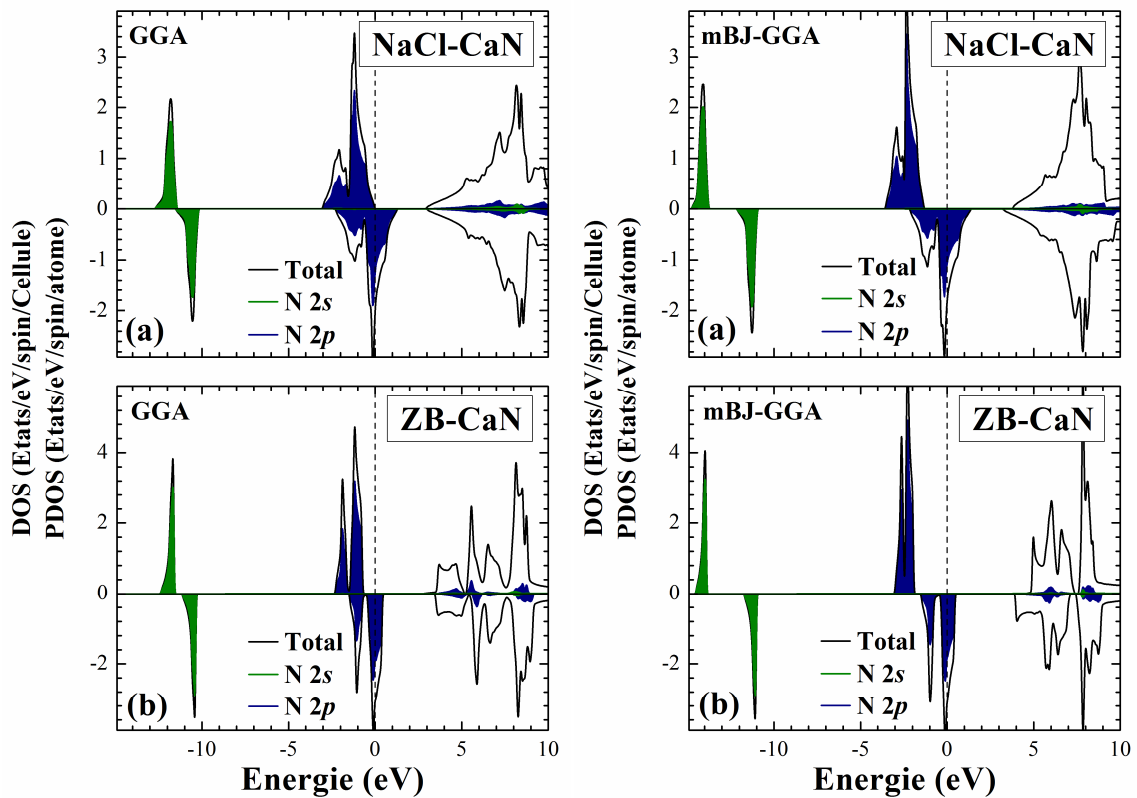


Fig. III.26: La densité d'états totale et partielle du CaN dans les deux phases (a) NaCl et (b) ZB en utilisant GGA-PBEsol et mBJ GGA-PBEsol. La ligne verticale (ligne à tiret) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-majoritaires et spin-minoritaires, respectivement.

Les figures III.26 et III.27 présentent, respectivement, DOS et PDOS des composés CaN et CaC dans les phases NaCl et ZB. À travers ces figures, on remarque que la densité d'états (DOS) des spins majoritaires indique l'existence d'un gap au niveau de Fermi (E_F), tandis que les États minoritaires sont vides donc métalliques. Par conséquent, pour CaN et CaC au niveau de Fermi, une

polarisation de spin de 100% existe dans les deux phases considérées. La densité d'états partielle (PDOS) N 2p est très similaire à celles des états C 2p, comme le montrent les Fig. III.26 et III.27. Le sommet de la bande de valence est en grande partie composée des états N 2p et C 2p. Ces états qui sont responsables de la demi-métallicité des composés CaN et CaC dans les phases NaCl et ZB. Vu qu'ils contribuent fortement au voisinage du niveau de Fermi.

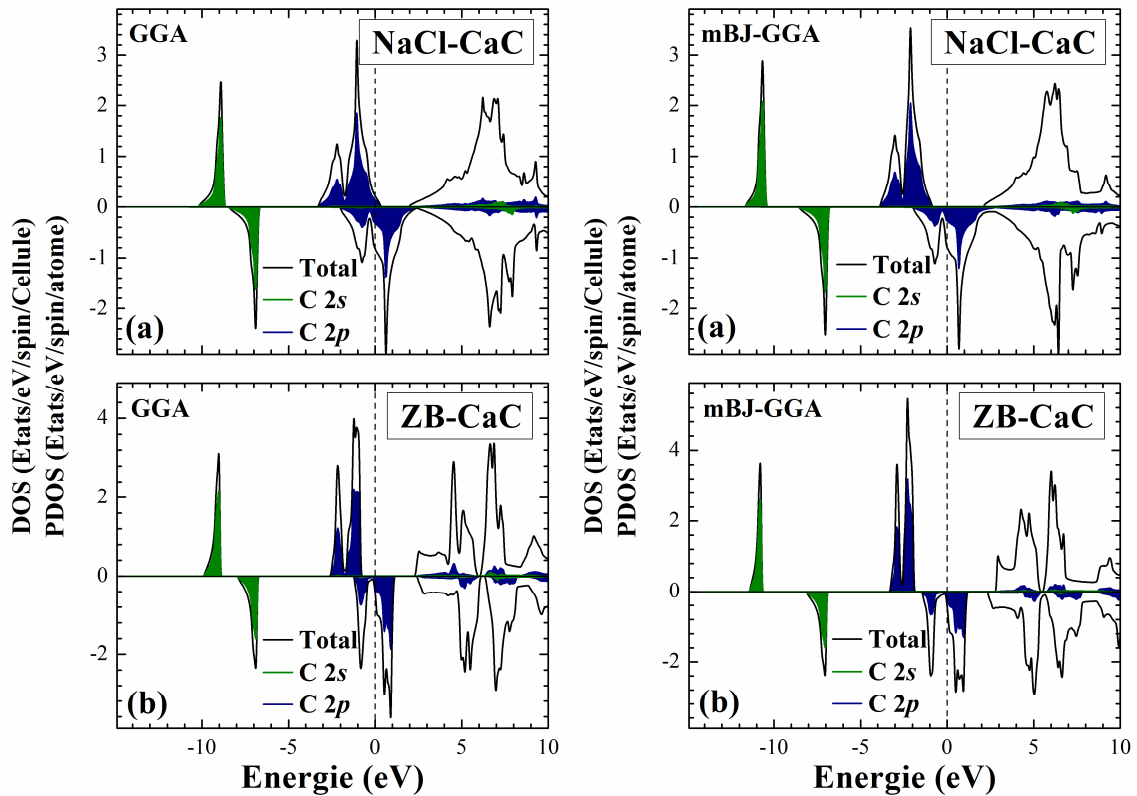


Fig. III.27: La densité d'états totale et partielle du CaC dans les deux phases (a) NaCl et (b) ZB en utilisant GGA-PBEsol et mBJ GGA-PBEsol. La ligne verticale (ligne à tiret) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-majoritaires et spin-minoritaires, respectivement.

VIII.2 La densité d'états électronique des composés SrN et SrC

Les figures III.28 et III.29 présentent, respectivement, les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) des composés SrN et SrC dans les phases NaCl et ZB. Nous remarquons que les densités d'états pour les spin-majoritaires présentent un gap au voisinage du niveau de Fermi (E_F), alors que les DOS minoritaires manifeste un caractère métalliques. Ainsi, pour les composés SrX au niveau de Fermi (E_F), une polarisation de spin de 100% existe dans les deux phases considérées. La PDOS pour les états N 2p est similaire à celle des états C 2p comme indiqué sur les Fig. III.28 et

III.29. Le sommet de la bande de valence est composé en grande partie d'états N $2p$ et C $2p$. Ainsi, les contributions principales autour et au niveau de Fermi de ces composés dans les phases NaCl et ZB proviennent des états N $2p$ et C $2p$. Par conséquent, ils sont principalement responsables de la demi-métalllicité des composés SrX.

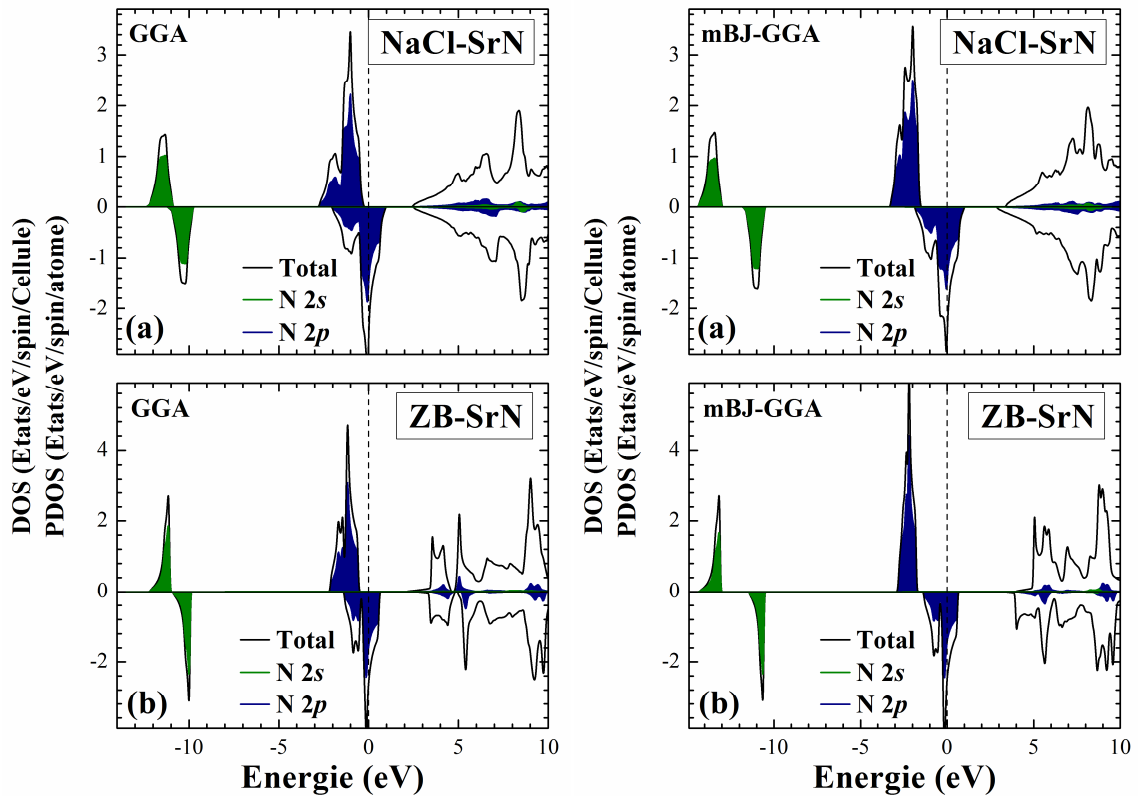


Fig. III.28: La densité d'états totale et partielle du SrN dans les deux phases (a) NaCl et (b) ZB en utilisant GGA-PBEsol et mBJ GGA-PBEsol. La ligne verticale (ligne à tiret) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-majoritaires et spin-minoritaires, respectivement.

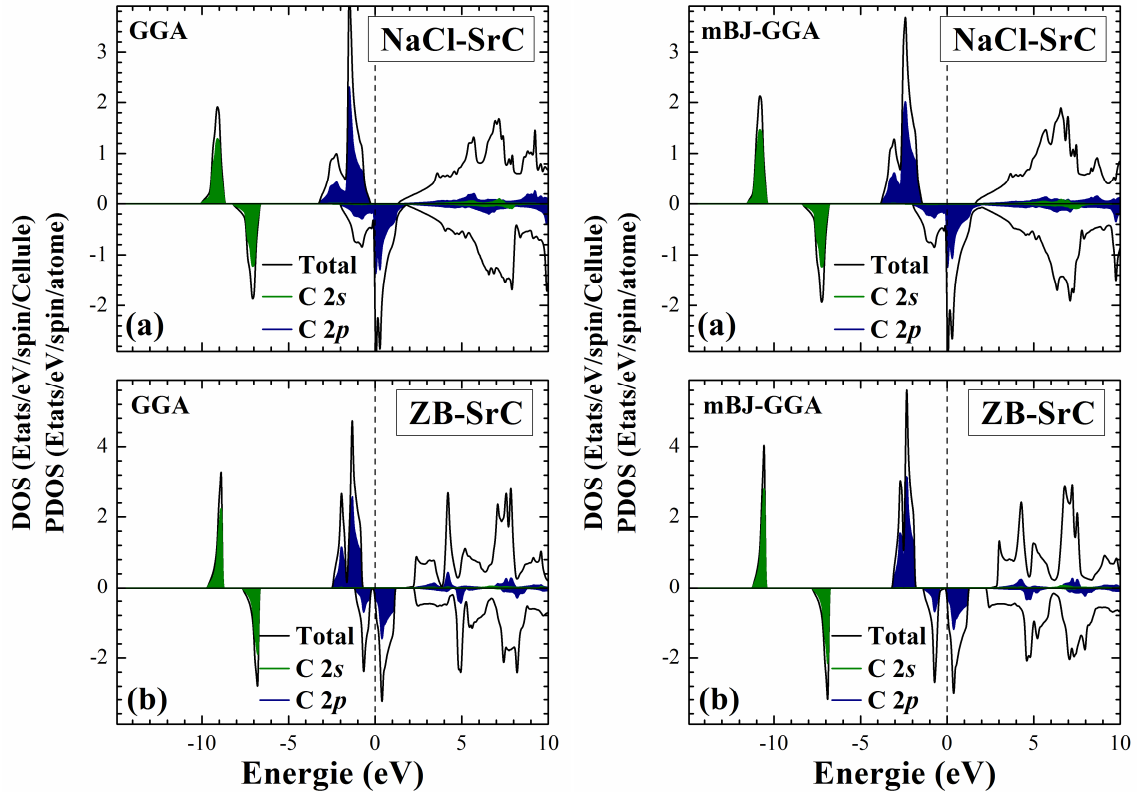


Fig. III.29: La densité d'états totale et partielle du SrC dans les deux phases (a) NaCl et (b) ZB en utilisant GGA-PBEsol et mBJ GGA-PBEsol. La ligne verticale (ligne à tiret) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-majoritaires et spin-minoritaires, respectivement.

VIII.3 La densité d'états électronique des composés BaN et BaC

Les densités d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) des deux composés BaN et BaC dans les phases *Pnma*, NaCl et ZB sont présentés sur les Figs. III.30 et III.31, respectivement.

Nous constatons que les densités d'états des spin-majoritaires des composés BaX (X=C, N) présentent un gap au voisinage du niveau de Fermi E_F , alors qu'il n'y a pas de gap pour les densités d'états des spin-minoritaires, avec une polarisation de spin de 100%. Les PDOS des états N $2p$ est très similaire à celui des états C $2p$ comme est montré sur les Figs. III.30 et III.31. Le sommet de la bande de valence est principalement composé des états N $2p$ et C $2p$ qui sont responsables de la demi-métallité des composés BaN et BaC dans les phases *Pnma*, NaCl et ZB.

Comme indiqué sur les Fig. III.30 et III.31, ainsi que dans le tableau III.20. La valeur du gap demi-métallique des composés BaX (X=C, N) dans les phases *Pnma*, NaCl et ZB calculée par l'approche mBJ-GGA-PBEsol est supérieure à celle calculée avec la GGA-PBEsol.

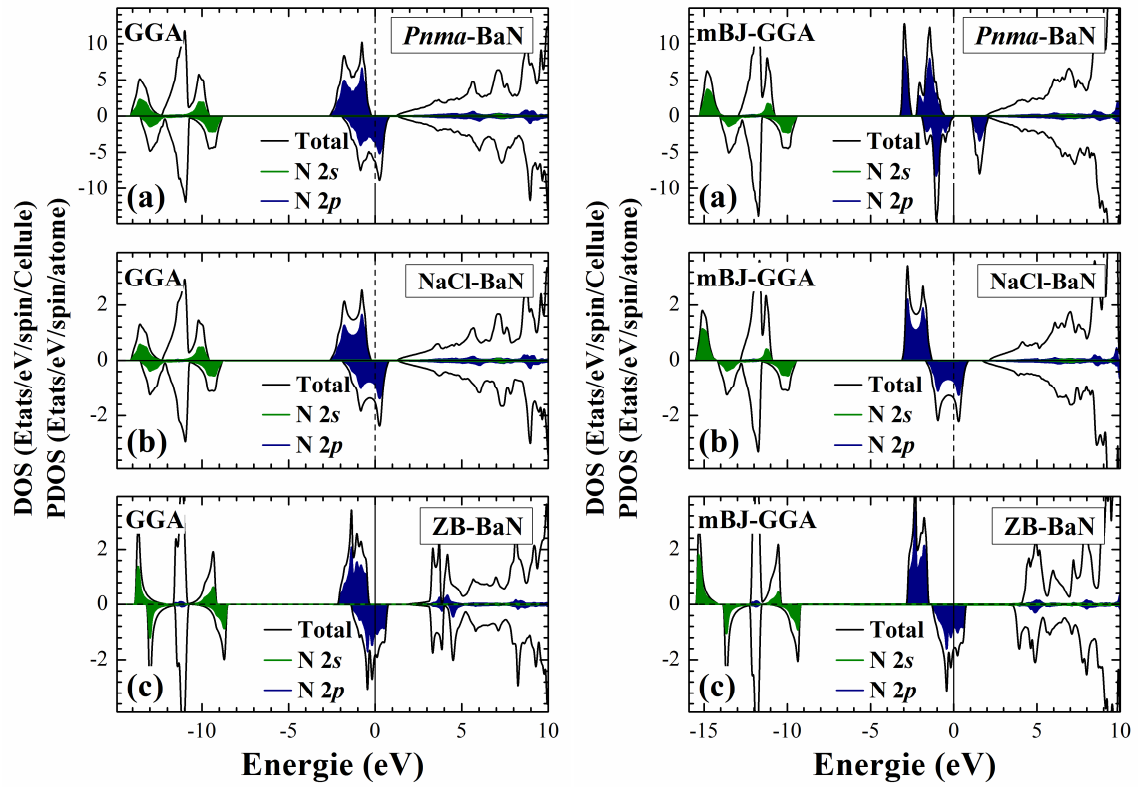


Fig. III.30: La densité d'états totale et partielle du BaN dans les trois phases (a) *Pnma*, (b) NaCl et (c) ZB en utilisant GGA-PBESol et mBJ GGA-PBESol. La ligne verticale (ligne à tiret) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-majoritaires et spin-minoritaires, respectivement.

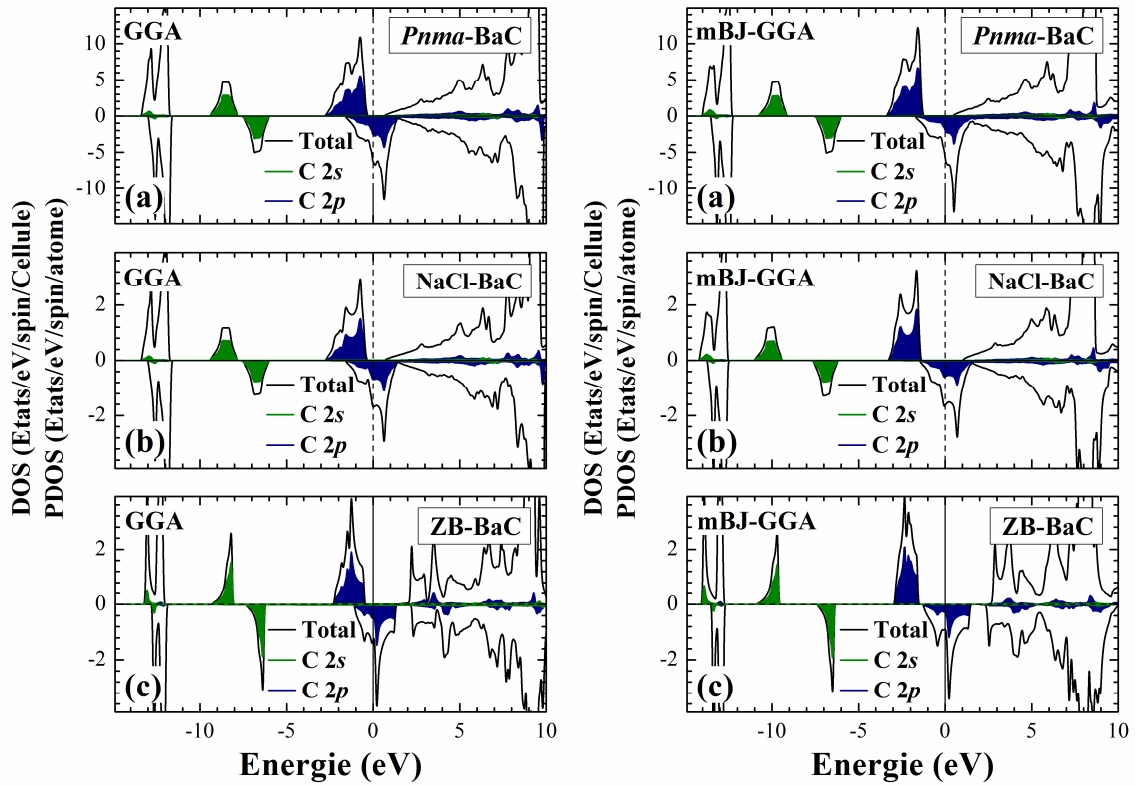


Fig. III.31: La densité d'états totale et partielle du BaC dans les trois phases (a) *Pnma*, (b) *NaCl* et (c) *ZB* en utilisant GGA-PBEsol et mBJ GGA-PBEsol. La ligne verticale (ligne à tiret) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-majoritaires et spin-minoritaires, respectivement.

IX. La 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 des liaisons entre les atomes. Cette densité permet également d'étudier les structures cristallines et de prédire leurs évolutions sous l'influence d'une perturbation extérieure. Ainsi, pour connaître la nature du caractère des liaisons de nos composés CaX , SrX et BaX ($X = \text{N}, \text{C}$), nous avons calculé la densité de charge de valence sous forme de profil.

IX.1 La densité de charge électronique des composés CaN et CaC

La figure III.32. Montre Les densités de charge totale et de valence, des deux composés ferromagnétiques CaN et CaC dans les phases *NaCl* et *ZB*. On remarque qu'il y a une concentration plus élevée de charge autour des atomes d'azote et de carbone par rapport aux atomes de Ca dans les deux phases des composés CaN et CaC . De plus les densités de charge de spin majoritaires et

minoritaires calculées le long des liaisons Ca-N et Ca-C indiquent la présence d'un fort caractère ionique dans les composés CaN et CaC dans les phases NaCl et ZB.

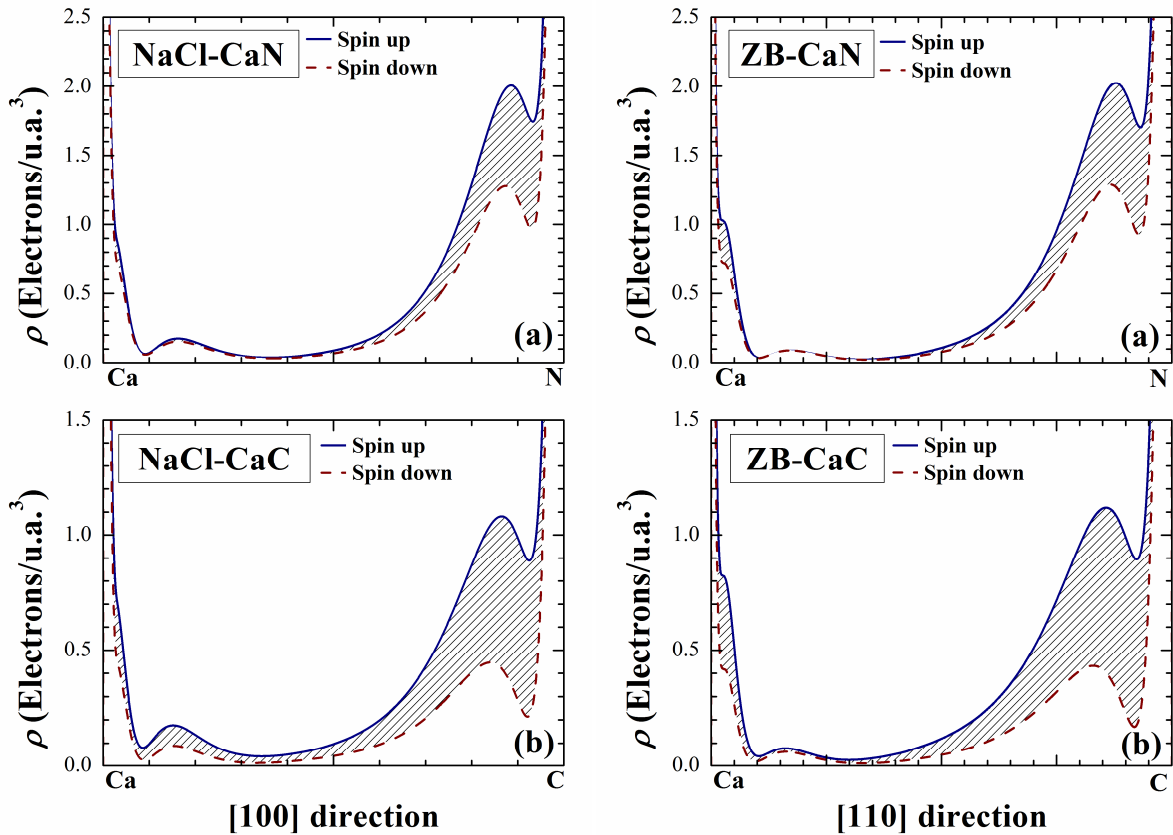


Fig. III.32: Présentation en profil spin \downarrow (ligne à tiret) et spin \uparrow (ligne continue) de la densité de charge totale dans la direction de la liaison des deux composés (a) CaN et (b) CaC dans les deux phases NaCl et ZB en utilisant GGA-PBEsol.

Les zones hachurées dans la Fig. III.32 représentent la différence entre les densités de charge de spin-majoritaires et spin-minoritaires ($\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$). Ces zones sont similaires pour les phases NaCl et ZB avec une légère différence près des sites N et C. nos calculs montrent que la densité de charge de spin-majoritaires diffère légèrement de la densité de charge de spin-minoritaire en raison des distributions de spin, donc, le transfert de charge de spin n'est pas similaire dans les spins majoritaires et minoritaires. La forme générale des zones hachurées qui représentent la distribution de charge de spin, suggère que le magnétisme provient des atomes de N et C des composés CaN et CaC, respectivement, dans les phases NaCl et ZB.

selon l'échelle d'électronégativité de Pauling [117], la valeur de l'électronégativité pour Ca, N et C est de 1.00, 3.04 et 2.55 respectivement. Cela implique un transfert de charge du composé Ca vers N dans CaN ou des atomes de Ca vers C dans le composé CaC. Comme indiqué sur la figure III.32 en

d'autres termes, les atomes N et C dans les composés CaN et CaC attirent les électrons vers eux en raison de la différence d'électronégativité entre N et Ca ($\chi_N - \chi_{Ca} = 2.04$) dans CaN et C et Ca ($\chi_C - \chi_{Ca} = 1.55$) dans CaC. Le maximum de charge se déplace vers les sites anioniques, ce qui indique que les composés CaN et CaC possèdent un caractère ionique.

IX.2 La densité de charge électronique des composés SrN et SrC

La nature de la liaison chimique et le transfert de charge de spin dans les composés SrN et SrC a été étudié en utilisant les densités de charge de valence totale de spin polarisées le long de la direction des liaisons de ces deux composés dans les phases NaCl et ZB (voir la Fig. III.33) et également, l'effet de la polarisation de spin sur la densité de charge totale des composés SrN et SrC dans les phases NaCl et ZB a été évalué. La concentration de charge autour des atomes d'azote et de carbone est supérieure à celle des atomes de Sr dans les phases NaCl et ZB des composés SrN et SrC. Les densités de charge de spin-majoritaires et spin-minoritaires calculées le long des liaisons Sr-X indiquent la présence d'un fort caractère ionique dans les phases NaCl et ZB. selon l'échelle d'électronégativité de Pauling [117] la valeur de l'électronégativité pour les atomes Sr, N et C est de 0.95, 3.04 et 2.55, respectivement. Cela implique un transfert de charge des atomes Sr vers N dans le composé SrN et des atomes Sr vers C dans le composé SrC. Comme est montré sur la Fig. III.33.

En raison de la différence d'électronégativité entre N et Sr ($\chi_N - \chi_{Sr} = 2.09$) dans SrN et C et Sr ($\chi_C - \chi_{Sr} = 1.60$) dans SrC, le maximum de charge de liaison se déplace vers les sites anioniques, ce qui indique que les composés SrN et SrC possèdent un caractère ionique.

Les zones hachurées dans la Fig. III.33 représentent la différence entre les densités de charge de spin majoritaires et minoritaires ($\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$). Ces zones sont similaires pour les phases NaCl et ZB avec une légère différence près des sites N et C. Les calculs de densité de charge de spin montrent que la densité de charge de spin-majoritaires diffère légèrement de celle des charges de spin-minoritaires en raison des distributions de spin, par conséquent, le transfert de charge de spin n'est pas similaire dans les spins majoritaires et minoritaires. La forme générale de l'aire hachurée, qui représente la distribution de la charge de spin, suggère que le magnétisme provient des atomes d'azote et de carbone des composés SrN et SrC.

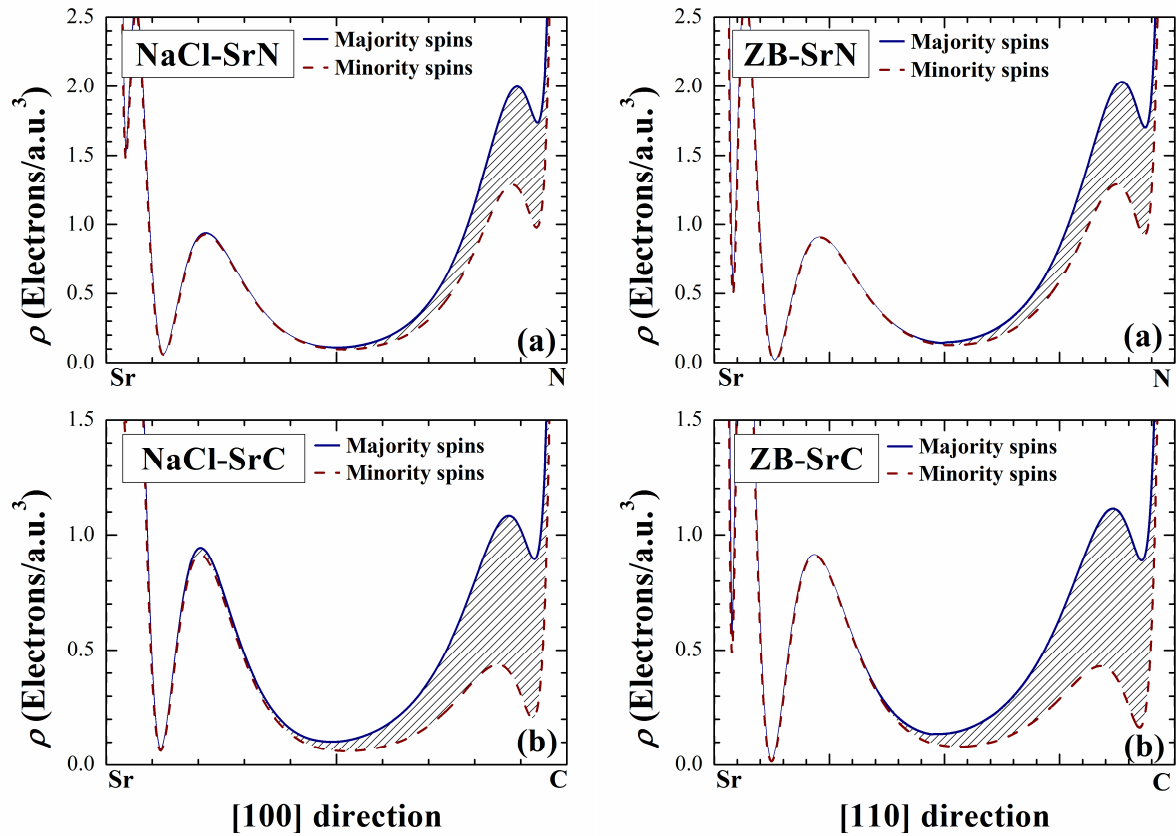


Fig. III.33: Présentation en profil spin \downarrow (ligne à tiret) et spin \uparrow (ligne continue) de la densité de charge totale dans la direction de la liaison des deux composés (a) SrN et (b) SrC dans les deux phases NaCl et ZB en utilisant GGA-PBEsol.

IX.3 La densité de charge électronique des composés BaN et BaC

La Fig. III.33. Présente La densité de charge totale des composés ferromagnétique BaN et BaC dans les phases NaCl et ZB. La concentration de charge autour des atomes d'azote et de carbone est supérieure à celle autour des atomes de Ba dans les phases NaCl et ZB. De même, les densités de charge de spin-majoritaires et spin-minoritaires calculées le long des liaisons Ba-X indiquent la présence d'un fort caractère ionique dans les phases NaCl et ZB.

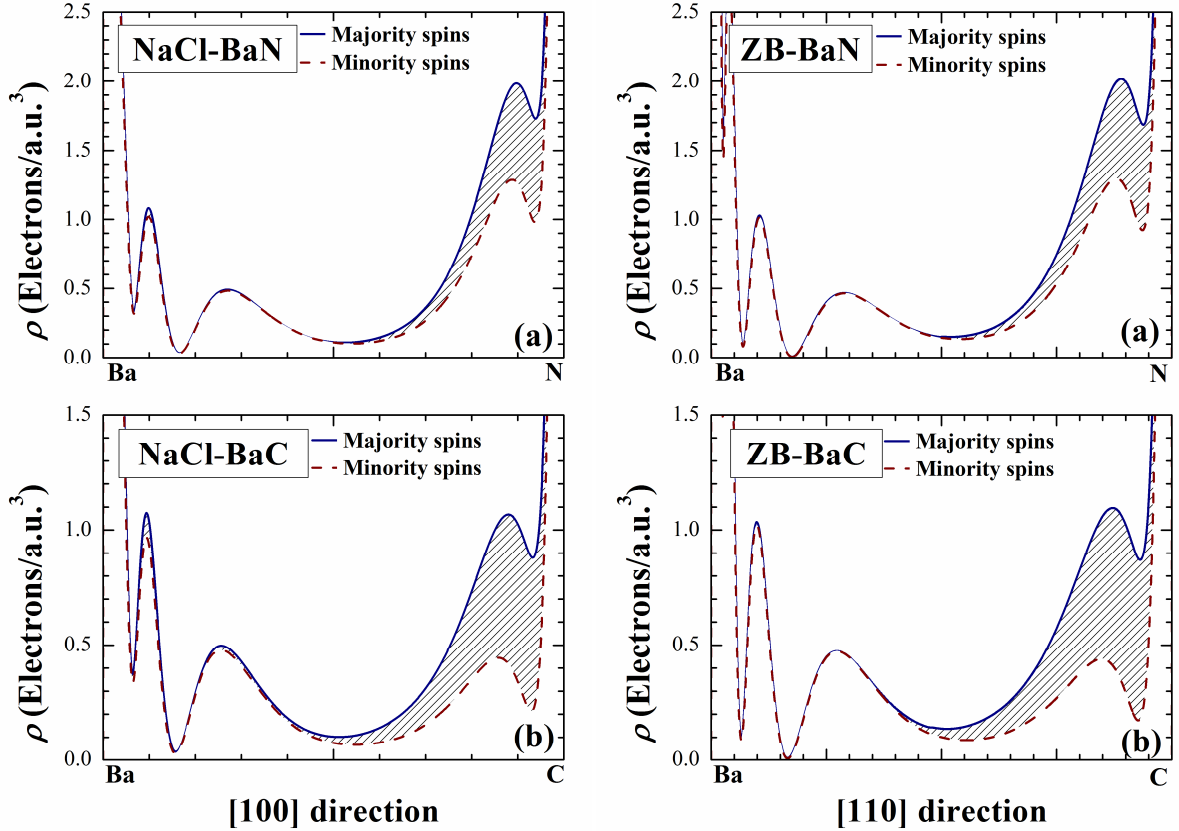


Fig. III.34: Présentation en profil spin \downarrow (ligne à tiret) et spin \uparrow (ligne continue) de la densité de charge totale dans la direction de la liaison des deux composés (a) BaN et (b) BaC dans les deux phases NaCl et ZB en utilisant GGA-PBEsol.

Selon l'échelle d'électronégativité de Pauling [117], la différence entre les valeurs de l'électronégativité des atomes Ba, N et C est de 0.89, 3.04 et 2.55, respectivement, implique un transfert de charge de l'atome de Ba vers N dans le composé BaN et de l'atome de Ba vers C dans le composé BaC. Comme est montré sur la Fig. III.33, la différence d'électronégativité entre N et Ba ($\chi_N - \chi_{Ba} = 2.15$) et C et Ba ($\chi_C - \chi_{Ba} = 1.66$) implique le déplacement d'un maximum de charges vers les sites anioniques, ce qui démontre que les composés BaN et BaC possèdent un caractère ionique.

Les zones hachurées dans la Fig. III.33 représentent la différence entre les densités de charge de spin majoritaires et minoritaires ($\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$). Ces zones sont similaires pour les phases NaCl et ZB avec une légère différence près des sites N et C. Les calculs de densité de charge de spin montrent que la densité de charge de spin-majoritaires diffère légèrement de celle de spin-minoritaires en raison des distributions de spin, par conséquent, le transfert de charge de spin n'est pas similaire dans les spins majoritaires et minoritaires. La forme générale de l'aire hachurée, qui représente la distribution de la charge de spin, suggère que le magnétisme provient des atomes d'azote et de carbone des composés BaN et BaC.

Conclusion générale

Ce travail de recherche est consacré au problème du magnétisme dans les systèmes qui ne contiennent pas des éléments de métaux de transition ou de terres rares. En fait, le magnétisme basé sur les électrons p a été seulement expérimentalement observé et/ou théoriquement prédit d'exister dans un certain nombre de matériaux.

A cet effet, des calculs de premiers-principes ont été utilisés pour étudier les propriétés structurales, vibrationnelles, élastiques, mécaniques, thermodynamiques, magnétiques et électroniques des composés binaires de la famille $\text{II}^{\text{A}}\text{-X}$ ($\text{II}^{\text{A}} = \text{Ca, Sr, Ba, and X} = \text{C, N}$) dans différentes phases (rock-salt (NaCl), CsCl, zinc-blende (ZB), NiAs- et WZ-de type hexagonale, tétragonale ($P4/nmm$) et orthorhombique ($Pnma$)) en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées et à potentiel total (FP-APW+ lo). L'énergie d'échange et de corrélation a été décrite avec l'approximation de gradient généralisée (GGA-PBEsol) et l'approche modifiée de Becke-Johnson (mBJ).

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux aspects structuraux où une étude de la stabilité des composés nitrures (CaN, SrN et BaN) et carbures (CaC, SrC et BaC) dans les différentes phases a été entamée en adoptant les deux configurations de spin, non spin-polarisée (NSP) et spin-polarisée (SP) pour chaque phase. On a déterminé les paramètres de réseau, le module de compressibilité, sa dérivée et le moment magnétique total et par atomes.

Les propriétés structurales calculées sont comparables aux autres résultats théoriques. Nous avons constaté que l'état fondamental ferromagnétique est la configuration la plus stable pour les composés CaN et SrN dans la phase NaCl, tandis que la phase la plus stable pour les composés CaC et SrC est la configuration non magnétique dans la phase CsCl. Nous avons également constaté que les deux composés BaN et BaC ont une configuration de l'état fondamental ferromagnétique dans la phase $Pnma$.

Nos constantes élastiques C_{ij} calculées pour les phases $Pnma$ (pour BaN et BaC uniquement), NaCl, ZB et WZ répondent aux critères de stabilité élastique. Cela indique que les phases considérées sont élastiquement stables. De plus, nous avons constaté que les matériaux sont ductiles selon les critères de Pugh.

En considérant la dynamique des phonons des composés CaX, SrX et BaX ($X = \text{N, C}$) dans les phases NaCl, WZ et ZB, nous avons constaté que les composés SrN, BaN, CaC, SrC et BaC sont dynamiquement stables dans les phases NaCl et ZB en raison de l'absence de modes imaginaires dans la dispersion de phonons. Cependant, le composé CaN dans les phases NaCl et ZB est dynamiquement instable en raison de la présence de modes imaginaires trouvés autour des branches de phonons acoustiques les plus basses au point X. Dans la phase WZ, tous les composés ont des modes imaginaires au point Γ . Cela indique que ces composés dans la phase WZ sont

dynamiquement instables. Nous avons aussi prédit une nouvelle phase, qui est la phase *Pnma* pour les composés BaN et BaC. Cette nouvelle phase s'est révélée être élastiquement et dynamiquement stable.

Les courbes de dispersion des phonons des composés SrN, BaN, CaC, SrC et BaC exhibent un gap entre les branches de phonons optiques et acoustiques dans les phases NaCl et ZB. Les courbes de dispersion de phonons des composés BaN et BaC présentent également un gap dans la phase *Pnma*. Nous avons montré que la variation de la capacité calorifique à volume constant C_v des composés SrN, BaN, CaC, SrC et BaC dans les phases *Pnma* (pour BaN et BaC uniquement), NaCl et ZB augmente avec la température et approche la limite de Dulong-Petit à haute température. Les nitrures sont plus sensibles à la variation de la température que les carbures.

Nous avons constaté que les composés nitrures et de carbures sont des ferromagnétiques demi-métalliques dans les phases *Pnma* (pour BaN et BaC uniquement), NaCl et ZB. L'utilisation de mBJ-GGA-PBEsol par rapport à l'approximation GGA-PBEsol entraîne un changement radical de la structure électronique de ces composés. Pour tenir compte des corrections du moment magnétique, du gap fondamental et du gap demi-métallique, nous avons étalé notre étude l'utilisation de l'approximation mBJ GGA-PBE. L'impact de cette approximation sur les structures de bandes et les densités d'états est remarquable.

L'approximation mBJ GGA-PBEsol a donné une meilleure description des propriétés magnétiques et électroniques et par conséquent des meilleures valeurs du moment magnétique et du gap (fondamental et demi-métallique) qui sont compétitifs à ceux calculés par d'autres approximations hybrides ou la méthode GW. L'absence des résultats expérimentaux indique que les nôtres restent prédictifs. L'approximation mBJ-GGA-PBEsol corrige les valeurs des gaps des bandes d'énergies et des gaps demi-métalliques des états de spin haut. Dans les états de spin haut, les composés nitrures (CaN et SrN) et carbures (CaC et SrC) présentent un gap indirect dans les phases NaCl et ZB. Il a été aussi constaté que les composés BaN et BaC présentaient un gap direct dans les phases *Pnma* et NaCl et un gap indirect dans la phase ZB.

Nous avons démontré que le magnétisme peut être induit par des éléments non magnétiques légers à base d'alcalino-terreux tels que N et C, dans les phases *Pnma* (pour BaN et BaC seulement), NaCl et ZB, produisant respectivement des moments magnétiques totaux de $1 \mu_B$ et $2 \mu_B$ dans les composés nitrures et carbures. Le caractère magnétique de ces composés est principalement attribué aux orbitales $2p$ partiellement remplies des atomes de N et de C.

Nous avons également expliqué la liaison chimique de ces composés dans les phases NaCl et ZB à travers l'analyse de la densité de charge de valence, en utilisant l'approximation GGA-PBE. A travers le calcul de la densité de charge, on remarque que ces composés sont fortement ioniques et

que la densité de spin est bien localisée au niveau des sites d'azote et de carbone qui sont plus électronégatifs que les trois autres éléments. Il est fort probable que l'ionicité de ces composés joue un rôle important pour le magnétisme.

Comprendre le ferromagnétisme de type p dans ces composés hypothétiques peut offrir de nouvelles possibilités pour le développement de nanostructures ferromagnétiques à base d'azote et de carbone. Notre travail reste très modeste en comparaison avec ce qui peut réellement être accompli expérimentalement mais il a le mérite de pouvoir être un point de départ pour des études plus complexes et plus poussées de systèmes de plus en plus compliqués. Les résultats obtenus nous encouragent à poursuivre cette voie. Une perspective intéressante sera d'aborder l'étude des super-réseaux et hétéro-structures de ces composés voyant la nature et les valeurs de gaps énergétiques induites.

Les références bibliographiques

- [1] R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen, and K. Buschow, "New class of materials: half-metallic ferromagnets," *Physical Review Letters*, vol. 50, p. 2024, 1983.
- [2] H. van Leuken and R. A. de Groot, "Half-Metallic Antiferromagnets," *Physical Review Letters*, vol. 74, pp. 1171-1173, 1995.
- [3] M. Katsnelson, V. Y. Irkhin, L. Chioncel, A. Lichtenstein, and R. De Groot, "Half-metallic ferromagnets: From band structure to many-body effects," *Reviews of Modern Physics*, vol. 80, p. 315, 2008.
- [4] H. Benaïssa, S. Benatmane, S. Amari, K. Obodo, L. Beldi, H. Bendaoud, and B. Bouhafs, "Ferromagnetism in RaBi with Zinc-Blende and Wurtzite Structures: ab-initio Prediction," in *SPIN*, 2018, p. 1850008.
- [5] J. Coey and M. Venkatesan, "Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO₂," *Journal of Applied Physics*, vol. 91, pp. 8345-8350, 2002.
- [6] K. Russell, I. Appelbaum, W. Yi, D. Monsma, F. Capasso, C. Marcus, V. Narayanamurti, M. Hanson, and A. Gossard, "Avalanche spin-valve transistor," *Applied physics letters*, vol. 85, pp. 4502-4504, 2004.
- [7] K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovský, P. H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama-Yoshida, and V. Dinh, "First-principles theory of dilute magnetic semiconductors," *Reviews of Modern Physics*, vol. 82, p. 1633, 2010.
- [8] A. Djefal, S. Amari, K. Obodo, L. Beldi, H. Bendaoud, R. Evans, and B. Bouhafs, "Half-Metallic Ferromagnetism in Double Perovskite Ca₂CoMoO₆ Compound: DFT+ U Calculations," *Spin*, vol. 07, p. 1750009, 2017.
- [9] L. Seddik, S. Amari, K. Obodo, L. Beldi, H. Faraoun, and B. Bouhafs, "Structural stability, electronic and magnetic properties of (Ni_{1-x} Co_x)₂MnSn quaternary Heusler alloys," *SPIN*, vol. 7, p. 1750010, 2018.
- [10] E. Favre-Nicolin, "Étude du transport dépendant du spin dans des nanostructures à base de manganite," Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2003.
- [11] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye, "(Ga, Mn) As: a new diluted magnetic semiconductor based on GaAs," *Applied physics letters*, vol. 69, pp. 363-365, 1996.
- [12] K. Kusakabe, M. Geshi, H. Tsukamoto, and N. Suzuki, "New half-metallic materials with an alkaline earth element," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, p. S5639, 2004.

- [13] H. Akinaga, T. Manago, and M. Shirai, "Material Design of Half-Metallic Zinc-Blende CrAs and the Synthesis by Molecular-Beam Epitaxy," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 39, p. L1118, 2000.
- [14] H. Benaissa, H. Bendaoud, S. Amari, K. O. Obodo, L. Beldi, and B. Bouhafs, "Electronic and mechanical properties of MgN compound: Prediction of stable half-metallic ferromagnet in NaCl and ZB phases," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 466, pp. 28-37, 2018.
- [15] M. Moradi, A. Mohammadi, M. Afshari, and Z. Soltani, "The half-metallicity of zinc-blende CaC/GaAs(001) heterojunction: A density functional theory study," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 332, pp. 81-84, 2013.
- [16] G. Y. Gao, K. L. Yao, and N. Li, "Preserving the half-metallicity at the surfaces of rocksalt CaN and SrN and the interfaces of CaN/InN and SrN/GaP: a density functional study," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 23, p. 075501, 2011.
- [17] G. Y. Gao, K. L. Yao, E. Şaşıoğlu, L. M. Sandratskii, Z. L. Liu, and J. L. Jiang, "Half-metallic ferromagnetism in zinc-blende CaC, SrC, and BaC from first principles," *Physical Review B*, vol. 75, p. 174442, 2007.
- [18] C.-W. Zhang and S.-S. Yan, "Half-metallic ferromagnetism in wurtzite MC (Sr, Ba and Mg)," *Solid State Communications*, vol. 149, pp. 387-392, 2009.
- [19] R. R. Palanichamy, G. S. Priyanga, A. J. Cinthia, A. Murugan, A. A. Meenaatci, and K. Iyakutti, "Half metallic ferromagnetism in alkaline-earth metal nitrides XN (X= Ca, Sr and Ba): A first principles study," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 346, pp. 26-37, 2013.
- [20] M. Geshi, "Structural properties of ferromagnetic CaN in a CaCl-type and rock salt structure: A first-principles study," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, pp. 517-523, 2010.
- [21] M. Geshi, K. Kusakabe, H. Nagara, and N. Suzuki, "Synthetic ferromagnetic nitrides: First-principles calculations of CaN and SrN," *Physical Review B*, vol. 76, p. 054433, 2007.
- [22] O. Volnianska and P. Boguslawski, "Magnetism of solids resulting from spin polarization of *p* orbitals," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 22, p. 073202, 2010.
- [23] M. Yogeswari and G. Kalpana, "Half-metallic ferromagnetism in alkaline earth selenides by first principles calculations," *Computational Materials Science*, vol. 54, pp. 219-226, 2012.

- [24] G. Y. Gao, K. L. Yao, Z. L. Liu, J. Zhang, Y. Min, and S. W. Fan, "A first-principles study of half-metallic ferromagnetism in binary alkaline-earth nitrides with rock-salt structure," *Physics Letters A*, vol. 372, pp. 1512-1515, 2008.
- [25] O. Volnianska and P. Bogusławski, "Magnetic and structural properties of II^A-V nitrides," *Physical Review B*, vol. 75, p. 224418, 2007.
- [26] Z. Nourbakhsh, S. J. Hashemifar, and H. Akbarzadeh, "First-principles insights into p magnetism in CaC and CaN ionic compounds," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 341, pp. 56-59, 2013.
- [27] K. Özdoğan and I. Galanakis, "First-principles computed electronic and magnetic properties of zincblende alkaline-earth pnictides," *Journal of Advanced Physics*, vol. 1, pp. 69-77, 2012.
- [28] H. S. Sharifzadeh, S. S. Sharifzadeh, F. Kanjouri, and A. Esmailian, "Mechanical properties of CaN, SrN, and BaN compounds by density functional theory," *Journal of Theoretical and Applied Physics*, vol. 7, p. 16, 2013.
- [29] M. Sieberer, J. Redinger, S. Khmelevskiy, and P. Mohn, "Ferromagnetism in tetrahedrally coordinated compounds of I/II-V elements: Ab initio calculations," *Physical Review B*, vol. 73, p. 024404, 2006.
- [30] Z. Nourbakhsh, S. J. Hashemifar, and H. Akbarzadeh, "Ab initio study of different structures of CaC: Magnetism, bonding, and lattice dynamics," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 579, pp. 360-364, 2013.
- [31] S. Dong and H. Zhao, "First-principles studies on magnetic properties of rocksalt structure MC (M=Ca, Sr, and Ba) under pressure," *Applied physics letters*, vol. 98, p. 182501, 2011.
- [32] S. Dong, H.-C. Ding, B. Zhou, C.-G. Duan, P. Wu, and H. Zhao, "First-principles and Monte Carlo studies on the magnetic stability of half-metallic zinc-blende CaC and similar compounds," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 378, pp. 469-477, 2015.
- [33] G. Y. Gao and K. L. Yao, "Half-metallic sp-electron ferromagnets in rocksalt structure: The case of SrC and BaC," *Applied physics letters*, vol. 91, p. 082512, 2007.
- [34] S. Dong and H. Zhao, "Effect of electron and hole doping on magnetic properties of zinc-blende SrC and BaC from first principles," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 324, pp. 2588-2592, 2012.

- [35] M. H. A. Mazouz, A. Aiche, D. Bendouma, and A. Tadjer, "First-Principles study of lattice dynamics and thermal properties of Alkaline-Earth metal nitrides CaN, SrN, and BaN," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 30, pp. 2091-2097, 2017.
- [36] C. Zhang, J. Lan, H. Jiang, and Y.-L. Li, "Stable and metastable structures in compressed LiC6: dimensional diversity," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, pp. 10137-10145, 2016.
- [37] Y.-L. Li, S.-N. Wang, A. R. Oganov, H. Gou, J. S. Smith, and T. A. Strobel, "Investigation of exotic stable calcium carbides using theory and experiment," *Nature communications*, vol. 6, p. 6974, 2015.
- [38] H. M. A. Mazouz, A. Aiche, B. Doumi, and A. Tadjer, "Lattice dynamics and thermodynamic properties of alkaline-earth metal carbides XC (X= Ca, Sr and Ba) in the rocksalt structure: a first-principles study," *Journal of Computational Electronics*, vol. 16, pp. 526-534, 2017.
- [39] L. Beldi, H. Bendaoud, K. O. Obodo, B. Bouhafs, S. Méçabih, and B. Abbar, "First-principles study of the electronic structure, magnetism, and phonon dispersions for CaX (X = C, N) compounds," *Computational Condensed Matter*, vol. 17, p. e00336, 2018.
- [40] L. Beldi, H. Bendaoud, K. Obodo, B. Abbar, and B. Bouhafs, "Prediction of a Dynamically Stable New Half-Metallic Phase for the BaN and BaC Compounds," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, pp. 1-14, 2018.
- [41] O. Volnianska, P. Jakubas, and P. Bogusławski, "Magnetism of CaAs, CaP, and CaN half-metals," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 423, pp. 191-193, 2006.
- [42] Y. Bourourou, L. Beldi, B. Bentría, A. Gueddouh, and B. Bouhafs, "Structure and magnetic properties of the 3d transition-metal mono-borides TM-B (TM=Mn, Fe, Co) under pressures," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 365, pp. 23-30, 2014.
- [43] V. F. Hlynsson, E. Skúlason, and A. L. Garden, "A systematic, first-principles study of the structural preference and magnetic properties of mononitrides of the d-block metals," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 603, pp. 172-179, 2014.
- [44] B. Eck, R. Dronskowski, M. Takahashi, and S. Kikkawa, "Theoretical calculations on the structures, electronic and magnetic properties of binary 3d transition metal nitrides," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 9, pp. 1527-1537, 1999.
- [45] Y. Li and J. Yu, "Breakdown of half-metallic ferromagnetism in zinc-blende II-V compounds: First-principles calculations," *Physical Review B*, vol. 78, p. 165203, 2008.

- [46] A. Droghetti, N. Baadji, and S. Sanvito, "MgN: A possible material for spintronic applications," *Physical Review B*, vol. 80, p. 235310, 2009.
- [47] A. Laref, E. Şaşıoğlu, and I. Galanakis, "Exchange interactions, spin waves, and Curie temperature in zincblende half-metallic sp-electron ferromagnets: the case of CaZ (Z = N, P, As, Sb)," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 23, p. 296001, 2011.
- [48] S. T. Weir, Y. K. Vohra, and A. L. Ruoff, "High-pressure phase transitions and the equations of state of BaS and BaO," *Physical Review B*, vol. 33, p. 4221, 1986.
- [49] A. A. Adeleke, E. Jossou, and Y. Yao, "Stable BaCl solid at high pressure: Prediction and characterization using first principles approach," *Journal of Applied Physics*, vol. 122, p. 235902, 2017.
- [50] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [51] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1990.
- [52] R. G. Parr and R. G. P. W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*: Oxford University Press, USA, 1989.
- [53] W. Kohn, "Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals," *Reviews of Modern Physics*, vol. 71, pp. 1253-1266, 1999.
- [54] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, pp. 457-484, 1927.
- [55] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1928, pp. 89-110.
- [56] V. Fock, "Self consistent field (mit Austausch für Natrium)," *Zeitschrift für Physik*, vol. 62, pp. 795-805, 1930.
- [57] V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, pp. 126-148, 1930.
- [58] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 23, pp. 542-548, 1927.
- [59] E. Fermi, "Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente," *Zeitschrift für Physik*, vol. 48, pp. 73-79, 1928.
- [60] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical Review*, vol. 140, p. A1133, 1965.

- [61] M. Levy, "Electron densities in search of Hamiltonians," *Physical Review A*, vol. 26, p. 1200, 1982.
- [62] L. J. Sham and W. Kohn, "One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas," *Physical Review*, vol. 145, pp. 561-567, 1966.
- [63] P. A. Dirac, "Quantum mechanics of many-electron systems," in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1929, pp. 714-733.
- [64] 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.
- [65] 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.
- [66] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior," *Physical Review A*, vol. 38, pp. 3098-3100, 1988.
- [67] D. C. Langreth and M. J. Mehl, "Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties," *Physical Review B*, vol. 28, pp. 1809-1834, 1983.
- [68] B. Hammer, K. W. Jacobsen, and J. K. Nørskov, "Role of nonlocal exchange correlation in activated adsorption," *Physical Review Letters*, vol. 70, pp. 3971-3974, 1993.
- [69] 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.
- [70] 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.
- [71] 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.
- [72] 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.
- [73] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, "Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Physical Review B*, vol. 48, pp. 4978-4978, 1993.

- [74] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 3865-3868, 1996.
- [75] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, "Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system," *Physical Review B*, vol. 54, pp. 16533-16539, 1996.
- [76] U. Von Barth and L. Hedin, "A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 5, p. 1629, 1972.
- [77] E. L. Shirley and R. M. Martin, "GW quasiparticle calculations in atoms," *Physical Review B*, vol. 47, p. 15404, 1993.
- [78] D. J. Singh and L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*: Springer, 2005.
- [79] J. C. Phillips, "Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential," *Physical Review*, vol. 112, p. 685, 1958.
- [80] F. Bloch, "Quantum mechanics of electrons in crystal lattices," *Z. Phys*, vol. 52, pp. 555-600, 1928.
- [81] J. C. Slater, *Quantum theory of molecules and solids: symmetry and energy bands in crystals* vol. 2: McGraw-Hill, 1965.
- [82] J. Slater, "Suggestions from Solid-State Theory Regarding Molecular Calculations," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 43, pp. S228-S228, 1965.
- [83] J. Slater, "Space Groups and Wave-Function Symmetry in Crystals," *Reviews of Modern Physics*, vol. 37, p. 68, 1965.
- [84] J. M. Wills and B. R. Cooper, "Synthesis of band and model Hamiltonian theory for hybridizing cerium systems," *Physical Review B*, vol. 36, p. 3809, 1987.
- [85] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Physical Review B*, vol. 12, pp. 3060-3083, 1975.
- [86] J. Slater, "Wave functions in a periodic potential," *Physical Review*, vol. 51, p. 846, 1937.
- [87] J. Slater, "Energy band calculations by the augmented plane wave method," *Advances in quantum chemistry*, vol. 1, p. 35, 1964.
- [88] 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.
- [89] N. Ashcroft, "ND Mermin Solid state physics," *Saunders College, Philadelphia*, 1976.

- [90] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. Arias, and J. Joannopoulos, "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients," *Reviews of Modern Physics*, vol. 64, p. 1045, 1992.
- [91] S. Cottenier, "Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction," *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium*, vol. 4, p. 41, 2002.
- [92] D. R. Hamann, "Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials," *Physical Review Letters*, vol. 42, pp. 662-665, 1979.
- [93] M. Weinert, "Solution of Poisson's equation: Beyond Ewald-type methods," *Journal of Mathematical Physics*, vol. 22, pp. 2433-2439, 1981.
- [94] J. C. Slater, "A Simplification of the Hartree-Fock Method," *Physical Review*, vol. 81, pp. 385-390, 1951.
- [95] R. M. Dreizler and E. Engel, *Density functional theory*: Springer, 2011.
- [96] J. Chevary, S. Vosko, and K. A. Jackson, "Pederson, MR; Singh, DJ; Fiolhais, C. Erratum: Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces: Applications of the Generalized Gradient: Approximation for Exchange and Correlation," *Phys. Rev. B*, vol. 48, p. 4978, 1993.
- [97] R. C. Singleton, "An algorithm for computing the mixed radix fast Fourier transform," *Audio and Electroacoustics, IEEE Transactions on*, vol. 17, pp. 93-103, 1969.
- [98] A. McLaren, "Optimal numerical integration on a sphere," *Mathematics of Computation*, vol. 17, pp. 361-383, 1963.
- [99] L. Mattheiss and D. Hamann, "Linear augmented-plane-wave calculation of the structural properties of bulk Cr, Mo, and W," *Physical Review B*, vol. 33, p. 823, 1986.
- [100] E. Wigner, "On the Interaction of Electrons in Metals," *Physical Review*, vol. 46, pp. 1002-1011, 1934.
- [101] D. J. Singh, "Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd," *Physical Review B*, vol. 44, pp. 7451-7454, 1991.
- [102] S. Goedecker and K. Maschke, "Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials," *Physical Review B*, vol. 42, pp. 8858-8863, 1990.
- [103] D. Singh and H. Krakauer, "*H*-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations," *Physical Review B*, vol. 43, pp. 1441-1445, 1991.
- [104] 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.

- [105] 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.
- [106] J. Petruš and L. Smrčka, "Quadratic augmented plane wave method for self-consistent band structure calculations," *Czechoslovak Journal of Physics B*, vol. 35, pp. 62-71, 1985.
- [107] L. Smrčka, "Linearized augmented plane wave method utilizing the quadratic energy expansion of radial wave functions," *Czechoslovak Journal of Physics B*, vol. 34, pp. 694-704, 1984.
- [108] D. Shaughnessy, G. Evans, and M. Darby, "An improved LAPW method for the calculation of self-consistent electronic band structures," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 17, p. 1671, 1987.
- [109] 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.
- [110] D. Singh, "Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states," *Physical Review B*, vol. 43, pp. 6388-6392, 1991.
- [111] K. Schwarz and P. Blaha, "Description of an LAPW DF program (WIEN95)," in *Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials*, ed: Springer, 1996, pp. 139-153.
- [112] K. Schwarz and P. Blaha, "Solid state calculations using WIEN2k," *Computational Materials Science*, vol. 28, pp. 259-273, 2003.
- [113] K. Schwarz, P. Blaha, and S. Trickey, "Electronic structure of solids with WIEN2k," *Molecular Physics*, vol. 108, pp. 3147-3166, 2010.
- [114] P. Blaha, K. Schwarz, and P. Herzig, "First-principles calculation of the electric field gradient of Li 3 N," *Physical Review Letters*, vol. 54, p. 1192, 1985.
- [115] P. Dufek, P. Blaha, and K. Schwarz, "Determination of the Nuclear Quadrupole Moment of 57Fe," *Physical Review Letters*, vol. 75, pp. 3545-3548, 1995.
- [116] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, and L. D. Marks, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2018.
- [117] L. Pauling, *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry* vol. 18: Cornell University Press, 1960.

- [118] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, "Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces," *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 136406, 2008.
- [119] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, "Erratum: Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces [Phys. Rev. Lett. 100 , 136406 (2008)]," *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 039902, 2009.
- [120] 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.
- [121] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 13, pp. 5188-5192, 1976.
- [122] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, "Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 49, p. 16223, 1994.
- [123] F. D. Murnaghan, "The Compressibility of Media under Extreme Pressures," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 30, pp. 244-247, September 15, 1944 1944.
- [124] A. Togo and I. Tanaka, "First principles phonon calculations in materials science," *Scripta Materialia*, vol. 108, pp. 1-5, 2015.
- [125] P. Haas, F. Tran, and P. Blaha, "Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals," *Physical Review B*, vol. 79, p. 085104, 2009.
- [126] K. O. Obodo and N. Chetty, "A theoretical study of thorium titanium-based alloys," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 440, pp. 229-235, 2013.
- [127] M. S. Suleiman and D. P. Joubert, "Theoretical calculations on the structural, electronic, and optical properties of bulk silver nitrides," *physica status solidi (b)*, vol. 252, pp. 2840-2852, 2015.
- [128] K. O. Obodo, C. N. M. Ouma, J. T. Obodo, and M. Braun, "Influence of transition metal doping on the electronic and optical properties of ReS₂ and ReSe₂ monolayers," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, pp. 19050-19057, 2017.
- [129] B. Kuchta, L. Firlej, and R. Eters, "An Influence of the Pressure on Metastability of the HCP Phase of Solid Nitrogen," in *Frontiers of High Pressure Research II: Application of High Pressure to Low-Dimensional Novel Electronic Materials*, ed: Springer, 2001, pp. 251-261.

- [130] Z. Dridi, B. Bouhafs, P. Ruterana, and H. Aourag, "First-principles calculations of vacancy effects on structural and electronic properties of TiCx and TiNx," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 10237, 2002.
- [131] Z. Wu, X.-J. Chen, V. V. Struzhkin, and R. E. Cohen, "Trends in elasticity and electronic structure of transition-metal nitrides and carbides from first principles," *Physical Review B*, vol. 71, p. 214103, 2005.
- [132] A. H. Reshak and M. Jamal, "DFT calculation for elastic constants of orthorhombic structure within WIEN2K code: A new package (ortho-elastic)," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 543, pp. 147-151, 2012.
- [133] R. Hill, "The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate," *Proceedings of the Physical Society. Section A*, vol. 65, p. 349, 1952.
- [134] M. Born and K. Huang, "Dynamical theory of crystal lattices," *London: Oxford University Press*, 1956.
- [135] F. Mouhat and F.-X. Coudert, "Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems," *Physical Review B*, vol. 90, p. 224104, 2014.
- [136] J. Haines, J. Leger, and G. Bocquillon, "Synthesis and design of superhard materials," *Annual Review of Materials Research*, vol. 31, pp. 1-23, 2001.
- [137] S. Pugh, "XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 45, pp. 823-843, 1954.
- [138] I. Frantsevich, F. Voronov, and S. Bokuta, "In IN Frantsevich," *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook*, p. 60, 1983.
- [139] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*: Clarendon Press, 1954.
- [140] S. X. Wang and A. M. Taratorin, *Magnetic Information Storage Technology: A Volume in the Electromagnetism Series*: Academic press, 1999.
- [141] C. Kittel and P. McEuen, *Introduction to solid state physics* vol. 8: Wiley New York, 1976.
- [142] M. Respaud and J. Carrey, "Cours de Nanomagnétisme et Spintronique," ed: Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2009.
- [143] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, and P. Blaha, "Accurate Density Functional with Correct Formal Properties: A Step Beyond the Generalized Gradient Approximation," *Physical Review Letters*, vol. 82, pp. 2544-2547, 1999.

- [144] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]," *Physical Review Letters*, vol. 78, pp. 1396-1396, 1997.
- [145] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, "Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta\char21{}Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids," *Physical Review Letters*, vol. 91, p. 146401, 2003.
- [146] J. P. Perdew, "Density functional theory and the band gap problem," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 30, pp. 451-451, 1986.
- [147] G. Baraff and M. Schlüter, "Migration of interstitials in silicon," *Physical Review B*, vol. 30, p. 3460, 1984.
- [148] 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, pp. 943-954, 1991.
- [149] L. Hedin, "New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem," *Physical Review*, vol. 139, pp. A796-A823, 1965.
- [150] F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson, "The GW method," *Reports on Progress in Physics*, vol. 61, p. 237, 1998.
- [151] W. Aulbur, L. Jonsson, and J. Wilkins, "Solid State Physics: Advances in Research and Applications, Vol. 54," *Academic, New York*, p. 1, 2000.
- [152] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, pp. 8207-8215, 2003.
- [153] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, "Erratum: "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential" [J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003)]," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, p. 219906, 2006.
- [154] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, and R. L. Martin, "Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, p. 174101, 2005.
- [155] T. M. Henderson, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria, and A. Savin, "The importance of middle-range Hartree-Fock-type exchange for hybrid density functionals," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 127, p. 221103, 2007.
- [156] T. M. Henderson, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria, and A. Savin, "Assessment of a middle-range hybrid functional," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 4, pp. 1254-1262, 2008.

- [157] A. D. Becke and E. R. Johnson, "A simple effective potential for exchange," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, p. 221101, 2006.
- [158] A. D. Becke and M. R. Roussel, "Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model," *Physical Review A*, vol. 39, pp. 3761-3767, 1989.
- [159] J. Camargo-Martinez and R. Baquero, "Performance of the modified Becke-Johnson potential for semiconductors," *Physical Review B*, vol. 86, p. 195106, 2012.
- [160] O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, "Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics," *Surface science reports*, vol. 38, pp. 1-126, 2000.