

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*

**Mlle BENATMANE Saadiya**

*Spécialité: Physique*

*Option: Sciences des Matériaux*

*Intitulé*

**Étude *ab-initio* du ferromagnétisme dans les  
matériaux ferromagnétiques demi-métalliques  
de type MBi (M = Ca, Sr, Ba)**

*Soutenu le.....2018*

*Devant le jury composé de :*

<b>Président :</b>	<i>AMERI Mohammed</i>	<i>Professeur, U. SBA</i>
<b>Examineurs:</b>	<i>BENTATA Samir</i>	<i>Professeur, U. Mascara</i>
	<i>ABBAR Boucif</i>	<i>Professeur, U. SBA</i>
	<i>BENSTALI Wissam</i>	<i>MCA, U. Mostaganem</i>
	<i>BOUADJEMI Bouabdellah</i>	<i>MCA, U. Mostaganem</i>
<b>Encadreur :</b>	<i>BOUHAFS Bachir</i>	<i>Professeur, U. SBA</i>

**Année universitaire 2017-2018**

**Résumé :** Récemment, il y a un intérêt considérable pour le magnétisme dans un certain nombre de systèmes contenant uniquement des électrons  $s$  et  $p$ .

Les propriétés structurales, magnétiques, électroniques, élastiques et optiques des binaires MBi (M=Ba, Sr, Ca) ont été étudiés en utilisant la méthode de calcul des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code Wien2k. Dans cette approche, l'approximation du gradient généralisé Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA) a été utilisé pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation. La dépendance en composition des propriétés structurales, magnétiques et électroniques à savoir, le paramètre de maille, le module de compressibilité, le moment magnétique et le gap d'énergie ont été analysés.

La nouvelle approximation mBJ a été utilisé pour les calculs des structures de bande. Les résultats obtenus pour la structure de bandes en utilisant mBJ montrent une amélioration considérable par rapport à ceux trouvés en utilisant l'approximation PBE-GGA, ainsi que d'autres travaux théoriques.

On remarque que la valeur du moment magnétique total de cette série de matériaux est entière, ainsi nous pouvons prédire que ces composés sont des ferromagnétiques HM.

Les structures de bande pour tous les composés présentent un gap séparant les états anion et cation pour la polarisation spin-haut, tandis que pour la polarisation spin-bas, les bandes de valence et de conduction se recouvrent considérablement et il n'y a aucune bande interdite (gap) au niveau de Fermi. Ce résultat confirme la métallicité de ces trois matériaux dans cet état.

Enfin, pour les propriétés optiques, nous avons l'apparition de pics vers les basses fréquences et un décalage des courbes optiques soit vers les basses fréquences soit vers les hautes fréquences.

**Mots Clés :** Demi-métal, propriétés magnétiques, mBJ-GGA-PBE, DFT, ferromagnétique

**Abstract:** Recently, there is considerable interest in magnetism in a number of systems containing only *s* and *p* electrons.

The structural, magnetic, electronic, elastic and optical properties of the binary compounds MBi (M=Ba, Sr and Ca) have been studied using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within density functional theory (DFT), as implemented in the Wien2k code.

In this approach, the Perdew-Burke-Ernzerhof generalized gradient approximation

(PBE-GGA) was used for the exchange-correlation potential. The composition effect on lattice constant, bulk modulus, the magnetic moment and band gap was analyzed.

The recently proposed modified Becke Johnson (mBJ) potential approximation, which successfully corrects the band gap problem, was also used for band structure calculations. Results obtained for band structure using mBJ show a significant improvement over other theoretical work.

It is found that the magnetic moment in these compounds is mainly contributed by the spin-polarized *p* orbitals of Bi atoms.

Half-metallic ferromagnetism is observed in CaBi, SrBi and BaBi in both ZB and WZ structures. The band structures for all compounds exhibit a gap separating the anion and the cation states in majority spin channels, while the minority-spin bands are strongly metallic.

For optical properties, we have the appearance of peaks in lower frequencies and an offset of optical curves is obtained towards the low frequencies or towards the high frequencies.

**Keys Words:** Half-metallicity, magnetic properties, mBJ-GGA-PBE, DFT, ferromagnet.

**ملخص :** تعاطم في الآونة الحالية الاهتمام بالمغناطيس في بعض المواد التي تحتوي فقط على الكترونات  $p$  و  $s$  والتي لها تطبيقات هامة في مجال أجهزة الالكترنيات الدوارنية . بواسطة طريقة الأمواج المستوية خطيا FP-LAPW والتي تركز على نظرية الكثافة الدالية DFT مدمجة ضمن برنامج WIEN2K قمنا بحساب الخصائص البنيوية , الالكترونية , المغناطيسية , المطاطية والبصرية للمركبات الثنائية  $MBi$  ( $M=Ba, Sr, Ca$ ) عن طريق هذه النظرية, قمنا باستعمال تقريب التدرج المعمم PBE-GGA لأجل حساب كمون التبادل – الارتباط ( $XC$ ) بغية حساب الخصائص البنيوية والإلكترونية المراد معرفتها:وسيط الشبكة ،معامل الانضغاط وعصابات الطاقة .

وانتهينا بمقارنة التنبؤات الأولية بالنتائج المحققة بالأعمال النظرية المتعلقة بها . استخدمنا النظرية الجديدة mBJ لحساب عصابات الطاقة وهذه الأخيرة أثبتت نتائج جد إيجابية مقارنة مع نظرية التقريب المعمم PBE-GGA لمقارنتها مع المعطيات التجريبية والنظرية . وقد وجد أن العزم المغناطيسي في هذه المركبات يساوي عدد كامل وهو نتيجة المدارات  $P$  المستقطبة للذرات  $Bi$ ، فيما يتعلق بالخواص الالكترونية ، قد وجد أن في معظم الحالات ظهور عدم التماثل بين اللف المغزلي الفوقي واللف المغزلي التحتي ، هناك فجوة النطاق التي تفصل بين حزمة النقل وحزمة التكافؤ بالنسبة لللف المغزلي الفوقي على عكس التحتي الذي يلعب دور معدن . أخيرا بالنسبة للخصائص البصرية وجدنا أنه لدينا ظهور قمم عند الترددات المنخفضة نسبيا وتحول المنحنيات الصوتية تارة نحو الترددات المنخفضة وتارة أخرى نحو الترددات العالية.

**الكلمات المفتاحية :** نصف معدني – الخصائص المغناطيسية – mBJ -DFT -PBE-GGA- فرو مغناطيسي.

***« La recherche consiste à observer ce que tous ont observé et à penser à ce que personne d'autre n'a pensé »  
Albert Szent-Gyorgyi (1893 - 1986)***

# Remerciements

Mes remerciements figurent au tout début de ce manuscrit et pourtant c'est avec cet exercice incontournable que j'achève la rédaction de ma thèse. Il s'agit ici d'avoir une pensée pour tous ceux qui, directement ou indirectement, ont accompagné, guidé et enrichi toutes ces années de thèse.

En premier lieu, je tiens tout d'abord à remercier **DIEU** le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'achever ce modeste travail.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude et mes remerciements les plus chaleureux et les plus sincères à mon directeur de thèse le Professeur **BOUHAFS Bachir**. Merci à vous, pour le suivi de cette thèse, pour l'encadrement et pour les corrections apportées à ce manuscrit. Merci pour ses nombreux éclaircissements qui m'ont plusieurs fois bien éclairé. Merci de m'avoir accueilli au laboratoire **LMSSM**, pour votre disponibilité, votre omniprésence sans laquelle cette thèse n'aurait sans doute pas pu voir le jour. Merci pour votre rigueur scientifique. Merci pour cette confiance dont vous avez fait preuve et sans laquelle je n'aurais pu aussi bien me développer.

J'exprime également mes remerciements à Monsieur **AMERI Mohammed**, Professeur à l'Université Djillali Lyabès de Sidi Belabbes, qui m'a fait l'honneur de s'intéresser à ce travail et de présider le jury d'examen.

Que Messieurs, **BENTATA Samir** Professeur à l'université de Mascara, **ABBAR Boucif** Professeur à l'université de de Sidi Belabbes, **BOUADJEMI Bouabdellah** et **BENSTAALI Wissam** MCA à l'université de Mostaganem, trouvent ici toute ma reconnaissance pour avoir accepté de porter un regard critique sur cet humble travail de recherche.

Merci également à ma famille qui m'a soutenu pendant toutes ces années. Merci à **MES PARENTS** d'abord qui ont su m'épauler et me reconforter pendant ma thèse même si pour eux c'est un monde totalement inconnu, merci d'avoir fait preuve d'une grande patience, de m'avoir reconforté, aidé, écouté à de nombreuses reprises pendant que je répétais, d'avoir su me redonner confiance en moi, bref merci d'avoir toujours su trouver les mots qu'il fallait pendant toutes ces années.

Je voudrais aussi remercier tous mes ancêtres physiciens, et je dis bien tous, car souvent, le grand public ne retient que les plus connus, mais sans tous les autres, les plus connus ne seraient pas parvenus a grand-chose. Alors, je les remercie tous car sans eux, je ne serai tout simplement pas là aujourd'hui, et le monde qui m'entoure ne serait encore plus étranger.

# Dédicaces

Nulle œuvre n'est exaltante que celle réalisée avec le soutien moral et financier des personnes qui nous sont proches.

Je dédis cette thèse à ces milliards de petites neurones et interconnexions qui font de nous des êtres de raison capable d'inventer, de comprendre et d'apprécier certaines choses inutiles à priori, mais dont la nature cachée une fois mise en lumière permet l'évolution de notre société.

Je tiens à exprimer ma plus profonde reconnaissance à :

**Ma mère**, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

**Mon père**, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit, merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

**Mes frères** qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.

**« Tout délai nous est long qui retarde nos joies. »  
Ovide, Les métamorphoses.**



# Préface

« C'est quoi le titre de ta thèse ? », « À quoi ça sert ? », voilà les phrases qu'un chercheur redoute. En effet, parler de la physique théorique en soirée est un peu plus compliqué que de parler du dernier match ou d'un film tout récent. L'écart entre la découverte d'un phénomène et sa mise en application est probablement un facteur qui dérange à notre époque. Pourtant, ces deux questions ont dirigé le travail de mes dernières années.

En ces dernières années, j'ai modestement apporté ma pierre à l'édifice qu'est la recherche (beaucoup de discussions). Ai-je révolutionné le monde ? Est-ce que mon travail a des applications concrètes ? Peut-être. Mais si je ne prétends pas révolutionner mon domaine, j'espère juste avoir pu fournir un travail créatif et original qui souligne les difficultés auxquelles les travailleurs besogneux et acharnés que sont les chercheurs dans le domaine du magnétisme sont confrontés. La recherche est un travail lent, dur et parfois ingrat. Pourtant, c'est l'occasion unique de se confronter à une compétition intellectuelle qui a l'avantage d'être internationale et auto-gérée. Au même titre qu'un banquier ou une femme de ménage, j'ai joué mon rôle pour que les choses avancent sans savoir quelle en est la direction finale.

***« Le plus beau sentiment du monde, c'est le sens du mystère, celui qui n'a jamais connu cette émotion, ses yeux sont fermés. »***

**Albert Einstein**



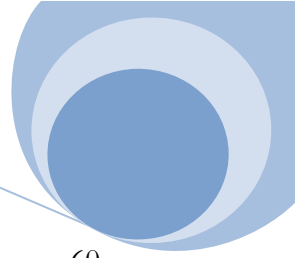
# TABLES DES MATIERES

Introduction Générale.....	2
----------------------------	---

## Chapitre I. *Les méthodes ab initio*

I.1 Introduction.....	20
I.2 Problème à plusieurs corps.....	20
I.3 Approximation de Born-Oppenheimer.....	22
I.4 Approximation du champ auto-cohérent.....	23
I.4.1 Approximation de Hartree.....	23
I.4.2 Approximation d' Hartree-Fock.....	24
I.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	26
I.5.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	27
I.5.2 Principe de Kohn et Sham.....	29
I.5.3 Terme d'échange-corrélation.....	35
I.5.3.1 Approximation de la Densité locale (LDA) .....	36
I.5.3.2 Approximation du Gradient généralisé (GGA) .....	38
I.5.3.3. Approximations LSDA et GGA avec polarisation de spin.....	39
I.6 Implémentations pratiques de la DFT.....	39
I.6.1 Les principaux choix d'implémentation.....	40
I.7 Résolution des équations de Kohn-Sham.....	41
I.8 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) .....	44
I.9 La Méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	45
I.10 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) .....	48
I.11 Rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ) .....	50
I.11.1 Construction des fonctions radiales.....	51
I.11.2 Détermination des potentiels.....	51
I.11.2.1 La résolution de l'équation de Poisson.....	51
I.11.2.2 Le potentiel d'échange et de corrélation.....	55
I.11.2.3 Amélioration de la méthode FP-LAPW.....	58
I.11.2.4 Les fenêtres d'énergie multiple.....	58
I.11.3 Le développement en orbitales locales.....	59





I.11.3.1 La méthode LAPW+LO.....	60
I.11.3.2 La méthode APW+ <i>l</i> .....	61
I.11.3.3 La méthode APW+ <i>l</i> +LO.....	62
I.11.3.4 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ.....	63
I.12 Le code WIEN2K .....	65
I.13 Conclusion.....	70
Références .....	71

## **Chapitre II.** *Les propriétés structurales magnétiques électroniques*

II.1 Introduction.....	79
II.1.1 Présentation des composés binaire II-V.....	79
II.1.2 Détails de calculs.....	81
II.2 Propriétés structurales.....	84
II.3 Le moment magnétique.....	95
II.4 Propriétés électroniques.....	99
II.4.a Structure de bande.....	99
II.4.a.1 Première zone de Brillouin.....	100
II.4.b Densité d'états.....	110
II.5 Conclusion.....	114
Références .....	116

## **Chapitre III.** *Les Propriétés élastiques*

III.1 Introduction.....	119
III.1.1 Loi de Hooke .....	119
III.2 Expression de l'énergie et du tenseur des constantes élastiques .....	120
III.2.1 Cristal à symétrie hexagonale.....	121
III.2.1.a Tenseur des constantes élastiques.....	121
III.2.2 Cristal à symétrie cubique.....	122
III.2.2.a Tenseur des constantes élastiques.....	122
III.3 Méthode Voigt-Reuss-Hill pour la structure poly-cristalline.....	124



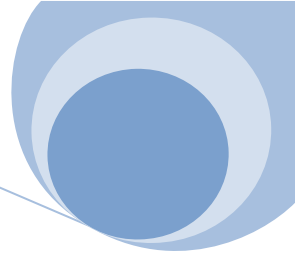
III.3.1 L'approximation de Voigt.....	124
III.3.2 L'approximation de Reuss.....	124
III.3.3 L'approximation de Hill.....	124
III.4 Le coefficient de Poisson $\nu$ .....	127
III.5 Le facteur d'anisotropie de Zener $A$ .....	127
III.6 Le module de Young $E$ .....	129
III.7 La pression de Cauchy $C_p$ .....	129
III.8 Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye.....	129
III.9 Conclusion.....	131
Références .....	133

## **Chapitre IV. *Les propriétés optiques***

IV.1 Introduction .....	136
IV.2 Calcul de la fonction diélectrique.....	136
IV.3 Calcul de l'indice de réfraction et du Coefficient d'extinction.....	139
IV.4 conclusion.....	154
Références.....	155

<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>158</b>
---------------------------------	------------

<b>Productions scientifiques.....</b>	<b>163</b>
---------------------------------------	------------



# TABLE DES FIGURES

## Introduction générale

**Figure 1:** Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) demi-métallique.....5

## Chapitre I. *Les méthodes ab initio*

**Figure I.1:** Schéma de résolution auto-cohérente du système des équations de Kohn-Sham.....34

**Figure I.2:** Partition de l'espace selon la méthode APW : Zone I « sphère Muffin-Tin » et zone II « région interstitielle». ....48

**Figure I.3:** Solution de l'équation de poisson en utilisant l'approche de la pseudo-charge.....53

**Figure I.4:** Organigramme de calcul du potentiel d'échange et de corrélation.....57

**Figure I.5:** Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.....59

**Figure I.6:** Structure du programme WIEN2K.....69

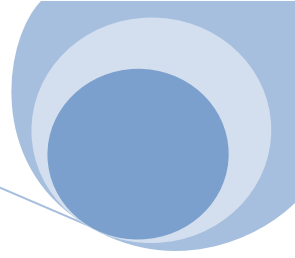
## Chapitre II. *Les propriétés structurales magnétiques électroniques*

**Figure II.1:** Représentation des structures utilisées pour les binaires MBi (M=Ba, Sr, Ca).....87

**Figure II.2.a:** Calcul non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume du CaBi dans différentes structures, CsCl, NaCl, zinc-blende (ZB), Wurtzite et NiAs.....92

**Figure II.2.b:** Calcul non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume du SrBi dans différentes structures, CsCl, NaCl, zinc-blende (ZB), Wurtzite et NiAs.....93





**Figure II.2.c:** Calcul non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume du BaBi dans différentes structures, CsCl, NaCl, zinc-blende (ZB), Wurtzite et NiAs.....94

**Figure II.3:** Variation du moment magnétique total et local (atome Bi) des composés MBi en fonction du paramètre du réseau dans la structure ZB. La ligne pointillée verticale indique la constante du réseau d'équilibre. ....98

**Figure II.4:** Les zones de Brillouin des deux structures: a) wurtzite et b) zinc blende.....102

**Figure II.5:** Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du CaBi dans les deux structures ZB et WZ (a) spin majoritaires, et (b) spin minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi, en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE.....107

**Figure II.6:** Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du SrBi dans les deux structures ZB et WZ (a) spin majoritaires, et (b) spin minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi, en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE.....108

**Figure II.7:** Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du BaBi dans les deux structures ZB et WZ (a) spin majoritaires, et (b) spin minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi, en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE.....109

**Figure II.8:** Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du (a) CaBi, (b) SrBi et (c) BaBi dans la structure ZB en utilisant GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.....112

**Figure II.9:** Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du (a) CaBi, (b) SrBi et (c) BaBi dans la structure WZ en utilisant GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.....113



## Chapitre IV. Les propriétés optiques

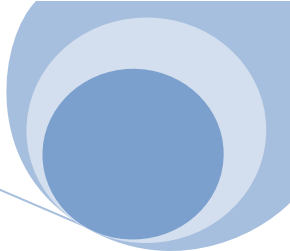
- Figure IV.1:** Dispersions de la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$ , la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ , de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  du CaBi, dans les polarisations  $xx$  et  $zz$ , obtenue par GGA-PBE dans la structure WZ.....145
- Figure IV.2:** Dispersions de la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$ , la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ , de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  du CaBi, dans les polarisations  $xx$  et  $zz$ , obtenue par mBJ-GGA-PBE dans la structure WZ.....146
- Figure IV.3:** Dispersions de la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$ , la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ , de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  du SrBi, dans les polarisations  $xx$  et  $zz$ , obtenue par GGA-PBE dans la structure WZ.....147
- Figure IV.4:** Dispersions de la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$ , la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ , de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  du SrBi, dans les polarisations  $xx$  et  $zz$ , obtenue par mBJ-GGA-PBE dans la structure WZ.....148
- Figure IV.5:** Dispersions de la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$ , la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ , de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  du BaBi, dans les polarisations  $xx$  et  $zz$ , obtenue par GGA-PBE dans la structure WZ.....149
- Figure IV.6:** Dispersions de la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$ , la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ , de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  du BaBi, dans les polarisations  $xx$  et  $zz$ , obtenue par mBJ-GGA-PBE dans la structure WZ.....150
- Figure IV.7:** Dispersions de la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$ , la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ , de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  du CaBi, obtenue par GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE dans la structure ZB.....151
- Figure IV.8:** Dispersions de la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$ , la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ , de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  du SrBi, obtenue par GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE dans la structure ZB.....152
- Figure IV.9:** Dispersions de la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$ , la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ , de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  du BaBi, obtenue par GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE dans la structure ZB.....153

# LISTE DES TABLEAUX

## Chapitre II. *Les propriétés structurales magnétiques électroniques*

<b>Tableau II.1</b> Valeurs des calculs non spin-polarisé et spin-polarisé en utilisant GGA-PBE des paramètres de réseau d'équilibre ( $a$ (Å), $c/a$ , et $\nu$ ), module de compressibilité $B$ (GPa), sa dérivée ( $B'$ ), des moments magnétiques, $\mu_{\text{Total}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ /molécule), par atome $\mu_{\text{Bi}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ ) et la différence d'énergie entre les états non spin polarisé et spin polarisé $\Delta E = E_{\text{NSP}} - E_{\text{SP}}$ (meV) du BaBi comparées à d'autres résultats théoriques. ....	89
<b>Tableau II.2</b> Valeurs des calculs non spin-polarisé et spin-polarisé en utilisant GGA-PBE des paramètres de réseau d'équilibre ( $a$ (Å), $c/a$ , et $\nu$ ), module de compressibilité $B$ (GPa), sa dérivée ( $B'$ ), des moments magnétiques, $\mu_{\text{Total}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ /molécule), par atome $\mu_{\text{Bi}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ ) et la différence d'énergie entre les états non spin polarisé et spin polarisé $\Delta E = E_{\text{NSP}} - E_{\text{SP}}$ (meV) du SrBi comparées à d'autres résultats théoriques. ....	90
<b>Tableau II.3</b> Valeurs des calculs non spin-polarisé et spin-polarisé en utilisant GGA-PBE des paramètres de réseau d'équilibre ( $a$ (Å), $c/a$ , et $\nu$ ), module de compressibilité $B$ (GPa), sa dérivée ( $B'$ ), des moments magnétiques, $\mu_{\text{Total}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ /molécule), par atome $\mu_{\text{Bi}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ ) et la différence d'énergie entre les états non spin polarisé et spin polarisé $\Delta E = E_{\text{NSP}} - E_{\text{SP}}$ (meV) du CaBi comparées à d'autres résultats théoriques. ....	91
<b>Tableau II.4</b> Valeurs du gap demi-métallique HM (eV) (ou spin flip gap) et du gap $E_g$ (eV) du BaBi en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBJ GGA-PBE pour les deux structures ZB et WZ. ....	103
<b>Tableau II.5</b> Valeurs du gap demi-métallique HM (eV) (ou spin flip gap) et du gap $E_g$ (eV) du SrBi en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBJ GGA-PBE pour les deux structures ZB et WZ. ....	103
<b>Tableau II.5</b> Valeurs du gap demi-métallique HM (eV) (ou spin flip gap) et du gap $E_g$ (eV) du CaBi en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBJ GGA-PBE pour les deux structures ZB et WZ. ....	104





### Chapitre III. *Les propriétés élastiques*

<b>Tableau III.1</b> Constantes élastiques ( $C_{11}$ , $C_{12}$ , $C_{44}$ , $C_{13}$ , $C_{33}$ ), la pression de Cauchy $C_p$ en GPa et Le facteur d'anisotropie de Zener A pour CaBi, SrBi et BaBi pour les deux structures zinc-blende et wurtzite.....	123
<b>Tableau III.2</b> Regroupe les constantes élastiques de Voigt, Reuss et Hill, dont le module de compression $B$ (en GPa), le rapport $B/G$ , le module de Young $E$ (en GPa), le module de cisaillement $G$ (en GPa), du coefficient de Poisson ( $\nu$ ), de CaBi, SrBi et de BaBi dans les phases ZB et WZ.....	126
<b>Tableau II.3 :</b> Facteur d'anisotropie de Zener pour certains semiconducteurs: IA, IV et I-VII.....	130
<b>Tableau III.4 :</b> vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne ( $v_l$ , $v_t$ , $v_m$ en m/s) et température de Debye ( $\Theta_D$ en K) pour CaBi, SrBi et BaBi, calculées pour les deux structure zinc-blende et wurtzite.....	128

### Chapitre IV. *Les propriétés optiques*

<b>Tableau IV.1</b> Les constantes diélectriques et optiques du CaBi, SrBi et BaBi calculées avec GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE pour les deux structures zinc blende et wurtzite.....	143
--	-----



***« Qu'est-ce qu'une pensée neuve, brillante, extraordinaire ? Ce n'est point, comme se le persuadent les ignorants, une pensée que personne n'a jamais eue, ni dû avoir. C'est au contraire une pensée qui a dû venir à tout le monde, et que quelqu'un s'avise le premier d'exprimer »***  
Boileau, Préface des œuvres

# Introduction Générale

Cette première partie est composée d'une introduction générale sur l'origine du magnétisme dans les matériaux *sp*. Les motivations pour ce sujet de thèse seront ensuite introduites, enfin, la structure du manuscrit et une courte description des chapitres de ce mémoire seront présentées.

## **INTRODUCTION GENERALE**

**L**e magnétisme est un domaine de la physique de la matière condensée qui ne cesse de nous surprendre par sa grande variété de phénomènes, souvent liés à l'émergence de nouveaux types de matériaux. Il est amusant de remarquer qu'en observant un phénomène comme l'attraction ou la répulsion de deux aimants les expérimentateurs faisaient sans le savoir de la relativité et de la physique quantique !

L'étude concrète du magnétisme a vu le jour après la découverte de l'électron en 1897. Depuis, le magnétisme a connu un essor considérable et une progression énorme au fil du temps.

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

Une question centrale dans la physique de la matière condensée concerne l'origine du magnétisme dans les matériaux.

En 1928 Heisenberg postule que dans un matériau magnétique classique "métallique", les atomes possèdent une couche électronique incomplète ( $3d$  pour les métaux de transition,  $4f$  pour les terres rares) dans lesquelles les spins électroniques s'alignent parallèlement pour satisfaire aux règles de Hund, donc Chaque atome ou ion porte alors un moment magnétique

non nul qui est fonction de son spin total  $S$  et de son moment orbital  $L$ . Jusqu'à une époque récente tous les matériaux magnétiques étaient formés à base de ces seuls atomes ou ions métalliques, soit par des alliages, soit sous forme d'oxydes. En effet, le magnétisme a été observé expérimentalement ou théoriquement prédit dans un certain nombre de systèmes contenant uniquement des électrons  $s$  et  $p$ .

La combinaison de deux éléments chimiques ou plus quand cela est possible donne en général une nouvelle substance dont les propriétés sont tout à fait nouvelles. Ceci donne une latitude salutaire aux chercheurs pour mettre au point de nouveaux matériaux ayant des qualités particulières recherchées, comme Récemment, un intérêt considérable est porté sur les matériaux ferromagnétiques à caractère demi-métalliques.

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot *et al.* [3], en s'intéressant au calcul de la structure de bande de l'alliage demi-Heusler NiMnSb ; et depuis , un grand nombre de composés, tels que le Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [6], CrO<sub>2</sub> [7], les perovskites à valence mixte [8] et les alliages de Heusler [9-12], ont été prédits comme étant des demi-métaux.

Ce type de matériaux présente un caractère métallique pour une direction de spin et un caractère isolant (semi-conducteur) pour la direction opposée, (Figure 1) ; qui se traduit par une polarisation de spin,  $P= 100\%$  au voisinage du niveau de Fermi ; exprimée par :

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \quad (1)$$

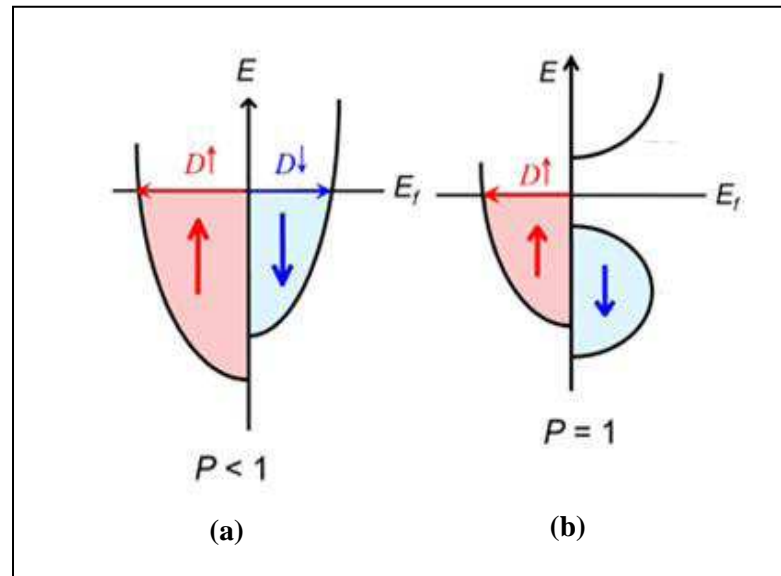
De plus, les matériaux demi-métalliques présentent une faible résistance pour un type de spin et une grande résistance pour l'autre type de spin induisant alors de forts effets magnétorésistifs (magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante) [13, 14].

Ces dernières années, la spintronique ou l'électronique de spin, est devenue incontournable dans le domaine de la technologie du stockage de l'information. Bien que cette thèse se focalise principalement sur l'origine du magnétisme dans les binaires demi-métaux MBi (M=Ba, Sr, Ca), nous avons décidé de présenter cette section en raison de l'importance de la spintronique dans le développement de nouveaux matériaux magnétiques.

Si l'électronique classique utilise principalement des interactions mettant en jeu la charge de l'électron, l'exploitation de ces nouveaux matériaux fait intervenir le spin de l'électron plutôt que sa charge, la réalisation de dispositifs exploitant ce concept nécessite des matériaux dont la conductivité électrique varie fortement sous l'influence d'un champ magnétique aux températures d'utilisation, ces matériaux doivent donc être ferro ou ferrimagnétiques avec des températures de Curie supérieures à la température ambiante. La conductivité des métaux ferromagnétiques (fer, cobalt, nickel) est peu sensible à leur aimantation et il en est de même pour la plupart des alliages métalliques à l'exception notable du permalloy qui présente une magnétorésistance saturable par des champs très faibles [15].

Le développement de la spintronique nécessite par conséquent l'utilisation de matériaux à forte polarisation en spin et ayant de faibles coefficients d'amortissement.

Les demi-métaux possèdent donc un énorme potentiel pour être utilisés dans les composants spintroniques. Ces matériaux sont donc des sources idéales pour les courants fortement polarisés en spin permettant de réaliser des taux de magnétorésistance très élevés, une faible densité de courant de retournement d'aimantation dans les dispositifs à base de transfert de spin, et pour une injection efficace de spin dans les semi-conducteurs [16].



**Figure 1:** Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) demi-métallique

Le but de notre travail de recherche est d'étudier certains matériaux sans la présence d'atomes de métaux de transition ou de terre rare, cette classe comprend des matériaux contenant uniquement des atomes avec des orbitales  $s$  ou  $p$  partiellement remplies.

Au cours des dernières années, de nombreux travaux ont été réalisés sur de nombreux matériaux  $sp$ , Kukasabe *et al.* [17] ont théoriquement analysé CaP, CaAs, et CaSb dans la structure de zinc-blende (zb) par des calculs de premiers principes, et ont constaté qu'ils sont des demi-métaux avec une polarisation totale des trous dans la bande de valence. Les propriétés de plusieurs composés  $\text{II}^{\text{A}}\text{-V}$  ont été étudiées plus en détail dans les références [2, 18] où il a été montré qu'un certain nombre de cristaux  $\text{II}^{\text{A}}\text{-V}$  peuvent être des demi-métaux. Des résultats similaires ont été obtenus pour les carbures  $\text{II-C}$  dans la phase ZB [19], cependant la structure ZB analysée en détail dans les réf [17, 18] n'est pas la phase cristalline stable de ces composés. La question se pose donc de savoir quelles sont les phases stables et si la polarisation de spin persiste dans ces structures. En effet, les composés  $\text{II-V}$  se cristallisent dans diverses structures, les plus courantes étant  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  ou des phases plus

complexes de  $Zn_3As_2$  [20]. Les composés magnétiques  $II^{TM}-V$  (où  $II^{TM}$  est un ion de métal de transition) cristallisent habituellement dans la structure  $NiAs$  [21, 22].  $SrN$  a été observé à la fois dans la structure *rock-salt* (RS) [23] et notamment dans la structure monoclinique [24, 25]. En fait, il a été montré que la phase RS est plus stable que ZB [26, 27], et que les matériaux  $CaN$ ,  $SrN$  et  $BaN$  dans cette structure sont ferromagnétiques.

L'explication de la présence d'une polarisation de spin non nulle dans divers composés  $II^A-V$  a été fournie dans la Réf [26], l'effet provient de la forte polarisation de spin des atomes de la deuxième rangée du tableau périodique [26], dans laquelle un fort couplage de Hund a lieu. La polarisation de spin n'est pas détruite par la formation de liaisons dans le cristal. En d'autres termes, la polarisation atomique est plus forte que les effets d'hybridation. Le magnétisme dans les composés idéaux en vrac peut également se produire dans des systèmes contenant des dimères  $O_2$  ou  $N_2$  dans l'état de charge approprié, dans lequel les moments magnétiques des dimères ne sont pas nuls. Un cas prototype est celui du magnétisme moléculaire en  $O_2$  solide à basse température [28], lequel ordonne antiferromagnétiquement avec la température de Néel de 24 K. En fait, c'est l'un des très rares cas dans lesquels le magnétisme existe sans métal de transition ou d'ions de terres rares. Récemment, le magnétisme d'origine moléculaire a été prédit pour  $Rb_4O_6$  qui contient des molécules d' $O_2$  [29-31]. Winterlik *et al.* [31] montrent que le moment magnétique effectif par unité d'hyperoxyde dans  $Rb_2O_6$  égale à  $1.83 \mu_B$ , qui est en accord raisonnable avec le  $2 \mu_B$  prédit [29, 30], et le cristal présente un ordre magnétique frustré [31]. Volnianska *et al.* [32] montrent qu'un magnétisme moléculaire peut se produire dans le monoclinique  $SrN$ .

Une seconde classe de matériaux dans lesquels le magnétisme peut exister sans atomes de métaux de transition sont les cristaux, dans lesquels les moments de rotation sont fournis soit par des dopants, soit par des défauts. En fait, les impuretés et les défauts, tels que les lacunes dans les isolants introduisent typiquement des niveaux profonds dans la bande



interdite, et les électrons qui occupent ces niveaux forment des états avec un spin total 0 ou  $\frac{1}{2}$ . Dans ce dernier cas, des phases magnétiques sont possibles à condition que la concentration du défaut soit suffisamment élevée pour permettre le couplage magnétique entre les défauts.

Le Magnétisme induit par une impureté existe dans les composés de type II-VI (ZnO, MgO, CaO, SrO) et III-V (GaN) dopés par des atomes (C, N) et par des ions Cu qui sont théoriquement non magnétiques en raison de leur configuration  $d^{10}$  à coque fermée. La première observation expérimentale du FM dans un semi conducteur dopé a été réalisée par Pan *et al.* [33] Ils ont analysé le ZnO contenant 1-5% de C, et ont trouvé le FM à température ambiante avec un moment magnétique d'environ  $1 \mu_B$  par atome de C. Leurs résultats théoriques ont montré que le FM est dû à la polarisation de spin des électrons dans la bande d'impureté induite par le C, et que la présence de trous supplémentaires peut améliorer le FM. En effet, Ye *et al.* [34] observent que le co-dopage à l'azote augmente le magnétisme du ZnO:C et que leurs résultats indiquent que le magnétisme médié par des électrons itinérants peut expliquer la nature ferromagnétique du ZnO:C. Le FM à température ambiante a également été rapportée pour le ZnO dopé à l'azote [35]. Enfin, des résultats expérimentaux ont montré qu'une substitution de l'azote pour l'oxygène dans l'oxyde non magnétique du SrO conduit à des trous dans les états  $p$  (N) qui forment des moments magnétiques locaux [36].

Les semi conducteurs magnétiques dilués dopés à base de métaux de transition  $3d$  magnétiques basés sur des hôtes III-V et II-VI ont également été étudiés de manière approfondie en raison de leur application potentielle en spintronique [37, 38]. Récemment, cependant le FM a également été observé dans ZnO dopé avec Cu [39-47] et en Cu dopé dans GaN [48, 49]. Ces résultats sont inattendus parce que les ions Cu, qui ont des électrons  $3d^{10}$  dans la configuration de l'enveloppe fermée, sont nominalement non-magnétiques [44-46].

En 2012 Zhang *et al.* [50] ont présenté que les nitrures d'alcalins métaux (LiN, NaN et KN) dans les phases wurtzite, rocksalt, zinc blende, CsCl et NiAs à l'état fondamental que

la majorité des moments magnétiques des composés proviennent des sites d'azote puisque les états  $p$  de l'azote sont polarisés en spin. La demi-métallicité se révèle plutôt robuste et les moments restent entiers avec les constantes de réseau variant dans une large gamme.

Les calculs effectués par Moradi *et al.* [51] montrent que le WZ-TiTe est un ferromagnétique demi-métallique avec un moment magnétique de  $2 \mu_B$  par unité de formule. Et également ils ont considéré ses propriétés sous contrainte pour savoir s'il est possible de le fabriquer sur des semi-conducteurs ou non. Ils découvrent qu'il maintient sa demi-métallicité sous fortes contraintes.

Ensuite Şenol *et al.* [52] ont prédit que Les composés RbSb et RbTe possèdent des moments magnétiques entiers de l'ordre  $2 \mu_B$  et  $1 \mu_B$ , avec un large gap d'environ 2.94 et 3.61 eV dans la structure de rocksalt, tandis que dans le cas de la structure zinc-blende sont égales à 3.00 et 3.25 eV, respectivement. Juste Après Lei *et al.* [53] ont étudié les propriétés électroniques et magnétiques d'une série de composés  $I^A$ -O Et ont révélé que ces composés ont des comportements demi-métallique à l'équilibre et la bande interdite demi-métallique de ces composés est très grande et tous les composés conservent leur caractéristique demi-métallique dans une large gamme de constantes de réseau

En 2017 Sani *et al.* [54] ont Utilisé la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), pour étudier le magnétisme des composés binaires CaN et CaAs dans différentes structures cubiques et hexagonales tel que (rocksalt (RS), zincblende (ZB), NiAs, wurtzite (WZ), anti-NiAs et NaO). Leurs résultats montrent que le CaN dans les structures cubiques, NiAs et wurtzite tandis que le CaAs seulement dans la phase zinc blende sont des matériaux demi-métallique avec un moment magnétique de  $1 \mu_B$ . L'analyse de la structure électronique de ces matériaux indique que le magnétisme provient des états  $p$  de l'anion.

L'étude et la compréhension des propriétés magnétiques, structurales et électroniques des matériaux reposent sur des interprétations cohérentes d'expériences variées, la cohérence

de ces interprétations se fonde en dernier ressort sur une représentation correcte de la structure électronique de ces matériaux, dont le cadre général est fourni par la théorie des bandes , qui nécessitent l'utilisation de méthodes de calcul et de simulation capables de sonder la matière à l'échelle atomique tout en tenant compte explicitement de la structure électronique des éléments chimiques [55].

L'outil informatique de base qui sert de guide au génie des matériaux est actuellement la modélisation et la simulation numérique, il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou « des expériences virtuelles » qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou quelles soit très coûteuse et difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se ressentent, et d'orienter l'industrie ou le génie des matériaux vers les meilleurs choix avec un coût minimum aussi nombreuses qu'elles soient les méthodes de modélisation et de simulation commencent toutes du même principe, à savoir que la connaissance des propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale.

Donc pour comprendre les différentes propriétés, il est nécessaire d'étudier le milieu physique dans lequel se déplacent les électrons. Cette étude est reliée aux méthodes de calculs qui peuvent être subdivisées en trois groupes :

1. Les méthodes *empiriques*, qui utilisent les données expérimentales de certains paramètres ou grandeurs pour déterminer les valeurs des autres grandeurs.
2. Les méthodes *semi-empiriques* qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées.
3. Les méthodes *ab-initio* permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes. Il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour

pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique (elles utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètre d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger).

Les calculs *ab-initio* constituent un outil essentiel dans la physique de la matière condensée moderne et la chimie quantique moléculaire. Ils permettent les calculs des propriétés des systèmes à électrons corrélés. Le mouvement corrélé des électrons joue un rôle crucial dans l'agrégation des atomes dans les molécules et les solides, les propriétés de transport électronique et de nombreux autres phénomènes physiques majeurs.

Actuellement, le moyen le plus utilisé pour inclure les effets de corrélation électronique dans les calculs est la méthode des ondes planes augmentées ou FP-LAPW [56, 57], elle est basée sur la théorie moderne de la fonctionnelle de densité (DFT) [58, 59]. Cette méthode qui est rapide et souvent très précise, comporte un certain nombre de limites bien connues, telle la limite des connaissances disponibles de la forme mathématique exacte de la fonctionnelle décrivant l'échange-corrélation. La précision de la forme approximative de la théorie est non-uniforme et non-universelle, et il existe des classes importantes de matériaux pour lesquels, elle donne qualitativement des réponses inadéquates. elle est aussi appropriée à la modélisation des solides, de par la simplification drastique qu'elle apporte aux équations de la mécanique quantique qui est implémentée dans le code de calcul Wien2k [60] qui nous a permis d'étudier les propriétés aussi bien électroniques qu'optiques de nos systèmes.

Les méthodes théoriques se révèlent être des outils de choix pour modéliser les matériaux à l'échelle atomique voire électronique, et accéder de manière directe à un ensemble de données fondamentales comme les propriétés magnétiques des matériaux [61].

Compte-tenu de l'importance des études sur le magnétisme au sein de la communauté de physique de la matière condensée, nous avons souhaité traiter dans ce mémoire de thèse des récents développements dans ce domaine. Il est connu que la recherche est un ajout de

connaissances, c'est-à-dire l'élaboration d'une nouvelle façon de faire ou une amélioration d'une façon de faire déjà connue. Ce travail de recherche que nous rapportons dans ce manuscrit n'échappe donc pas à cette règle.

Dans cette thèse, nous nous sommes proposés d'étudier les propriétés structurales, élastiques, magnétiques, électroniques et optiques de quelques métaux *alcalino-terreux* (*Ba*, *Sr*, *Ca*) à base du bismuth (*Bi*) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité, en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE)[62] et particulièrement la nouvelle approximation mBJ [63] développée par Tran et Blaha connue pour avoir donné des solutions à la défaillance de la DFT relative aux gaps énergétiques.

Ce manuscrit est divisé en deux grandes parties essentielles. La première présente le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail et qui est rédigée dans le premier chapitre. Ou les fondements de la DFT sont exposés, principalement la méthode employé pour résoudre le problème électronique résultant de l'introduction de l'approximation de Born-Oppenheimer sur l'équation de Schrödinger multi-corps, et les approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation, et on va voir que le résultat le plus important de cette théorie est d'aboutir à une expression de l'énergie totale d'un système comme une fonctionnelle de la densité d'état à l'état fondamental.

Nous présentons, aussi dans ce même chapitre, la méthode "Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW)", développée par l'équipe de Schwarz, basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire. Ces deux théories (la DFT et FP-LAPW) sont ensuite combinées pour déterminer l'énergie totale du cristal, qui est intégrée à travers la zone de Brillouin.

Enfin, il nous semble naturel que dans un travail de ce genre, on finit par étudier des cas concrets, c'est l'objectif de la deuxième partie de cette thèse dans la quelle nous présentons

nos résultats numériques obtenus des propriétés structurales, élastiques, magnétiques, électroniques et optiques des binaires demi-métaux MBi (M=Ba, Sr, Ca) dans leurs états massifs, leurs interprétations, et leurs comparaisons avec d'autres résultats théoriques trouvés. Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale résumant nos résultats les plus saillants.

## REFERENCES

- [1] L. Halpern and S. Labbé, "La théorie du micromagnétisme. Modélisation et simulation du comportement des matériaux magnétiques," *Matapli*, vol. **66**, pp. 77-92, 2001.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] M. Hehn, F. Montaigne, and A. Schuhl, "Magnétorésistance géante et électronique de spin," *Techniques de l'ingénieur. Electronique*, vol. **3**, pp. 1-15, 2002.
- [5] H. Tuzcuoglu, "Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de  $\text{Co}_2\text{FeAl}$ ," Thèse de doctorat. Paris 13.
- [6] A. Yanase and K. Siratori, "Band structure in the high temperature phase of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. **53**, pp. 312-317, 1984.
- [7] K. Schwarz, " $\text{CrO}_2$  predicted as a half-metallic ferromagnet," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. **16**, p. L211, 1986.
- [8] J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan, "Direct evidence for a half-metallic ferromagnet," *Nature*, vol. **392**, pp. 794-796, 1998.
- [9] H. C. Kandpal, G. H. Fecher, and C. Felser, "Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. **40**, p. 1507, 2007.
- [10] K. Özdog and I. Galanakis, "First-principles electronic and magnetic properties of the half-metallic antiferromagnet  $\text{Cr}_2\text{MnSb}$ ," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. **321**, pp. L34-L36, 2009.
- [11] V. Alijani, S. Ouardi, G. H. Fecher, J. Winterlik, S. S. Naghavi, X. Kozina, G. Stryganyuk, C. Felser, E. Ikenaga, and Y. Yamashita, "Electronic, structural, and magnetic properties of the half-metallic ferromagnetic quaternary Heusler compounds  $\text{CoFeMn Z}$  ( $Z = \text{Al, Ga, Si, Ge}$ )," *Physical Review B*, vol. **84**, p. 224416, 2011.

- [12] I. Galanakis, K. Özdoğan, and E. Şaşıoğlu, "High-T C fully compensated ferrimagnetic semiconductors as spin-filter materials: the case of CrVXAl (X= Ti, Zr, Hf) Heusler compounds," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. **26**, p. 086003, 2014.
- [13] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, "Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices," *Physical Review Letters*, vol. **61**, p. 2472, 1988.
- [14] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange," *Physical Review B*, vol. **39**, p. 4828, 1989.
- [15] A. Barthélémy, M. Bowen, and J. Cibert, "De nouveaux matériaux pour l'électronique de spin," *Reflète de la physique*, pp. 6-11, 2009.
- [16] J. Cibert, J.-F. Bobo, and U. Lüders, "Development of new materials for spintronics," *Comptes Rendus Physique*, vol. **6**, pp. 977-996, 2005.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] G. Gao, K. Yao, E. Şaşıoğlu, L. Sandratskii, Z. Liu, and J. Jiang, "Half-metallic ferromagnetism in zinc-blende CaC, SrC, and BaC from first principles," *Physical Review B*, vol. **75**, p. 174442, 2007.
- [20] K. Sierański, J. Szatkowski, and J. Misiewicz, "Semiempirical tight-binding band structure of  $II_3 V_2$  semiconductors:  $Cd_3P_2$ ,  $Zn_3P_2$ ,  $Cd_3As_2$ , and  $Zn_3As_2$ ," *Physical Review B*, vol. **50**, p. 7331, 1994.
- [21] B.-G. Liu, "Robust half-metallic ferromagnetism in zinc-blende CrSb," *Physical Review B*, vol. **67**, p. 172411, 2003.
- [22] A. Das, C. Pampuch, A. Ney, T. Hesjedal, L. Däweritz, R. Koch, and K. Ploog, "Ferromagnetism of MnAs studied by heteroepitaxial films on GaAs (001)," *Physical Review Letters*, vol. **91**, p. 087203, 2003.
- [23] J. Gaude and Y. L. PL'Haridon, "II. Sur une nouvelle combinaison de strontium et de l'azote," *Rev. Chim. Miner*, vol. **8**, pp. 287-299, 1971.



- [24] G. Auffermann, Y. Prots, and R. Kniep, "SrN and SrN<sub>2</sub>: Diazenides by Synthesis under High N<sub>2</sub>-Pressure," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. **40**, pp. 547-549, 2001.
- [25] G. Auffermann, U. Schmidt, B. Bayer, Y. Prots, and R. Kniep, "Speciation of nitrogen-[N<sup>3-</sup>] and [N<sub>2</sub><sup>2-</sup>]-in binary compounds," *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. **373**, pp. 880-882, 2002.
- [26] O. Volnianska and P. Bogusławski, "Magnetic and structural properties of II<sup>A</sup>-V nitrides," *Physical Review B*, vol. **75**, p. 224418, 2007.
- [27] 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.
- [28] R. Meier and R. Helmholdt, "Neutron-diffraction study of  $\alpha$ - and  $\beta$ -oxygen," *Physical Review B*, vol. **29**, p. 1387, 1984.
- [29] J. J. Attema, G. A. de Wijs, G. R. Blake, and R. A. de Groot, "Anionogenic ferromagnets," *Journal of the American Chemical Society*, vol. **127**, pp. 16325-16328, 2005.
- [30] J. Attema, G. De Wijs, and R. De Groot, "Spintronic materials based on main-group elements," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. **19**, p. 165203, 2007.
- [31] J. Winterlik, G. H. Fecher, C. Felser, C. Mühle, and M. Jansen, "Challenging the prediction of anionogenic ferromagnetism for Rb<sub>4</sub>O<sub>6</sub>," *Journal of the American Chemical Society*, vol. **129**, pp. 6990-6991, 2007.
- [32] O. Volnianska and P. Bogusławski, "Theory of magnetic properties based on atomic p-orbitals in perfect and defected solids," Ph. D. thesis, Institute of Physics, Polish Academy of Sciences in Warsaw, 2009.
- [33] H. Pan, J. Yi, L. Shen, R. Wu, J. Yang, J. Lin, Y. Feng, J. Ding, L. Van, and J. Yin, "Room-temperature ferromagnetism in carbon-doped ZnO," *Physical Review Letters*, vol. **99**, p. 127201, 2007.
- [34] X. Ye, H. Song, W. Zhong, M. Xu, X. Qi, C. Jin, Z. Yang, C. Au, and Y. Du, "The effect of nitrogen incorporation on the magnetic properties of carbon-doped ZnO," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. **41**, p. 155005, 2008.
- [35] C.-F. Yu, T.-J. Lin, S.-J. Sun, and H. Chou, "Origin of ferromagnetism in nitrogen embedded ZnO: N thin films," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. **40**, p. 6497, 2007.

- [36] I. Elfimov, A. Rusydi, S. Csiszar, Z. Hu, H. Hsieh, H.-J. Lin, C. Chen, R. Liang, and G. Sawatzky, "Magnetizing oxides by substituting nitrogen for oxygen," *Physical Review Letters*, vol. **98**, p. 137202, 2007.
- [37] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and e. D. Ferrand, "Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors," *science*, vol. **287**, pp. 1019-1022, 2000.
- [38] T. Dietl, "Origin and control of ferromagnetism in dilute magnetic semiconductors and oxides," *Journal of Applied Physics*, vol. **103**, p. 07D111, 2008.
- [39] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, "Material design for transparent ferromagnets with ZnO-based magnetic semiconductors," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. **39**, p. L555, 2000.
- [40] M. S. Park and B. Min, "Ferromagnetism in ZnO codoped with transition metals:  $Zn_{1-x}(FeCo)_xO$  and  $Zn_{1-x}(FeCu)_xO$ ," *Physical Review B*, vol. **68**, p. 224436, 2003.
- [41] C.-H. Chien, S. H. Chiou, G. Guo, and Y.-D. Yao, "Electronic structure and magnetic moments of 3d transition metal-doped ZnO," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. **282**, pp. 275-278, 2004.
- [42] K. Ando, H. Saito, Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, Y. Matsumoto, and H. Koinuma, "Magneto-optical properties of ZnO-based diluted magnetic semiconductors," *Journal of Applied Physics*, vol. **89**, pp. 7284-7286, 2001.
- [43] H. J. Lee, B. S. Kim, C. R. Cho, and S. Y. Jeong, "A study of magnetic and optical properties of Cu-doped ZnO," *physica status solidi (b)*, vol. **241**, pp. 1533-1536, 2004.
- [44] D. Buchholz, R. Chang, J.-Y. Song, and J. Ketterson, "Room-temperature ferromagnetism in Cu-doped ZnO thin films," *Applied Physics Letters*, vol. **87**, p. 082504, 2005.
- [45] D. Keavney, D. Buchholz, Q. Ma, and R. Chang, "Where does the spin reside in ferromagnetic Cu-doped ZnO?," *Applied Physics Letters*, vol. **91**, p. 012501, 2007.
- [46] Q. Xu, H. Schmidt, S. Zhou, K. Potzger, M. Helm, H. Hochmuth, M. Lorenz, A. Setzer, P. Esquinazi, and C. Meinecke, "Room temperature ferromagnetism in ZnO films due to defects," *Applied Physics Letters*, vol. **92**, p. 082508, 2008.
- [47] S. Deng, K. Loh, J. Yi, J. Ding, H. Tan, M. Lin, Y. Foo, M. Zheng, and C. Sow, "Room temperature ferromagnetism at self-assembled monolayer modified Ag nanocluster-ZnO nanowire interface," *Applied Physics Letters*, vol. **93**, p. 193111, 2008.

- [48] R. Wu, G. Peng, L. Liu, Y. Feng, Z. Huang, and Q. Wu, "Cu-doped GaN: A dilute magnetic semiconductor from first-principles study," *Applied Physics Letters*, vol. **89**, p. 062505, 2006.
- [49] J.-H. Lee, I.-H. Choi, S. Shin, S. Lee, J. Lee, C. Whang, S.-C. Lee, K.-R. Lee, J.-H. Baek, and K. H. Chae, "Room-temperature ferromagnetism of Cu-implanted GaN," *Applied Physics Letters*, vol. **90**, p. 032504, 2007.
- [50] Y. Zhang, Y. Qi, and Y. Hu, "Half-metallic ferromagnetism in rocksalt NaN and KN from first principles," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. **324**, pp. 2523-2527, 2012.
- [51] M. Moradi, M. Rostami, and M. Afshari, "Half-metallic ferromagnetism in wurtzite and rocksalt TiTe: a density functional theory study," *Computational Materials Science*, vol. **69**, pp. 278-283, 2013.
- [52] Ç. Şenol, S. Kervan, and N. Kervan, "Half-metallic ferromagnetism in the RbX (X= Sb, Te) compounds with the rock salt and zinc-blende structures: A first-principles calculation," *Intermetallics*, vol. **52**, pp. 1-8, 2014.
- [53] G. Lei, X.-X. Liu, H.-H. Xie, L. Li, Q. Gao, and J.-B. Deng, "First-principle study of half-metallic ferromagnetism in rocksalt XO (X= Li, K, Rb, Cs)," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. **397**, pp. 176-180, 2016.
- [54] S. M. R. Sani and O. Khakpour, " $d^0$  Half-Metallic Ferromagnetism in CaN and CaAs Pnictides: an Ab Initio Study," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, pp. 1-6, 2017.
- [55] Z. Guo and L. Tan, *Fundamentals and applications of nanomaterials*: Artech House, 2009.
- [56] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Physical Review B*, vol. **12**, pp. 3060-3083, 1975.
- [57] D. J. Singh and L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*: Springer, 2005.
- [58] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical Review*, vol. **136**, p. B864, 1964.
- [59] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Physical Review*, vol. **140**, pp. A1133-A1138, 1965.

- [60] 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.
- [61] C. Ataca, H. Sahin, and S. Ciraci, "Stable, single-layer MX<sub>2</sub> transition-metal oxides and dichalcogenides in a honeycomb-like structure," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. **116**, pp. 8983-8999, 2012.
- [62] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Physical Review Letters*, vol. **77**, pp. 3865-3868, 1996.
- [63] 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.

***« Je crois que je peux affirmer, sans trop me tromper, que  
personne ne comprend la mécanique quantique »  
Richard Feynman (1918-1988)***

# Chapitre I

## LES METHODES AB INITIO

### Le pourquoi et le comment ?!

Vu la complexité des solides, résultante de l'interaction d'un grand nombre de particules, il est indispensable de recourir à des approximations.

Le but est ici d'exposer les différentes méthodes et outils utilisés tout au long de ma thèse. J'ai commencé par détailler les différentes méthodes de calcul utilisées avant de m'intéresser à quelques outils qui permettent une meilleure analyse. Sans vouloir être exhaustif, j'ai voulu présenter les idées et concepts qui ont guidé l'utilisation de telle méthode ou tel outil.

Nous présentons dans ce chapitre les fondements théoriques de la méthode ab initio utilisée dans ce travail. Nous commençons tout d'abord par les approximations quantiques fondamentales introduites pour résoudre l'équation de Schrödinger pour un système complexe, à savoir l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation de Hartree-Fock. Nous introduisons par la suite le concept de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est basée principalement sur les théorèmes d'Hohenberg et Kohn (1964) et l'approche de Kohn et Sham (1965). Nous expliquons comment le potentiel d'échange corrélation peut être traité à travers différentes approximations (LDA, GGA).

Ensuite nous décrivons les différents choix possibles pour la base des fonctions d'ondes et pour la forme du potentiel, plus particulièrement les Ondes Planes Augmentées Linearisées + Orbitales Locales (LAPW+IO) couplée au Potentiel Total (FP), qui sont implémentées dans le code Wien2k que nous avons utilisé.

## **I.1 Introduction**

Les modélisations ab initio ou du premier principe permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans une connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés. Elles passent par une résolution variationnelle de l'équation de Schrödinger qui est lourde d'un point de vue computationnel. Il existe donc toute une hiérarchie de modèles, plus ou moins sophistiqués, qui sonde plus ou moins la solution exacte du problème. Dans la suite, j'introduirai les différentes méthodes utilisées pour le calcul des propriétés électroniques dans les solides. Après avoir montré les limites des approches basées directement sur la fonction d'onde à N corps, je présenterai la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1-5] qui est basée sur le théorème de Hohenberg-Kohn et servira de cadre théorique général pour cette thèse. Les principes présentés sont très généraux et seuls les développements dans le domaine de la matière condensée sont abordés. Par la suite, j'explicitai le formalisme utilisé, en particulier, la dérivation des équations de Kohn-Sham [5] et l'importance de la notion de la fonctionnelle d'échange-corrélation, et aussi une petite présentation sur le principal fondement du code de calcul numérique Wien2k.

## **I.2 Problème à plusieurs 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:

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

Où  $H$  désigne l'hamiltonien du système et où  $\psi$  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:

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

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

$T_e$  : 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.

$\nabla^2$  : 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: "*if we can solve this equation we know everything about the system*". Il n'est cependant 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.



### I.3 Approximation de Born-Oppenheimer

La première étape dans la simplification de l'équation (I.3) est l'approximation de Born et Oppenheimer [6] 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):

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

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 [6] peut donc se réduire à un hamiltonien électronique:

$$H = T_e + V_{ee} + V_{Ne} \tag{I.5}$$

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

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

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 [7] puis Fock [8, 9] ont considérés que chaque électron est soumis à un champ moyen crée 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.

## I.4 Approximation du champ auto-cohérent

### I.4.1 Approximation de Hartree

La tentative prise par Hartree [7] 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  $\rho(\mathbf{r}')$ . 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:

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

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

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

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  $\mathbf{r}$  et  $\rho(\mathbf{r})$  est la densité électronique.  $\epsilon_0$  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  $\frac{1}{2}$ ), une spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin.

#### **I.4.2 Approximation d' 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:

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

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:

$$|\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_j, \dots, r_N)|^2 = |\psi(x_1, x_2, \dots, x_j, x_i, \dots, r_N)|^2 \quad (I.14)$$

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, élaborée dans les années 1930 [8, 9], 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:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(r_1)\psi_2(r_1) & \cdots & \psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N)\psi_2(r_N) & \cdots & \psi_N(r_N) \end{bmatrix} \quad (\text{I.15})$$

Cette façon d'écrire la fonction d'onde  $\psi$  (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.

## I.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité

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 :

$$\left\{ \begin{array}{l} \lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{array} \right. \quad (\text{I.16})$$

$\rho(r)$  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 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 [10, 11]. Développée en deux temps, par Hohenberg et Kohn des 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 [1].
- le principe de résolution de Kohn-Sham.

### I.5.1 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 [1, 12] 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 [13]), 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  $\psi_1$  et  $\psi_2$ . Le théorème variationnel nous donne:

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle &< \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle \\ E_1^0 &< \langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_2 | H_1 - H_2 | \psi_2 \rangle \\ E_1^0 &< E_2^0 + \int \rho(r) [V_{ext1} - V_{ext2}] dr \end{aligned} \quad (I.17)$$

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  $\psi_1$  et  $\psi_2$ .

$$\begin{aligned} \langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle &< \langle \psi_1 | H_2 | \psi_1 \rangle \\ E_2^0 &< \langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle + \langle \psi_1 | H_2 - H_1 | \psi_1 \rangle \\ E_2^0 &< E_1^0 + \int \rho(r) [V_{ext2} - V_{ext1}] dr \end{aligned} \quad (I.18)$$

En sommant les deux relations (I.17) et (I.18), nous trouvons l'inégalité:

$$E_1^0 + E_2^0 < E_2^0 + E_1^0 \quad (\text{I.19})$$

Cette relation (I.19) 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 [1] 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:

$$E_0 \leq E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_{NE}[\rho(r)] + E_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{I.20})$$

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

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + \int V_{ext} \rho(r) dr \quad (I.21)$$

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 [14] 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.

### I.5.2 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 [10, 11] 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 [12]



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 [12] 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:

$$|\psi_{KS}\rangle = |\prod_{i=1}^N \psi_i\rangle \quad (I.22)$$

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:

$$\rho^{KS}(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 \quad (I.23)$$

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:

$$\begin{aligned} F[\rho] &= T + V_{ee} \\ &= T + V_{ee} + T_s - T_s \\ &= T_s + V_{ee} + \underbrace{(T - T_s)}_{V_c} \\ &= T_s + V_{ee} + V_c + V_H - V_H \\ &= T_s + V_H + V_c + \underbrace{(V_{ee} - V_H)}_{V_x} \\ &= T_s + V_H + \underbrace{(V_c + V_x)}_{V_{xc}} \end{aligned} \quad (I.24)$$

Dans l'expression de l'équation (I.24),  $T_s$  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:

$$V_{eff} = V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (I.25)$$

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:

$$T_s = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (I.26)$$

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

$$E_H = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (I.27)$$

-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:

$$\underbrace{\left[ \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r) \right]}_{H^{KS}} |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle, \quad i = 1, \dots, N \quad (I.28)$$

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

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

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

Dans l'équation (I.28),  $\varepsilon_i$  représente l'énergie propre associée à l'orbitale  $\psi_i$ .

Les équations de Kohn-Sham sont résolues en respectant l'ortho-normalisation des fonctions d'onde:

$$\int dr \psi_i^* \psi_j(r) = \delta_{ij} \quad (I.29)$$

$\delta_{ij}$ : 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, Figure I.1), c'est-à-dire en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel  $v_{\text{eff}}$  est obtenu pour lequel l'équation (I.28) 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.

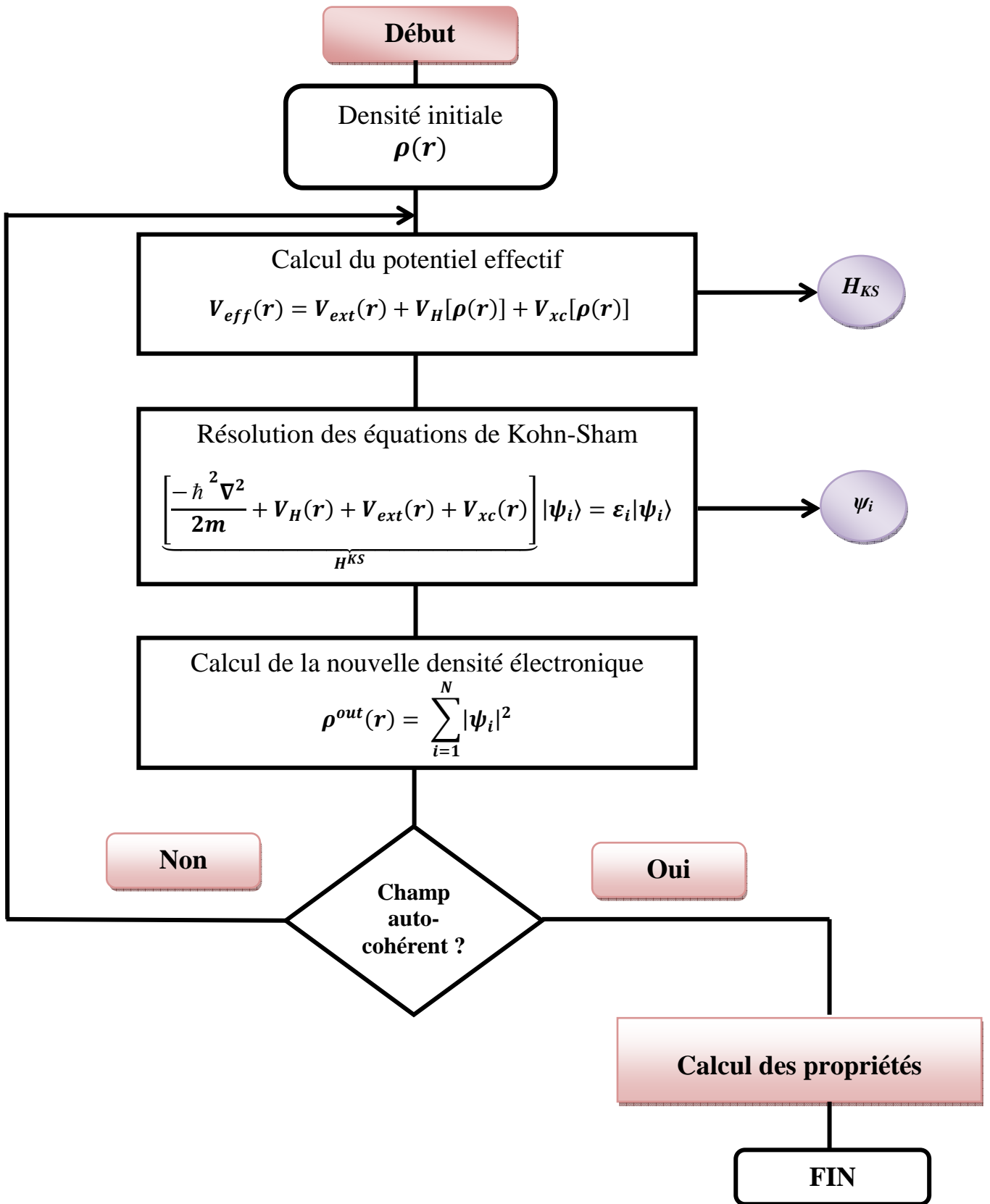


Figure I.1: Schéma de résolution auto-cohérente du système des équations de Kohn-Sham.

### I.5.3 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) [1, 12] 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  $\varepsilon_{xc}$ , 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:

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

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  $\varepsilon_{xc}$  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:

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (\text{I.31})$$

Soit

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (\text{I.32})$$

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

### I.5.3.1 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 [14] 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:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}([\rho(r)], r) dr \quad (\text{I.33})$$

Dans laquelle  $\varepsilon_{xc}^{hom}$  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 [15]. 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 [16] 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:

$$\varepsilon_x(r_s) = \frac{-3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \quad (\text{en Hartree}) \quad (\text{I.34})$$

Avec

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3} \frac{1}{a_0} \quad (\text{I.35})$$

$a_0$  est le rayon de Bohr et  $\rho$  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 [17] qui réalise l'interpolation des simulations Monte-Carlo de Cerperley et Alder [16].

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, méta-GGA et hybrides permettent de s'approcher progressivement de la prise en considération de ces deux effets.



### I.5.3.2 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) [18, 19]. 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:

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}([\rho(r)], |\nabla\rho(r)|, r) dr \quad (\text{I.36})$$

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 [20], les barrières énergétiques et les différences d'énergie entre deux structures distinctes [21], 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 al.* (1991) [22] et Perdew *et al.* (1996) [23] et les versions les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [24, 25] et Perdew [26].

### I.5.3.3 Approximations LSDA et GGA avec polarisation de spin

Pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin ( $\rho \uparrow$  est différent de  $\rho \downarrow$ , qui représentent respectivement les densités électroniques de spin majoritaire et minoritaire). L'approximation locale de la densité de spin, LSDA (Local Spin Density Approximation) est alors utilisée. L'énergie d'échange et corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non.

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) dr \quad (\text{I.37})$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow, |\nabla \rho \uparrow|, |\nabla \rho \downarrow|) dr \quad (\text{I.38})$$

Pour les états de spin polarisés il existe d'autre fonctionnelle que celle de Perdew *et al.* [27] comme celle de von Barth et Hedin [28].

## I.6 Implémentations pratiques 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  $k$ .

### I.6.1 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 [29, 30]:

$$\underbrace{\left[ \underbrace{\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m}}_{(a)} + V_H(r) + \underbrace{V_{ext}(r)}_{(b)} + \underbrace{V_{xc}(r)}_{(c)} \right]}_{H^{KS}} \underbrace{|\psi_i\rangle}_{(d)} = \varepsilon_i |\psi_i\rangle, \quad i = 1, \dots, N_e \quad (I.39)$$

- **L'énergie cinétique:** peut être traitée de façon relativiste ou non, dépend du numéro atomique des éléments qui composent les systèmes.
- **Potentiel d'interaction  $V_{ext}$ :** Pour le traitement du potentiel d'interaction électron-noyau, deux types de potentiels ont été adaptés:
  - Les pseudo-potentiers
  - 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".

- **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.

- *la Base de développement de la fonction d'onde*: on retient généralement deux classes
  - Base numérique: de type ondes planes.
  - 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.

## I.7 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:

$$\underbrace{\left[ \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r) \right]}_{H^{KS}} |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle, \quad (\text{I.40})$$

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:

$$\psi_m = \sum_{p=1}^p C_p^m \varphi_p^b \quad (\text{I.41})$$

Où les  $\varphi_p^b$  sont les fonctions de base et les  $C_p^m$  sont les coefficients d'expansion correspondants [31]. 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.40) dans (I.41), on obtient un système à valeur propre:

$$\begin{bmatrix} \dots \dots \\ \vdots \langle \varphi_i^m | H_{KS} | \varphi_j^b \rangle - \varepsilon_m \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle \vdots \\ \dots \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^m \\ \vdots \\ c_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{I.42})$$

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

$$(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij}) C_p^m = 0 \quad (\text{I.43})$$

Ou  $H_{ij} = \langle \varphi_i^b | H | \varphi_j^b \rangle$  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  $\psi_m$  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 [32], les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (linear combination of atomic orbitals ou LCAO) [33, 34], la méthode linéaire des orbitales Muffin-Tin(LMTO) [35] et la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) [36].

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.

## I.8 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 [37, 38], 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 [36] 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 [39] et que le potentiel est développé sous la forme:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{I.44})$$

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.

## I.9 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 [40], une approche qui introduit naturellement les ondes planes comme base pour les fonctions d'ondes dans le cristal [41]:

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (\text{I.45})$$

Où  $\vec{G}$  et  $\Omega$  représentent respectivement un vecteur du réseau réciproque et le volume de la maille élémentaire. Il est clair qu'une description exacte de  $\psi$  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) [42, 43].

Cette méthode due à Slater [37], est basée sur le fait qu'au voisinage d'un noyau atomique, les fonctions d'onde et le potentiel sont similaires à ceux dans un atome isolé, ils varient fortement mais présentent une symétrie sphérique à l'intérieur d'une sphère de rayon  $R_\alpha$ , 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 comportements 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 (figure I.2). Les fonctions d'ondes alors sont de la forme mathématique suivante:

$$\varphi_{\vec{G}}^k(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} u_l^\alpha(r, E) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.46})$$

où

$\Omega$  : 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

$R_\alpha$  : 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:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (\text{I.47})$$

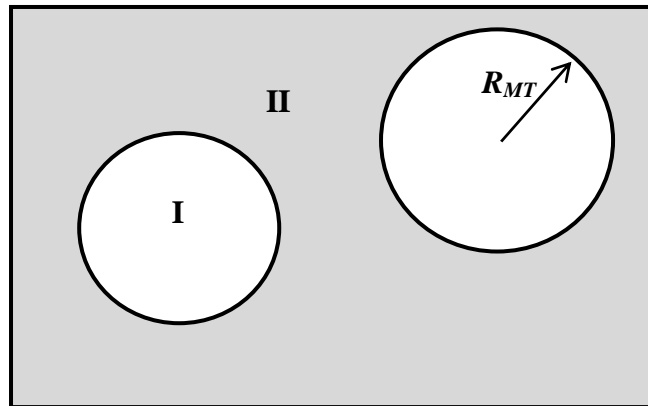
$V^\alpha(r)$  et  $E_l$  représentent respectivement le potentiel de la sphère Muffin-Tin et l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur [36] cependant cette orthogonalité disparaît en limite de sphère, le chevauchement de ces dernières est bien remarquer dans l'équation de Schrödinger suivante:

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad (\text{I.48})$$

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.



**Figure I.2:** Partition de l'espace selon la méthode APW : Zone I « sphère Muffin-Tin » et zone II « 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 a l'énergie propre, par conséquent, l'ensemble des différentes énergies indépendantes des fonctions de base de APW doit être trouvé pour chaque valeur propres. Ceci mène a un problème non linéaire de valeur propre qui est imposé en programmation qui exige a 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 ou se pose le problème de la non continuité de l'énergie cinétique) et cela était l'inconvénient principal de la APW.

## I.10 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) a été proposée par Anderson [36] 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 résous 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:

$$u_l^\alpha(r, \varepsilon_k^n) = u_l(r, E_i) + (\varepsilon_k^n - E_i)\dot{u}_l(r, E_i) + O[(\varepsilon_k^n - E_i)^2] \text{ ou } \dot{u}_l(r, E_i) \left. \frac{\partial u_l(r, E_i)}{\partial E} \right|_{E=E_i} \quad (\text{I.49})$$

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 [31]:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = r \dot{u}_l^\alpha(r, E) \quad (\text{I.50})$$

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:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.51})$$

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

$R_\alpha^{min}$ : 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.

### **I.11 Rôles 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 a le même  $l$ .

### **I.11.1 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 cutt-off du moment angulaire  $l_{max}$  et pour la représentation du cutt-off Gmax des ondes planes dans la sphère MT .Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces coupures, tels que  $R_\alpha^{min} k_{max} = l_{max}$ . En pratique  $l_{max}$  est fixé à 10 et  $R_\alpha^{min} k_{max}$  appartient a l'intervalle [8, 9, 13].

### **I.11.2 Détermination des potentiels**

#### **I.11.2.1 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, 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) a partir de l'équation de Poisson, dans le système des unités atomiques ( $e^2=1$ ):

$$\nabla V_c = 4\pi\rho(r) \tag{I.52}$$

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:

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho}{G^2} \quad (\text{I.53})$$

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 [44] et Weinert [45] 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.

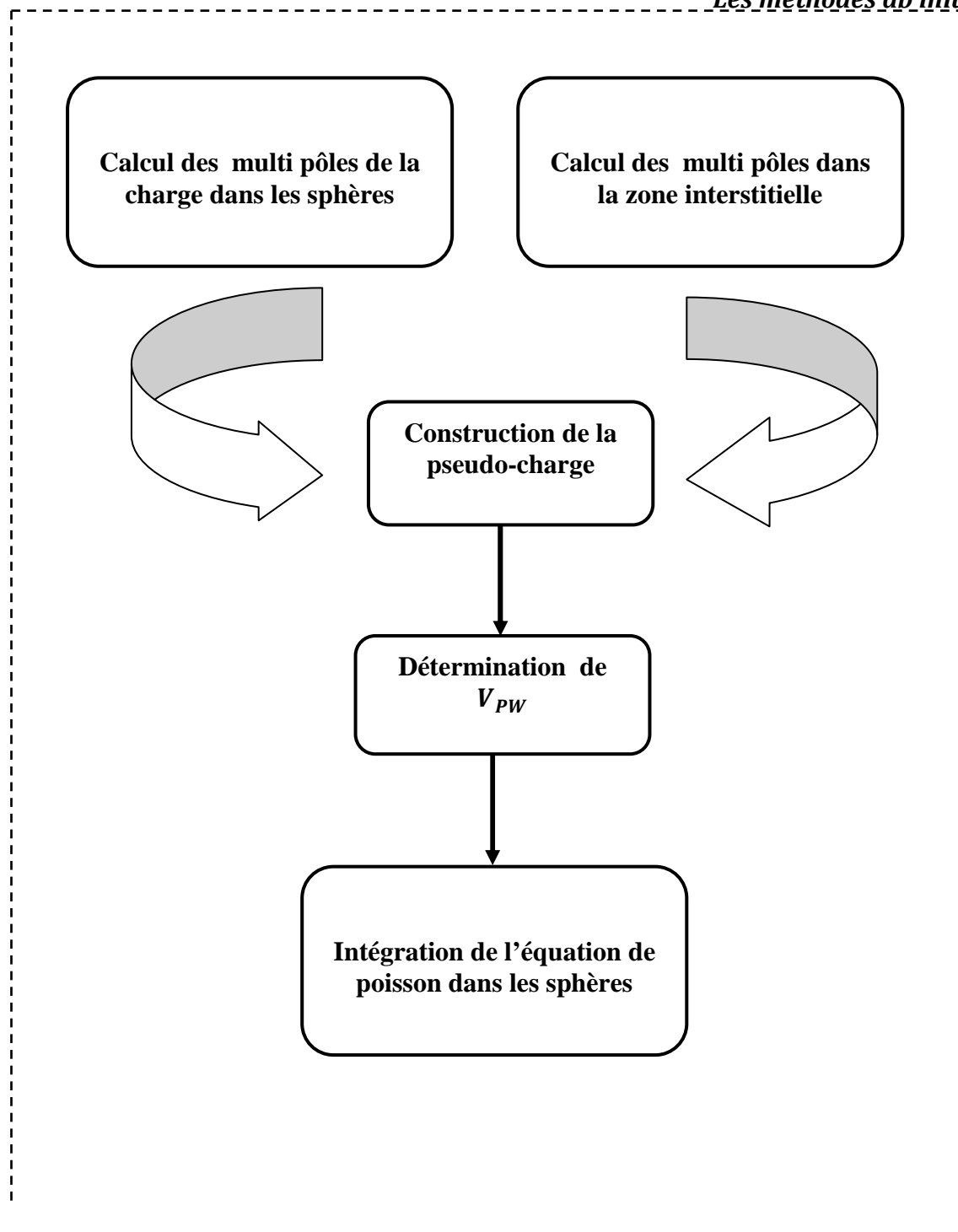
Dans la région interstitielle, la densité de charge est développée en série de Fourier:

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (\text{I.54})$$

La procédure est connue sous le nom de la méthode du pseudo charge, est illustrée dans la figure (I.3). Les multi pôles de la densité de charge interstitielle sont calculés par l'expression:

$$q_{lm} = \sum_v C_{v,m} \int_0^{R_\alpha} r^{l+2} \rho_v(r) \delta_{l,l_v} dr \quad (\text{I.55})$$

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



**Figure I.3:** Solution de l'équation de poisson en utilisant l'approche de la pseudo-charge.



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

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iGr\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|G||r - r_\alpha| Y_{lm}^*(r) Y_{lm}(r - r_\alpha)) \quad (I.56)$$

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(GR)}{GR} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (I.57)$$

où  $r$  est la coordonnée radiale,  $r_\alpha$  la position de la sphère  $\alpha$  et  $R_\alpha$  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 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.

$$\tilde{p}_\alpha(r) = \sum_{lm} Q_{lm} \frac{1}{R^{l+3}} \left(\frac{r}{R_\alpha}\right)^l \left(1 - \frac{r^2}{R_\alpha^2}\right)^N Y_{lm}(r) \quad (I.58)$$

$r$  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 (I-56), les  $q_{lm}$  s'écrivent sous la forme:

$$q_{lm} = Q_{lm} \frac{\Gamma(l+\frac{3}{2})\Gamma(N+1)}{2\Gamma(l+N+\frac{5}{2})} = Q_{lm} \frac{2^N N!(2l+1)!!}{(2l+2N+3)!!} \quad (I.59)$$

Puisque Weinert [45] 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 (I.58) aux coefficients interstitiels des ondes planes, Le potentiel de Coulomb.  $V_{PW}(r)$ , peut être déterminer directement en utilisant l'équation (I-22). 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 à utiliser l'équation (I-23) pour déterminer le potentiel  $V_{PW}(r)$  aux limites des sphères en un développement en harmoniques du réseau. Ceci est effectué et de façon simple par les équations ci-dessous car les  $k_v$  sont orthonormés:

$$V_{PW}(r) = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r)$$

Alors

$$V_v^{PW}(r) = \sum_m C_{v,m} V_{lm}^{PW}(r) \quad (I.60)$$

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:

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(R) \left[ \frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{(l+2)} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{(1-l)} \rho_v(r') \right\} - \frac{4\pi r}{(2l+1)R^{(2l+1)}} \int_0^R dr' r'^{(l+2)} \rho_v(r') \quad (I.61)$$

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

### I.11.2.2 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) [46, 47], et ou l'approximation du gradient généralisé (GGA) [26, 48]. 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 figure I.4.

On utilisant la transformé de Fourier [49, 50], 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 [51] a utilisé la formule de Wigner [52] pour avoir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant:

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[ 0.984 + \frac{0.943656 + 8.89639\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})} \right] \quad (\text{I.62})$$

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.

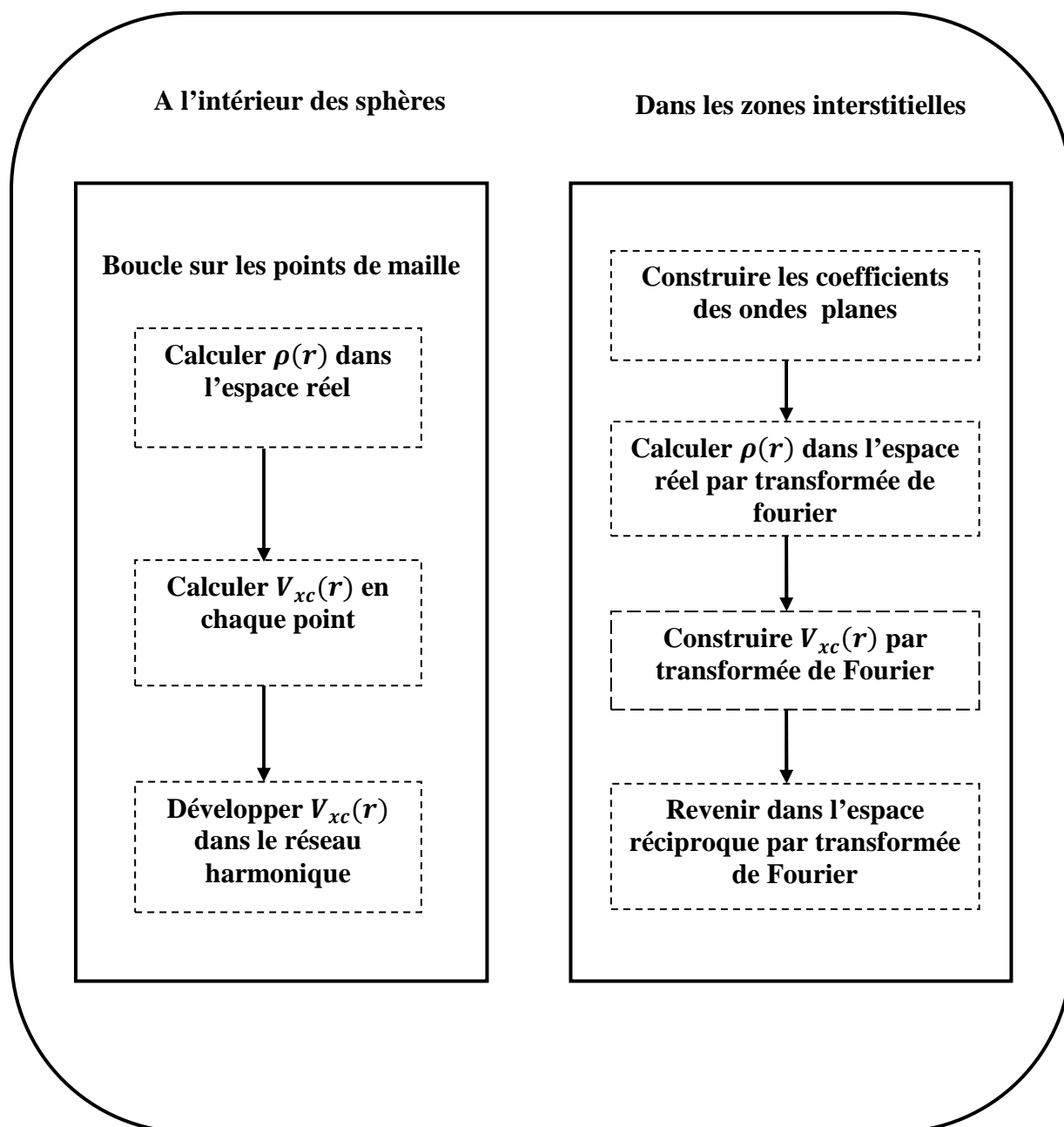


Figure I.4: Organigramme de calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

### **I.11.2.3 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  $4f$  [53, 54] et les éléments des métaux de transition [55, 56]. Pour soulever cette problématique, on s'appuie a:

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

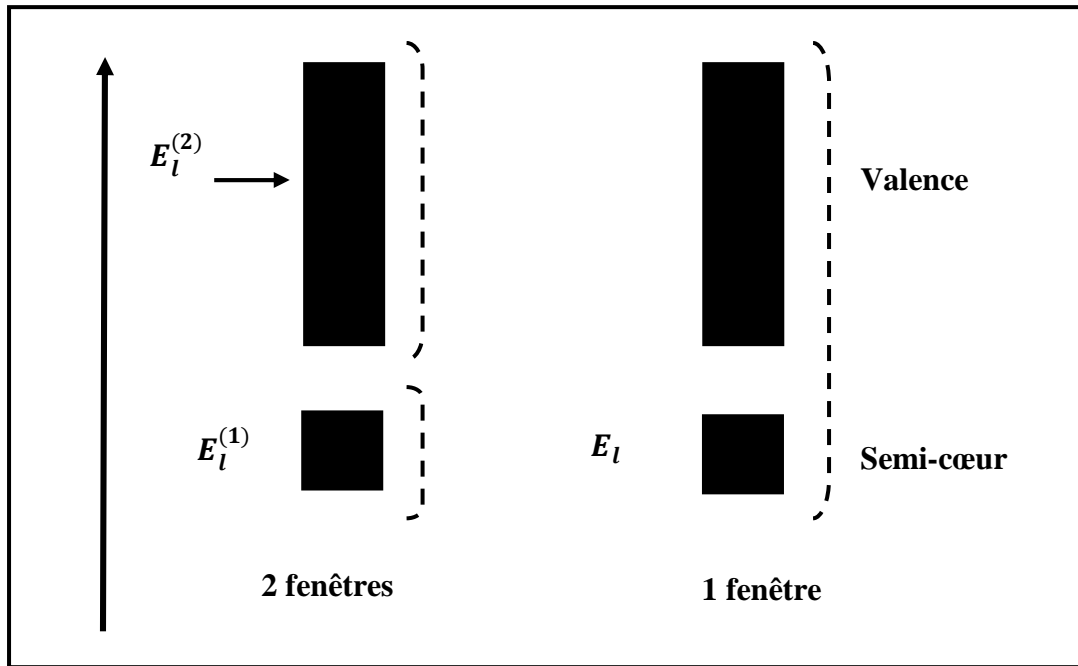
### **I.11.2.4 Les fenêtres d'énergie multiple**

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie  $E_l$  [31, 55]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la figure I.5.

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.



**Figure I.5:** Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.

### I.11.3 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 [57], Smrčka [58], Petru [59] et Schanghnessy [60]. Récemment Singh [61] 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.

$$\varphi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (\text{I.63})$$

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.

### I.11.3.1 La méthode LAPW+LO

En 1991 Singh [61] 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 locales 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  $\dot{U}_l$ .

$$\varphi_{lm}^{\alpha,LO}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}^{\alpha,LO} U_l^\alpha(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{U}_l^\alpha(r, E_l) + C_{lm}^{\alpha,LO} U_l^\alpha(r, E_{LO})] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.64})$$

Une orbitale locale est définie pour un  $l$  et un  $m$  donnés et également pour un atome donné  $\alpha$ . 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  $\alpha$ . 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.

### **I.11.3.2 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 al.* [62] 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:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.65})$$



(b) des orbitales locales:

$$\varphi_{lm}^{\alpha,lo}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}^{\alpha,lo} U_l^\alpha(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha,lo} \dot{U}_l^\alpha(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.66})$$

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  $\alpha$  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.

### I.11.3.3 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 [42].

$$\varphi_{lm}^{\alpha,LO}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}^{\alpha,LO} U_l^\alpha(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{U}_l^\alpha(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.67})$$

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  $\alpha$  et normalisées.

### I.11.3.4 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [63], a été récemment publiée par Tran et Blaha [64]. Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code ab initio Wien2k.

Tran et Blaha [65] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [63] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c'est-à-dire le potentiel effectif optimise (PEO) «the optimized effective potentiel (OEP) ». Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combine au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Plaha [64] ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (a cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides [66-68] et la méthode GW [69-71].

Le potentiel BJ modifié (mBJ) propose par Tran et Blaha [64] a la forme suivante:

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cv_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c-2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{n_{\sigma}(r)}} \quad (\text{I.68})$$

Où  $\rho_{\sigma} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}(r)|^2$  est la densité des électrons,  $t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla \Psi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \Psi_{i,\sigma}(r)$  est la densité

de l'énergie cinétique et

$$U_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left( 1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right) \quad (\text{I.69})$$

est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [72] qui a été propose pour modéliser le Potentiel coulombien crée par le trou d'échange. Le terme  $x_{\sigma}$  dans l'équation (I.69) a été déterminé a

partir de  $\rho_\sigma(r)$ ,  $\nabla\rho_\sigma(r)$ ,  $\nabla\rho_\sigma(r)$ ,  $\nabla^2\rho_\sigma(r)$  et  $t_\sigma(r)$  ; tandis que le terme  $b_\sigma(r)$   $b_\sigma(r)$  a été calculé en utilisant la relation suivante:

$$b_\sigma(r) = \left[ \frac{x_\sigma^3(r)e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi\rho_\sigma(r)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (I.70)$$

L'indice  $\sigma$  est la notation de spin.

Dans l'équation (I.68),  $c$  a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de  $\frac{\nabla\rho(r)}{\rho(r)}$  [64]:

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla n(r')|}{n(r')} d^3r' \right)^{1/2} \quad (I.71)$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres ajustables ( $\alpha=-0.012$  (sans dimension) et  $\beta=1.023 \text{ Bohr}^{-1/2}$ ) et  $V_{cell}$  est le volume de la maille unitaire.

L'équation (I.68) a été choisie de manière a rétablir le potentiel d'échange de la LDA

$$U_x^{LDA}[\rho(r)] = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} (2\rho_\sigma(r))^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Quelque soit la valeur de } c) \text{ pour une densité d'électrons}$$

Constante. En plus, le potentiel BR  $U_{x,\sigma}^{BR}(r)$  est pris égal au potentiel de Slater  $U_{x,\sigma}^{Slater}(r)$  qui représente la moyenne du potentiel de Hartree-Fock [73] ( $U_{x,\sigma}^{BR}(r) \approx U_{x,\sigma}^{Slater}(r)$ )). Il en résulte

que le potentiel BR se réduit a  $\frac{3}{2}$  du potentiel  $U_x^{LDA}$ , et le second terme de l'équation (I.68)

(sans (3c-2)) se réduit en  $-\frac{1}{2}U_x^{LDA}$  puisque  $t_\sigma = \left(\frac{3}{20}\right)(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \times (2\pi_\sigma)^{\frac{5}{2}}$  pour une densité

constante.

Pour  $c=1$ , le potentiel BJ original est reproduit. En variant  $c$  pour un matériau donne, il a été constate [64] que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport a  $c$ . Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps,  $c_{opt}$  (la valeur de  $c$  qui

mène a un accord parfait par rapport a l'expérience) s'étends de 1.1 a 1.3 alors que pour les solides d'un gap plus large ,  $c_{opt}$  est plus grand (sa valeur varie de 1.4 a 1.7).

En s'inspirant du principe des fonctionnelles hybrides écrantées (Screened Hybrid Functional, HSE) [74], Tran et Blaha [64] ont utilisé l'équation I.68 pour ajuster la valeur de  $c$  par rapport a la valeur de  $c_{opt}$ . Donc, l'équation I.68 est considérée comme étant une sorte du potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange « exacte » est donnée par  $c$ .

A titre indicatif, les résultats GGA-PBE et mBJ de l'énergie de gap calculée par Koller, Tran et Blaha [75] ( Afin d'étudier ses mérites et ses limites, le potentiel mBJ de Tran et Blaha [64] a été testé, dans leur papier [75], pour différents types de solides dont la description théorique est difficile (les oxydes non magnétiques a base de métaux de transition, les sulfides, les métaux et les isolants (anti) ferromagnétiques) comparée a d'autres résultats GW et a des mesures expérimentaux, pour quelques matériaux qui sont utilisés pour tester la fiabilité du potentiel mBJ.

## **I.12 Le code WIEN2K**

Le code Wien2k développé par Blaha Schwarz et leurs collaborateurs [76] est un logiciel qui permet la résolution des équations de Kohn et Sham [1, 5] 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 linearisées FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented PlaneWaves) [21, 77-79]. 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 a 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  $R_{\alpha}^{min} k_{max}$  [42]. Il a été utilisé avec succès pour résoudre de grands problèmes tel que le gradient du champ électrique [80, 81].

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 I.6. 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.
- **kgren** : il génère une maille K 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 consistent 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** : calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPWSO** : inclus le couplement spin orbite.
- **LAPW2**: 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 kpt* ( $N_{kpt}$ )). 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 sphère atomique choisi et la plus grande valeur de  $K$  et 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 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.

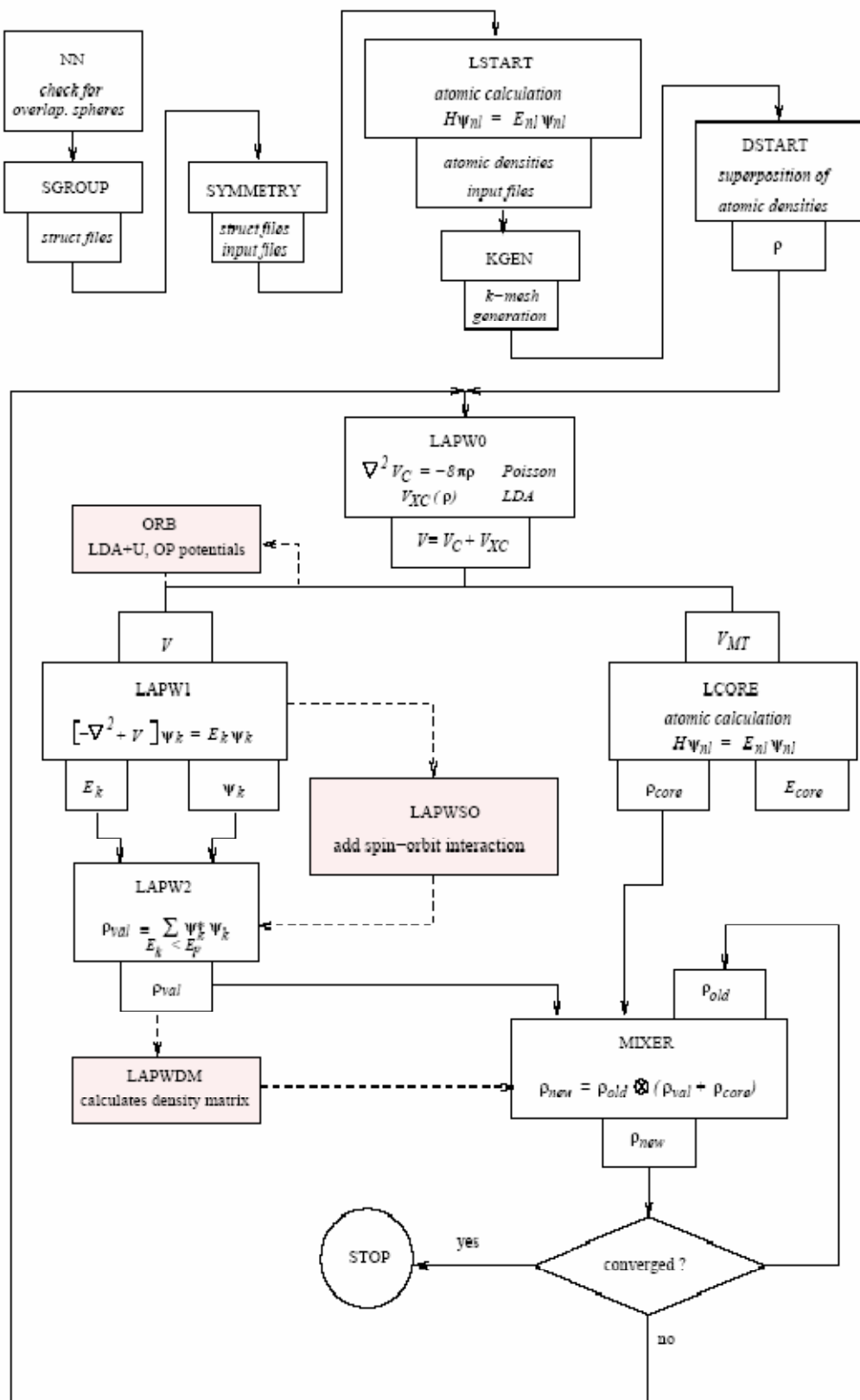


Figure I.6: Structure du programme WIEN2K



## **I.13 Conclusion**

J'ai présenté dans ce chapitre la méthodologie qui me servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. En ce qui me concerne, la mise en œuvre est faite à l'aide du code de calcul wien2k. La DFT nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans les simulations atomistiques. Certaines sont peu contrôlables durant les calculs comme le maillage de la première zone de Brillouin ou la taille de la base d'onde.

## REFERENCES

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. **136**, pp. B864-B871, 1964.
- [2] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1990.
- [3] R. G. Parr and R. G. P. W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*: Oxford University Press, USA, 1989.
- [4] W. Kohn, "Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals," *Reviews of Modern Physics*, vol. **71**, pp. 1253-1266, 1999.
- [5] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical Review*, vol. **140**, p. A1133, 1965.
- [6] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln," *Annalen der Physik*, vol. **389**, pp. 457-484, 1927.
- [7] 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.
- [8] V. Fock, "„Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium," *Zeitschrift für Physik*, vol. **62**, pp. 795-805, 1930.
- [9] V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," *Zeitschrift für Physik*, vol. **61**, pp. 126-148, 1930.
- [10] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. **23**, pp. 542-548, 1927.
- [11] 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.
- [12] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Physical Review*, vol. **140**, pp. A1133-A1138, 1965.

- [13] M. Levy, "Electron densities in search of Hamiltonians," *Physical Review A*, vol. **26**, p. 1200, 1982.
- [14] L. J. Sham and W. Kohn, "One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas," *Physical Review*, vol. **145**, pp. 561-567, 1966.
- [15] P. A. M. 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior," *Physical Review A*, vol. **38**, pp. 3098-3100, 1988.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] J. P. Perdew, "Generalized gradient approximations for exchange and correlation: A look backward and forward," *Physica B: Condensed Matter*, vol. **172**, pp. 1-6, 1991.
- [23] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Physical Review Letters*, vol. **77**, pp. 3865-3868, 1996.
- [24] J. P. Perdew, "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas," *Physical Review B*, vol. **33**, p. 8822, 1986.
- [25] 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.

- [26] J. Perdew, "Electronic Structure of Solids' 91, edited by Ziesche, P. and Eschrig, H.(Berlin: Akademie-Verlag) p. 11; Perdew, JP and Wang, Y., 1992," *Phys. Rev. B*, vol. **45**, p. 244, 1991.
- [27] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Physical Review B*, vol. **45**, p. 13244, 1992.
- [28] 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.
- [29] R. M. Martin, *Electronic structure: basic theory and practical methods*: Cambridge University Press Cambridge, United Kingdom, 1993.
- [30] C. Frayret, "Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes," Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2004.
- [31] D. J. Singh and L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*: Springer, 2005.
- [32] J. C. Phillips, "Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential," *Physical Review*, vol. **112**, p. 685, 1958.
- [33] F. Bloch, "Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern," *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, vol. **52**, pp. 555-600, 1929.
- [34] J. C. Slater and J. C. Phillips, "Quantum theory of molecules and solids Vol. 4: The self-consistent field for molecules and solids," *Physics Today*, vol. **27**, p. 49, 1974.
- [35] 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.
- [36] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Physical Review B*, vol. **12**, pp. 3060-3083, 1975.
- [37] J. Slater, "Wave functions in a periodic potential," *Physical Review*, vol. **51**, p. 846, 1937.
- [38] J. Slater, "Energy band calculations by the augmented plane wave method," *Advances in quantum chemistry*, vol. **1**, p. 35, 1964.
- [39] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. Freeman, "Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O<sub>2</sub> molecule," *Physical Review B*, vol. **24**, p. 864, 1981.
- [40] N. Ashcroft and N. Mermin, "Solid State Phvics," *Saunders College, Philadelphia*, 1976.

- 
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] D. S. Planewaves, "Pseudopotentials and the LAPW Method," ed: Kluwer, Norwell, 1994.
- [44] D. R. Hamann, "Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials," *Physical Review Letters*, vol. **42**, pp. 662-665, 1979.
- [45] M. Weinert, "Solution of Poisson's equation: Beyond Ewald-type methods," *Journal of Mathematical Physics*, vol. **22**, pp. 2433-2439, 1981.
- [46] J. C. Slater, "A Simplification of the Hartree-Fock Method," *Physical Review*, vol. **81**, pp. 385-390, 1951.
- [47] R. M. Dreizler and E. Engel, *Density functional theory*: Springer, 2011.
- [48] 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.
- [49] R. Singleton, "An algorithm for computing the mixed radix fast Fourier transform," *IEEE Transactions on audio and electroacoustics*, vol. **17**, pp. 93-103, 1969.
- [50] A. McLaren, "Optimal numerical integration on a sphere," *Mathematics of Computation*, vol. **17**, pp. 361-383, 1963.
- [51] 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.
- [52] E. Wigner, "On the Interaction of Electrons in Metals," *Physical Review*, vol. **46**, pp. 1002-1011, 1934.
- [53] D. J. Singh, "Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd," *Physical Review B*, vol. **44**, pp. 7451-7454, 1991.
- [54] S. Goedecker and K. Maschke, "Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials," *Physical Review B*, vol. **42**, pp. 8858-8863, 1990.

- [55] D. Singh and H. Krakauer, "*H*-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations," *Physical Review B*, vol. **43**, pp. 1441-1445, 1991.
- [56] D. J. Singh, K. Schwarz, and P. Blaha, "Electric-field gradients in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ : Discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions," *Physical Review B*, vol. **46**, pp. 5849-5852, 1992.
- [57] 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.
- [58] L. Smrčka, "Linearized augmented plane wave method utilizing the quadratic energy expansion of radial wave functions," *Czechoslovak journal of physics*, vol. **34**, pp. 694-704, 1984.
- [59] J. Petrů and L. Smrčka, "Quadratic augmented plane wave method for self-consistent band structure calculations," *Czechoslovak journal of physics*, vol. **35**, pp. 62-71, 1985.
- [60] 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.
- [61] D. Singh, "Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states," *Physical Review B*, vol. **43**, pp. 6388-6392, 1991.
- [62] 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.
- [63] A. D. Becke and E. R. Johnson, "A simple effective potential for exchange," ed: AIP, 2006.
- [64] 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.
- [65] F. Tran, R. Laskowski, P. Blaha, and K. Schwarz, "Performance on molecules, surfaces, and solids of the Wu-Cohen GGA exchange-correlation energy functional," *Physical Review B*, vol. **75**, p. 115131, 2007.
- [66] 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.

- [67] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber, and J. G. Ángyán, "Screened hybrid density functionals applied to solids," *The Journal of chemical physics*, vol. **124**, p. 154709, 2006.
- [68] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. Gerber, and J. Ángyán, "Erratum: "Screened hybrid density functionals applied to solids" [J. Chem. Phys. 124, 154709 (2006)]," *The Journal of chemical physics*, vol. **125**, p. 249901, 2006.
- [69] W. G. Aulbur, M. Städele, and A. Görling, "Exact-exchange-based quasiparticle calculations," *Physical Review B*, vol. **62**, p. 7121, 2000.
- [70] S. V. Faleev, M. Van Schilfgaarde, and T. Kotani, "All-Electron Self-Consistent G W Approximation: Application to Si, MnO, and NiO," *Physical Review Letters*, vol. **93**, p. 126406, 2004.
- [71] M. Shishkin and G. Kresse, "Self-consistent G W calculations for semiconductors and insulators," *Physical Review B*, vol. **75**, p. 235102, 2007.
- [72] A. Becke and M. Roussel, "Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model," *Physical Review A*, vol. **39**, p. 3761, 1989.
- [73] J. C. Slater, "A simplification of the Hartree-Fock method," *Physical Review*, vol. **81**, p. 385, 1951.
- [74] A. V. Krukau, G. E. Scuseria, J. P. Perdew, and A. Savin, "Hybrid functionals with local range separation," *The Journal of chemical physics*, vol. **129**, p. 124103, 2008.
- [75] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, "Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential," *Physical Review B*, vol. **83**, p. 195134, 2011.
- [76] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Vienna University of Technology, Austria, 2012.
- [77] 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.
- [78] K. Schwarz and P. Blaha, "Solid state calculations using WIEN2k," *Computational Materials Science*, vol. **28**, pp. 259-273, 2003.
- [79] K. Schwarz, P. Blaha, and S. Trickey, "Electronic structure of solids with WIEN2k," *Molecular Physics*, vol. **108**, pp. 3147-3166, 2010.
- [80] 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.

- [81] P. Dufek, P. Blaha, and K. Schwarz, "Applications of Engel and Vosko's generalized gradient approximation in solids," *Physical Review B*, vol. **50**, p. 7279, 1994.



***« Un expert est un homme qui a fait toutes les erreurs qu'il est possible de faire dans un champ de recherche très pointu »***  
**Niels Bohr (1885 - 1962)**

## Chapitre II

# LES PROPRIETES STRUCTURALES, MAGNETIQUES & ELECTRONIQUES

Ce chapitre traite les différents résultats obtenus, concernant les propriétés structurales, électroniques, optiques, élastiques et magnétiques du bismuth d'alcalino terreux MBi (M=Ba, Sr, Ca).

A cet effet, nous avons utilisé une méthode ab-initio dite des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité.

Cette partie sera donc consacrée à l'interprétation de nos résultats ainsi qu'à leur comparaison avec certains travaux théoriques disponibles dans la littérature.

## II.1 Introduction

La nature nous offre différents types d'atomes et de structures cristallines et amorphes mais il faut l'intelligence humaine pour les assembler artificiellement afin de réaliser de nouvelles structures fonctionnelles

L'étude de propriétés (macroscopiques) fondamentales des matériaux solides se base sur les propriétés microscopiques à savoir le type de la structure, paramètres de maille, nature des atomes, la symétrie du système .... Ce qui implique une diversité des matériaux.

Il existe énormément de matériaux solides aux propriétés très différentes, constituant autant de domaines d'étude qui se juxtaposent et se complètent : les métaux, les isolants, les verres de spin, les supra-conducteurs, les super-solides, les piezo-électriques, les demi-métaux, les ferro-magnétiques...

Les matériaux de choix pour la spintronique et beaucoup d'autres applications citée plus haut sont les demi-métalliques II-V, et les percées récentes en techniques de fabrication et de caractérisation ont mis l'ingénierie quantique à un niveau sans précédent, créant de divers dispositifs technologiques.

Dans ce travail on s'intéresse plutôt aux binaire II-V.

### II.1.1 Présentation de la famille des composés binaire II-V

La famille des matériaux II-V est constituée d'un élément des métaux alcalino-terreux en combinaison avec le bismuth.

Les métaux alcalino-terreux constituent la deuxième colonne du tableau de classification périodique des éléments. Ils ont tous **deux électrons de valence**.

On peut distinguer les alcalino-terreux vrais: calcium, strontium, baryum, radium et deux éléments plus légers béryllium et magnésium, qui présentent des particularités propres.

Ce double nom d'alcalino-terreux trouve son origine dans les propriétés des oxydes, qui furent les premiers connus : infusibles et sans éclat métallique, ce sont des « terres » comme l'alumine, mais leur caractère fortement basique les rapproche aussi des bases alcalines.

Les métaux alcalino-terreux ont un rôle biochimique très variable, certains étant indispensables, d'autres hautement toxiques, ou encore indifférents. Les six métaux alcalinoterreux sont très alcalins malgré une électronégativité légèrement supérieure en moyenne à celle des métaux dits proprement "alcalins".

Ces derniers Ce sont tous des métaux, des solides mous mais moins mous que les alcalins, Ils sont réactifs mais leur réactivité est plus faible que celle des alcalins et Ils sont de bon conducteur d'électricité et de chaleur.

Le bismuth, de symbole Bi, est l'élément chimique de numéro atomique 83. C'est le plus lourd du groupe  $V^B$  de la classification périodique. Il vient après l'azote, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine, mais, contrairement à ceux-ci, son caractère métallique est net. Il a une résistance électrique élevée, et a l'effet de Hall le plus élevé par rapport aux autres métaux (c'est-à-dire, la plus grande augmentation de la résistance électrique une fois placé dans un champ magnétique).

Le métal de bismuth est employé dans la fabrication de soudures de fonte et dans les alliages de fusibles comme dans les projectiles pour oiseaux et les platines pour pêcheur avec une basse toxicité. Certains composés de bismuth sont également fabriqués et employés en pharmaceutique.

Parmi les matériaux II-V du tableau périodique, nous nous intéressons plus particulièrement au composés binaires BaBi, SrBi et CaBi a cause de leurs propriétés ferromagnétiques et optoélectronique.

La particularité de ces matériaux, est que certaines de leurs propriétés sont déterminées à partir des interactions entre les états semi-cœur localisés (électrons d'états  $d$ ) et les électrons  $s$  et  $p$  de valence.

D'autre part, en combinant les éléments II et V, il est possible de former des composés binaires dont les propriétés physico-chimiques sont diverses, et pouvant être, par conséquent, utilisés pour une ingénierie matériaux dans des domaines spécifiques de l'électronique et l'optique. Il est à noter que dans une même colonne, quand la masse atomique augmente (du haut vers le bas), l'élément considéré donne un composé II-V à bande interdite plus petite, et une masse effective d'électrons plus faible. Par exemple, les II-V contenant du calcium et du [strontium](#) sont beaucoup plus intéressants pour l'optique rapide.

La distinction relativement rigoureuse que l'on peut opérer entre métaux, isolants et semi-conducteurs se base sur la structure de bande des solides dont on parlera plus loin, c'est à dire sur la répartition des électrons sur les différents états d'énergie du matériau. Dans les demi-métalliques, à la base de l'optoélectronique moderne, on peut distinguer plusieurs catégories : les composés II-IV, II-V et II-VI

### II.1.2 Détails de calculs

Nous avons constaté qu'il y'a aucune étude expérimentale en revanche une seule dans le cadre théorique sur les binaire MBI ( $M=\text{Ba, Sr, Ca}$ ), du coup cette unique étude Yao (2006) [1] a été utilisée comme référence dans notre travail.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de calcul sur stabilité magnétique et les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, optiques et élastiques des composés MBI ( $M=\text{Ba, Sr, Ca}$ ).

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs de premier principe basés sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code

Wien2k [2]. Les atomes sont représentés par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé GGA développée par Perdew *et al.* [3].

Etant donné que la GGA sous-estime les gaps d'énergie, nous avons utilisé pour le calcul des propriétés électroniques, une autre approximation, celle de Tran et Blaha (mBJ) [4]. Cette dernière approche notée (mBJ) fournit les meilleurs gaps.

Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en deux régions: les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (dites sphères muffin-tin) de rayons  $R_{MT}$  et la région interstitielle située entre les sphères. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés d'une part en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin pour une valeur maximale de  $l_{max}=10$  et d'autre part, en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure (cut-off)  $R_{MT} * K_{max} = 9$  ( $R_{MT}$  est le plus petit rayon des sphères muffin-tin et  $K_{max}$  représente le plus grand vecteur d'onde dans l'extension des ondes planes d'écrivant la région interstitielle).

Les valeurs des rayons Muffin-Tin ( $R_{MT}$ ) optimisées sont : 2.5 a.u, 2.2 a.u, 2.0 a.u et 2.5 a.u pour le Ba, Sr, Ca et Bi respectivement. Le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement de la densité de charge et le potentiel dans la région interstitielle est limité par un cut-off  $G_{max}=24$ , avec un rayon de coupure (cut-off)  $R_{MT} * K_{max} = 9$  ( $R_{MT}$  est le plus petit rayon des sphères muffin-tin et  $K_{max}$  représente le plus grand vecteur d'onde dans l'extension des ondes planes d'écrivant la région interstitielle), et une grille de 3000 k-points pour dans la zone de Brillouin dans le cadre de la méthode de Monkhorst-Pack [5]. Afin de pouvoir comparer les énergies des différentes phases, nous avons adopté l'échantillonnage des zones de Brillouin associées à chacune des phases étudiées de telle sorte à obtenir l'énergie totale du système avec le même ordre de précision à mieux que  $10^{-5}$  Ry près.

Afin de mieux comprendre et interpréter les résultats qui découleront de ces considérations techniques prises en compte, rappelons la configuration électronique de chacun des éléments qui composent les matériaux BaBi, SrBi et CaBi sont:

Ba: [Xe]  $6s^2$

Ca: [Ar]  $4s^2$

Sr: [Kr]  $5s^2$

Bi: [Xe]  $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$

Dans nos calculs, on a traité les états Ba ( $6s^2$ ), Ca ( $4s^2$ ), Sr ( $5s^2$ ) et Bi ( $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$ ) comme étant des états de valence. Les états Ba ( $5s^2 5p^6$ ), Ca ( $3s^2 3p^6$ ) et Sr ( $4s^2 4p^6$ ) ont été choisis comme étant des états semi-cœurs.

L'énergie de coupure qui définit la séparation entre les états de cœur et ceux de valence, est choisie égale à -6 Ry. Les effets relativistes sont pris en compte par l'utilisation de l'approximation relativiste scalaire lors du calcul des états électroniques.

La première étape de notre travail, qui constitue l'étape fondamentale pour la suite des calculs, est l'optimisation structurale c'est-à-dire la détermination des paramètres d'équilibre de nos composés binaires, à savoir le paramètre du réseau ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) et de sa dérivée ( $B'$ ). Pour cela, nous avons effectué un calcul autocohérent (self consistent) de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre théorique.

La procédure commune utilisée pour vérifier la stabilité magnétique en étudiant les phases non magnétiques (NM) et magnétiques (M), ainsi que pour définir la structure cristalline la plus stable, on calcule l'énergie totale pour les différentes structures à savoir les structures zinc blende (ZB), NiAs, Wurtzite (WZ), NaCl et CsCl au voisinage de l'équilibre, de chacun des composés binaires que nous étudions ont été déterminées après avoir étudié différentes possibilités des valeurs du paramètre de réseau.

Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à une équation d'état semi empirique. Dans le présent travail nous avons utilisé l'équation de Murnaghan [6] qui est donnée par l'expression suivante:

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

Où  $E$ ,  $E_0$ ,  $V_0$ ,  $V$ ,  $B$  et  $B'$  sont respectivement L'énergie totale, l'énergie de l'état fondamental, le volume d'équilibre à l'état fondamental, le volume d'équilibre, le module de compression (rigidité) et la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression.

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe  $E_{tot}(a)$

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

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

Et la dérivée du module de compression  $B'$  est déterminée a partir de l'équation:

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

## II.2 Propriétés structurales

La stabilité magnétique des alcalino-terreux a base du bismuth MBi (M=Ba, Sr, Ca) pour les cinq phases structurales est décrite dans cette section. Nous avons vérifié la stabilité magnétique en étudiant les phases non magnétiques (NM) et magnétiques (M) pour différents types de structures cristallines à travers l'ajustement de l'équation d'état de Murnaghan (EOS) de l'énergie totale en fonction du volume [7].

1. La structure NaCl ( $B1$ ) (Figure II.1.a)
2. La structure CsCl ( $B2$ ) (Figure II.1.b)
3. La structure Zinc blende ( $B3$ ) (Figure II.1.c)
4. La structure wurtzite ( $B4$ ) (Figure II.1.d)



## 5. La structure NiAs (B8) (Figure II.1.e)

✓ *La Structure chlorure de sodium (NaCl)*

Ou encore la phase B1, ce type de structure est constitué d'un nombre égal d'ions de sodium et d'ion de chlorure, placé alternativement sur les points d'un réseau cubique simple, de telle façon que chaque ion possède six ions de l'autre espèce comme plus proches voisins. Son groupe d'espace est le  $Fm-3m$  de numéro 225. Le réseau de Bravais de cette structure est cubique à face centrée (CFC) dont la base comporte un atome de Na et un atome de Cl séparés par une demi diagonale du cube. On retrouve quatre fois cette base dans chaque cube élémentaire, les atomes ayant les positions suivantes :

Cl:  $(0, 0, 0)$ ,  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ,  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

Na:  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ,  $(0, 0, \frac{1}{2})$ ,  $(0, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ .

✓ *La Structure chlorure de césium (CsCl)*

La structure chlorure de césium est représentée sur la figure II.1.c, c'est la phase B2. La maille primitive contient une seule molécule, les atomes étant placés aux positions  $(0, 0, 0)$  et  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  du réseau cubique simple. Chaque atome est le centre d'un cube d'atomes de l'espèce opposée, donc le nombre de coordination est huit. Le groupe d'espace de cette structure est  $Pm-3m$  de numéro 221.

✓ *La structure Zinc blende (ZnS)*

Cette structure est obtenue en plaçant les atomes de Zn et de S sur le réseau du diamant de telle sorte que chaque atome possède quatre atomes de l'autre espèce comme plus proches voisins. Elle peut être vue comme deux structures CFC décalées l'une par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube (Figure II.1.d), elle présente la phase B3. Son groupe d'espace est  $F-43m$  de numéro 216. Les positions des atomes sont :

Zn:  $(0, 0, 0)$ ,  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ,  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

S:  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ,  $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ ,  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ ,  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ .

#### ✓ La structure Wurtzite

Dans la structure Wurtzite, la cellule unitaire est hexagonale et contient 4 atomes positionnées de la façon suivante:

Pour les atomes de premier type:  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$  et  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$

Pour les atomes de deuxième type:  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u)$  et  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}+u)$

Cette structure possède trois paramètres: le paramètre de maille  $a$ , le rapport  $c/a$  et le paramètre interne  $u$ , elle présente la phase  $B4$ . Le groupe d'espace de cette structure est le  $P6_3mc$  de numéro 186.

#### ✓ La structure NiAs

Dans la structure NiAs, la cellule unitaire est hexagonale et contient 4 atomes positionnés de la façon suivante:

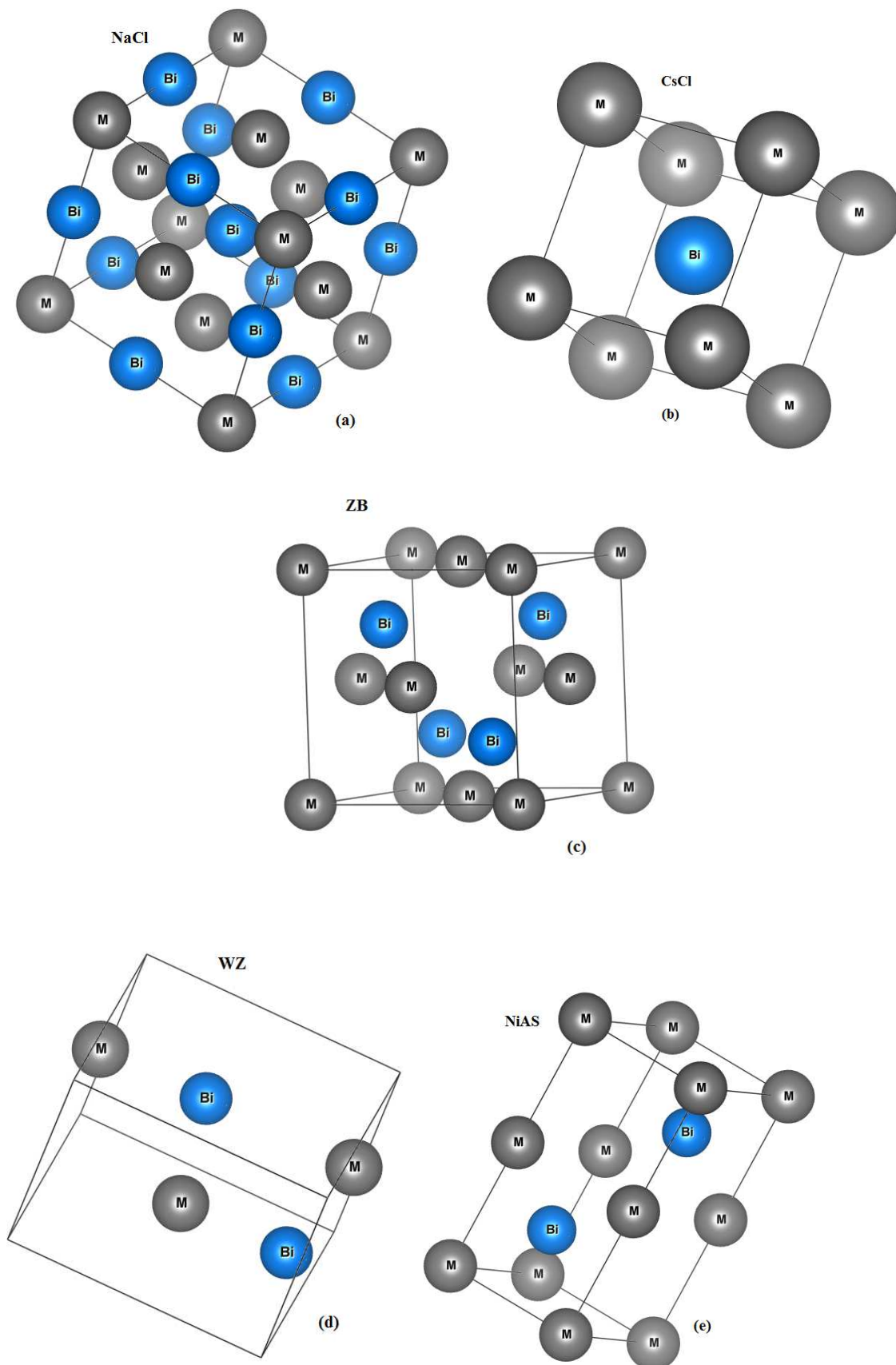
Pour l'atome de premier type:

$(0, 0, 0)$ ,  $(0, 0, \frac{1}{2})$ .

Pour l'atome de deuxième type:

$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4})$ ,  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4})$ .

Le groupe d'espace de cette structure est le  $P6_3/mmc$  de numéro 194 et elle présente la phase  $B8$ .



**Figure II.1:** Représentation des structures utilisées pour les binaires MBi (M=Ba, Sr, Ca)

Les figures II.2.a, II.2.b et II.2.c illustrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue pour les configurations magnétique (spin polarisée SP) et non magnétique (non spin polarisé NSP) des trois composés BaBi, SrBi et CaBi respectivement pour les cinq phases structurales: NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WZ (B4), and NiAs (B8), avec l'approximation GGA-PBE..

Nous remarquons que la structure CsCl possède la plus faible énergie totale parmi les quatre autres structures, elle est donc prise comme étant la structure de l'état fondamental. On peut remarquer aussi que nos trois composés dans les phases ZB (B3) et WZ (B4) sont ferromagnétiques, alors que dans NaCl (B1), CsCl (B2) et NiAs (B8) ils présentent des structures non magnétiques.

Nous reportons dans les tableaux II.1, II.2 et II.3 un récapitulatif des différentes valeurs calculées des propriétés structurales avec et sans spin-polarisé pour les cinq phases zinc blende (ZB), NiAs, Wurtzite (WZ), NaCl et CsCl du paramètre de réseau d'équilibre ( $a$  et  $c/a$ , paramètre interne  $u$ ,  $B_0$  et  $B'$ ). ainsi afin de comparer nos résultats ,d'autres valeurs de travaux théoriques sont présentées dans les tableaux.

Nous notons aussi que pour MBi (M = Ba, Sr et Ca) dans les structures NaCl, NiAs et CsCl les paramètres du réseau pour la phase SP sont égaux à ceux pour la phase NSP. Les composés dans ces structures ne présentent aucun état du ferromagnétisme.

Nous avons constaté que les trois binaires sont ferromagnétique pour les deux structures zinc blende (ZB) et Wurtzite (WZ) dans le cas du calcul spin polarisé.

**Tableau II.1** Valeurs des calculs non spin-polarisé et spin-polarisé en utilisant GGA-PBE des paramètres de réseau d'équilibre ( $a$  (Å),  $c/a$ , et  $u$ ), module de compressibilité  $B$  (GPa), sa dérivée ( $B'$ ), des moments magnétiques,  $\mu_{\text{Total}}$  ( $\mu_{\text{B}}$ /molécule), par atome  $\mu_{\text{Bi}}$  ( $\mu_{\text{B}}$ ) et la différence d'énergie entre les états non spin polarisé et spin polarisé  $\Delta E = E_{\text{NSP}} - E_{\text{SP}}$  (meV) du BaBi comparées à d'autres résultats théoriques.

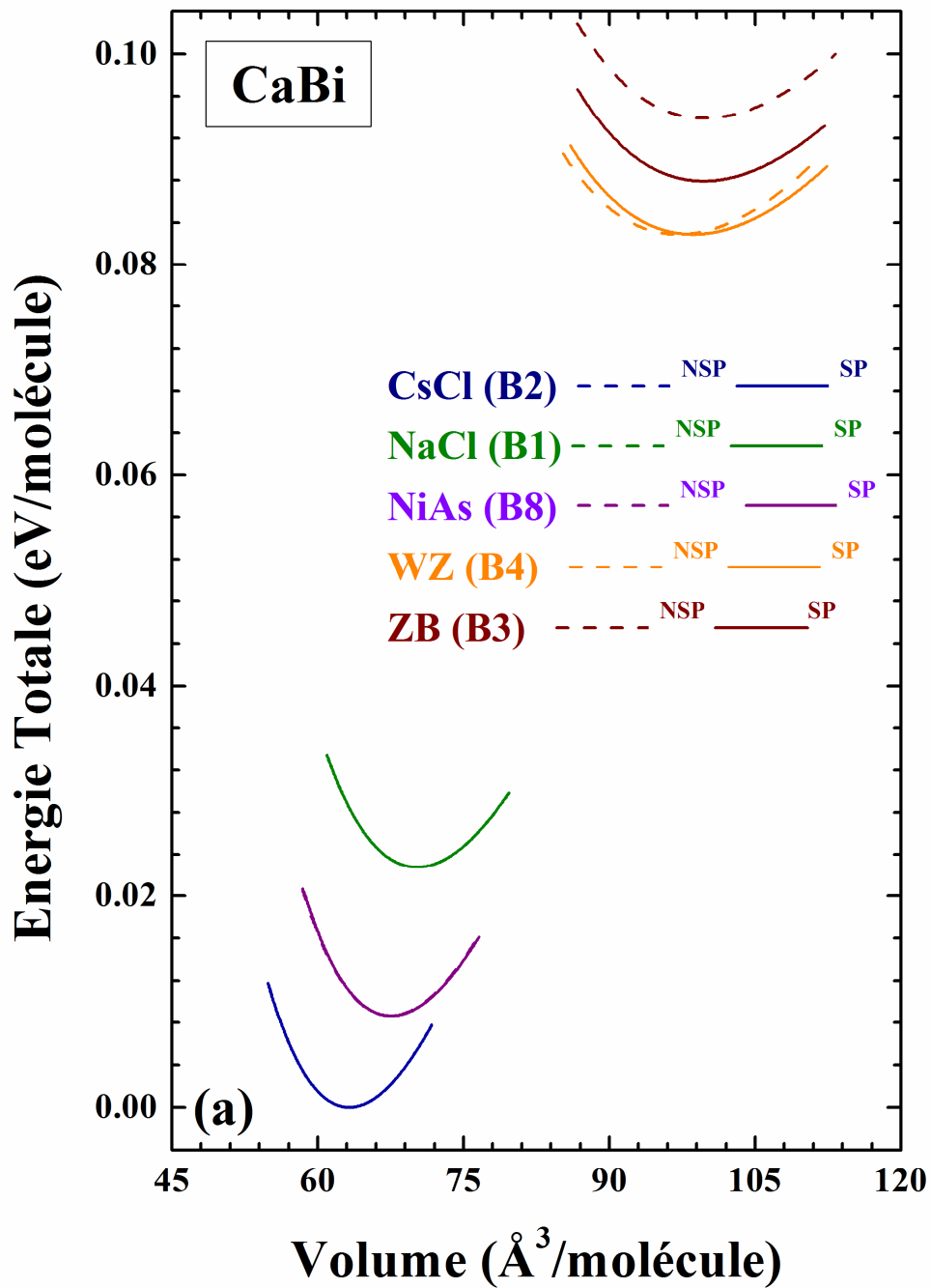
<i>BaBi</i>			$a$ (Å)	$c/a$	$u$	$B$ (GPa)	$B'$	$\mu_{\text{TOT}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ )	$\mu_{\text{Bi}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ )	$\Delta E$ (meV)
<b>Présent</b>	<b>ZB</b>		8.03			13	4.05	1	0.32	41
		<b>SP</b>	7.98			14	4.04			
	<b>NaCl</b>		7.20			23	4.03	0.01	0.00	0
		<b>NSP</b>	7.19			23	4.20			
	<b>CsCl</b>		4.33			27	4.16	0.03	0.01	0
		<b>NSP</b>	4.32			27	4.11			
	<b>NiAs</b>		4.64	2.123		24	4.28	0.01	0.00	0
		<b>NSP</b>	4.64	2.123		24	4.23			
	<b>WZ</b>		5.74	1.576	0.389	13	4.03	2	0.32	109
		<b>NSP</b>	5.71	1.579	0.384	14	4.04			
<b>Autre Calc.</b>	<b>ZB</b>	[1]	8.08					1	0.47	42

**Tableau II.2** Valeurs des calculs non spin-polarisé et spin-polarisé en utilisant GGA-PBE des paramètres de réseau d'équilibre ( $a$  (Å),  $c/a$ , et  $u$ ), module de compressibilité  $B$  (GPa), sa dérivée ( $B'$ ), des moments magnétiques,  $\mu_{\text{Total}}$  ( $\mu_{\text{B}}$ /molécule), par atome  $\mu_{\text{Bi}}$  ( $\mu_{\text{B}}$ ) et la différence d'énergie entre les états non spin polarisé et spin polarisé  $\Delta E = E_{\text{NSP}} - E_{\text{SP}}$  (meV) du SrBi comparées à d'autres résultats théoriques.

<i>SrBi</i>				$a$ (Å)	$c/a$	$u$	$B$ (GPa)	$B'$	$\mu_{\text{TOT}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ )	$\mu_{\text{Bi}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ )	$\Delta E$ (meV)
Présent	ZB		SP	7.72			15	4.11	1	0.33	105
			NSP	7.71			14	3.75			
	NaCl		SP	6.87			25	4.09	0.02	0.00	0
			NSP	6.87			25	4.07			
	CsCl		SP	4.16			32	4.08	0.00	0.00	0
			NSP	4.16			32	4.04			
	NiAs		SP	4.40	2.145		28	4.28	0.00	0.00	0
			NSP	4.40	2.145		28	4.27			
	WZ		SP	5.52	1.575	0.391	15	4.00	2	0.33	58
			NSP	5.56	1.529	0.404	16	3.94			
Autre Calc.	ZB	[1]		7.76					1	0.58	105

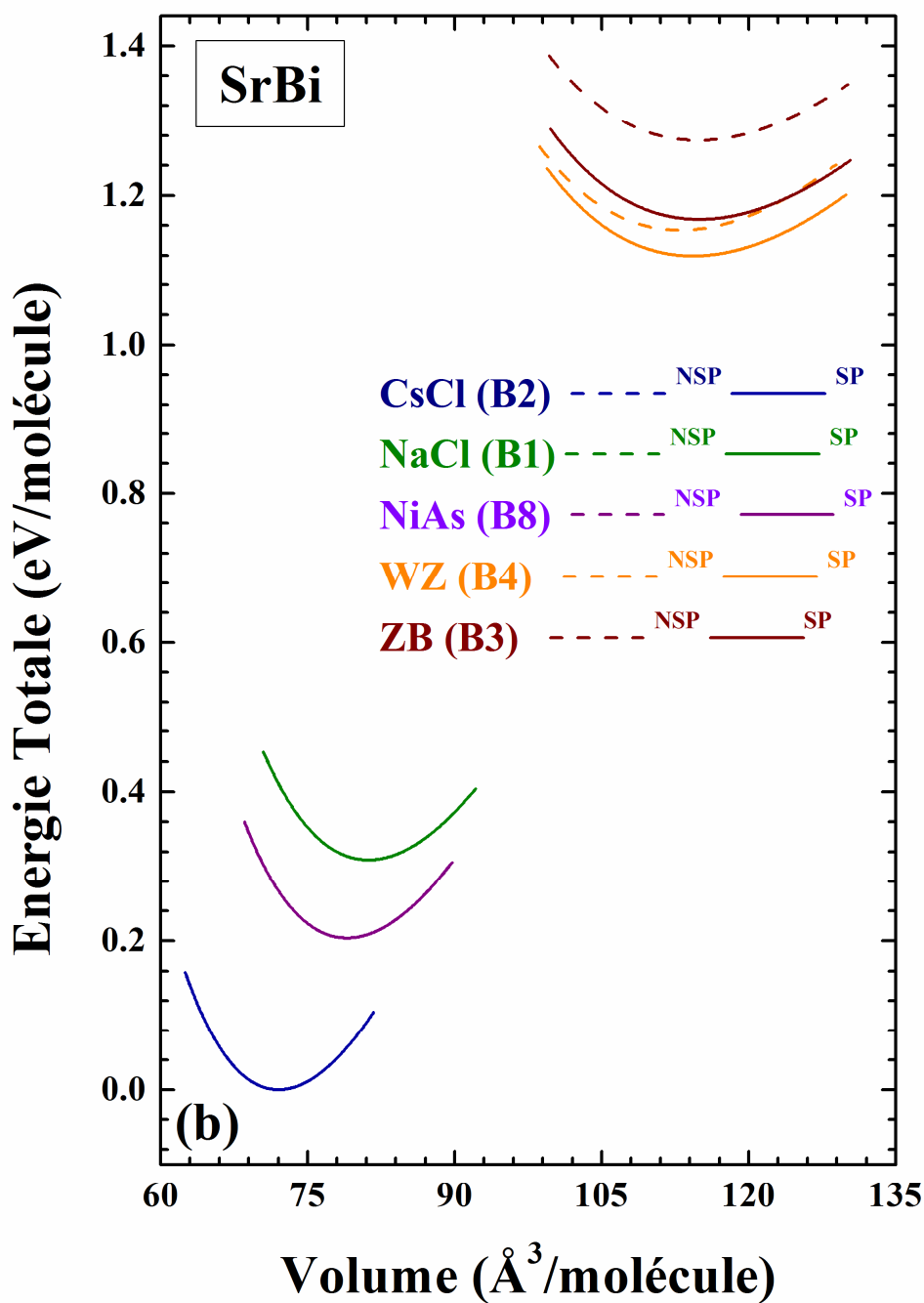
**Tableau II.3** Valeurs des calculs non spin-polarisé et spin-polarisé en utilisant GGA-PBE des paramètres de réseau d'équilibre ( $a$  (Å),  $c/a$ , et  $u$ ), module de compressibilité  $B$  (GPa), sa dérivée ( $B'$ ), des moments magnétiques,  $\mu_{\text{Total}}$  ( $\mu_{\text{B}}$ /molécule), par atome  $\mu_{\text{Bi}}$  ( $\mu_{\text{B}}$ ) et la différence d'énergie entre les états non spin polarisé et spin polarisé  $\Delta E = E_{\text{NSP}} - E_{\text{SP}}$  (meV) du CaBi comparées à d'autres résultats théoriques.

<i>CaBi</i>				$a$ (Å)	$c/a$	$u$	$B$ (GPa)	$B'$	$\mu_{\text{TOT}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ )	$\mu_{\text{Bi}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ )	$\Delta E$ (meV)
Présent	ZB		SP	7.36			18	4.00	1	0.33	82
			NSP	7.37			18	3.96			
	NaCl		SP	6.55			30	3.97	0.01	0.00	0
			NSP	6.55			30	4.02			
	CsCl		SP	3.98			37	4.10	0.00	0.00	0
			NSP	3.99			37	4.09			
	NiAs		SP	4.15	2.178		33	4.22	0.00	0.00	0
			NSP	4.14	2.188		33	4.22			
	WZ		SP	5.28	1.555	0.395	18	3.99	2	0.33	0.17
			NSP	5.31	1.517	0.416	19	3.96			
autre calc.	ZB	[1]		7.35					1	0.61	82

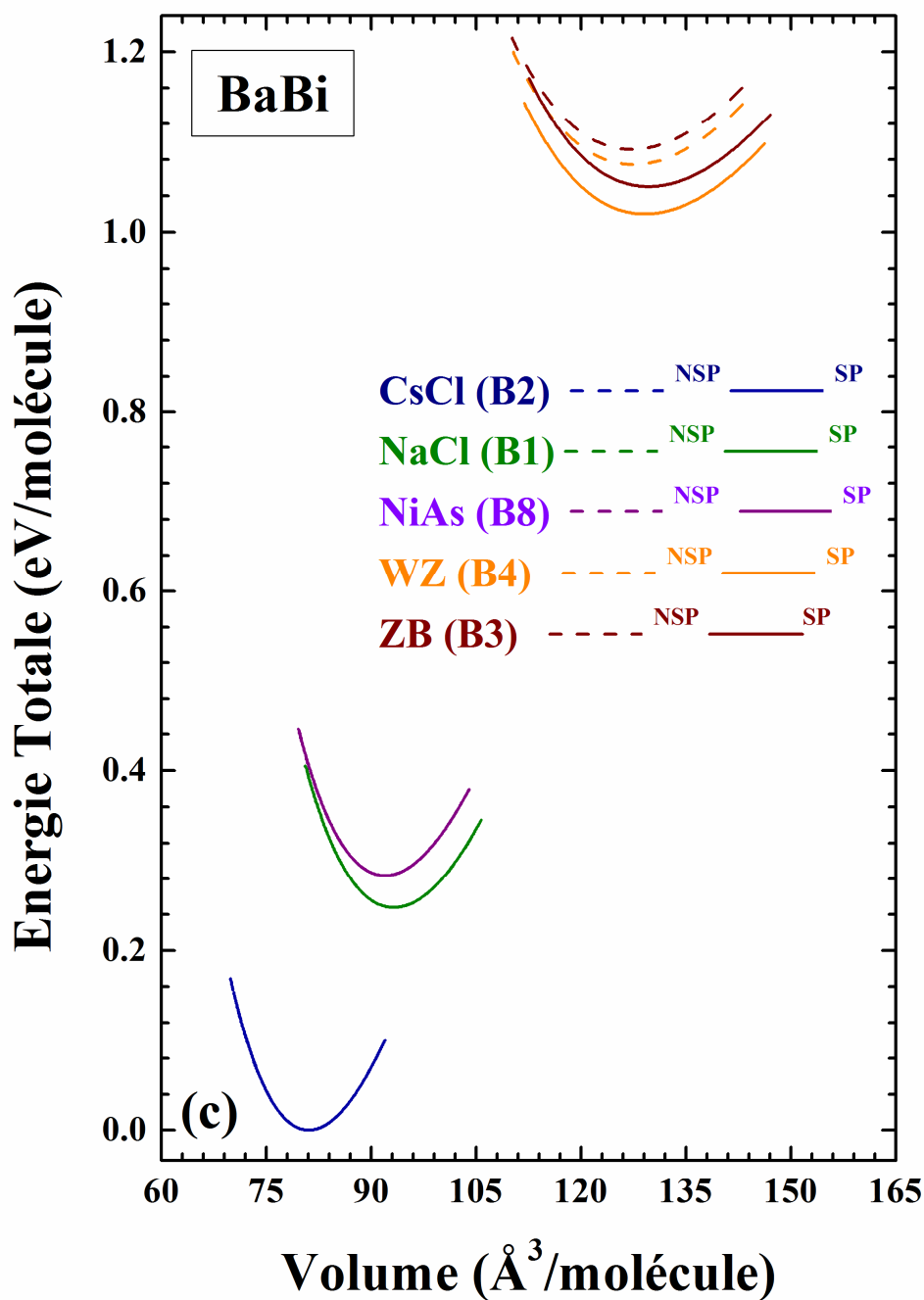


**Figure II.2.a:** Calcul non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume du CaBi dans différentes structures, CsCl, NaCl, zinc-blende (ZB), Wurtzite et NiAs





**Figure II.2.b:** Calcul non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume du SrBi dans différentes structures, CsCl, NaCl, zinc-blende (ZB), Wurtzite et NiAs.



**Figure II.2.c:** Calcul non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume du BaBi dans différentes structures, CsCl, NaCl, zinc-blende (ZB), Wurtzite et NiAs.

En peut dire que ces trois matériaux peuvent présenter des propriétés ferromagnétiques, malgré l'absence des éléments magnétiques pour les deux structures zinc blende (ZB) et Wurtzite (WZ).

Du fait de l'intérêt technologique des structures ZB et WZ, on va étudier les propriétés élastiques, électroniques, optiques et magnétiques des composés MBi dans ces deux structures et examiner l'influence du paramètre réseau  $a$  sur les propriétés magnétiques.

On rencontre le comportement habituel de la surestimation du paramètre du réseau et de la sous-estimation du paramètre de compressibilité. Nos résultats ont donc une cohérence interne. D'autre part, nos paramètres de réseaux prédites calculés sont raisonnablement proches des valeurs prédites par d'autres calculs. Les différents composés ont également un module de compressibilité en fonction du numéro atomique  $Z$  du cation, montrant que le composé devient moins compressible quand l'ionicté augmente.

En examinant les tableaux II.1, II.2 et II.3, il est clair que la différence d'énergie totale entre les états non spin polarisé et spin polarisé  $\Delta E = E_{\text{NSP}} - E_{\text{SP}}$ , pour nos trois composés  $\Delta E$  est positive pour les structures ZB et WZ, donc ces composés sont stables dans la phase ferromagnétique, alors que  $\Delta E = 0$  pour les structures NaCl, NiAs et CsCl. Nous avons obtenue des résultats très comparables avec d'autres résultats issus de la bibliographie.

### **II.3 Le moment magnétique**

Pour comprendre l'intérêt de la technologie de l'électronique de spin, il faut remonter aux propriétés magnétiques des matériaux. La spintronique prend en compte conjointement la charge et le spin dans le déplacement des électrons de conduction [8, 9]. La structure électronique des éléments non magnétiques est généralement la même pour les électrons de spin haut et bas. 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 spin haut est plus basse en énergie que celle des spins bas.

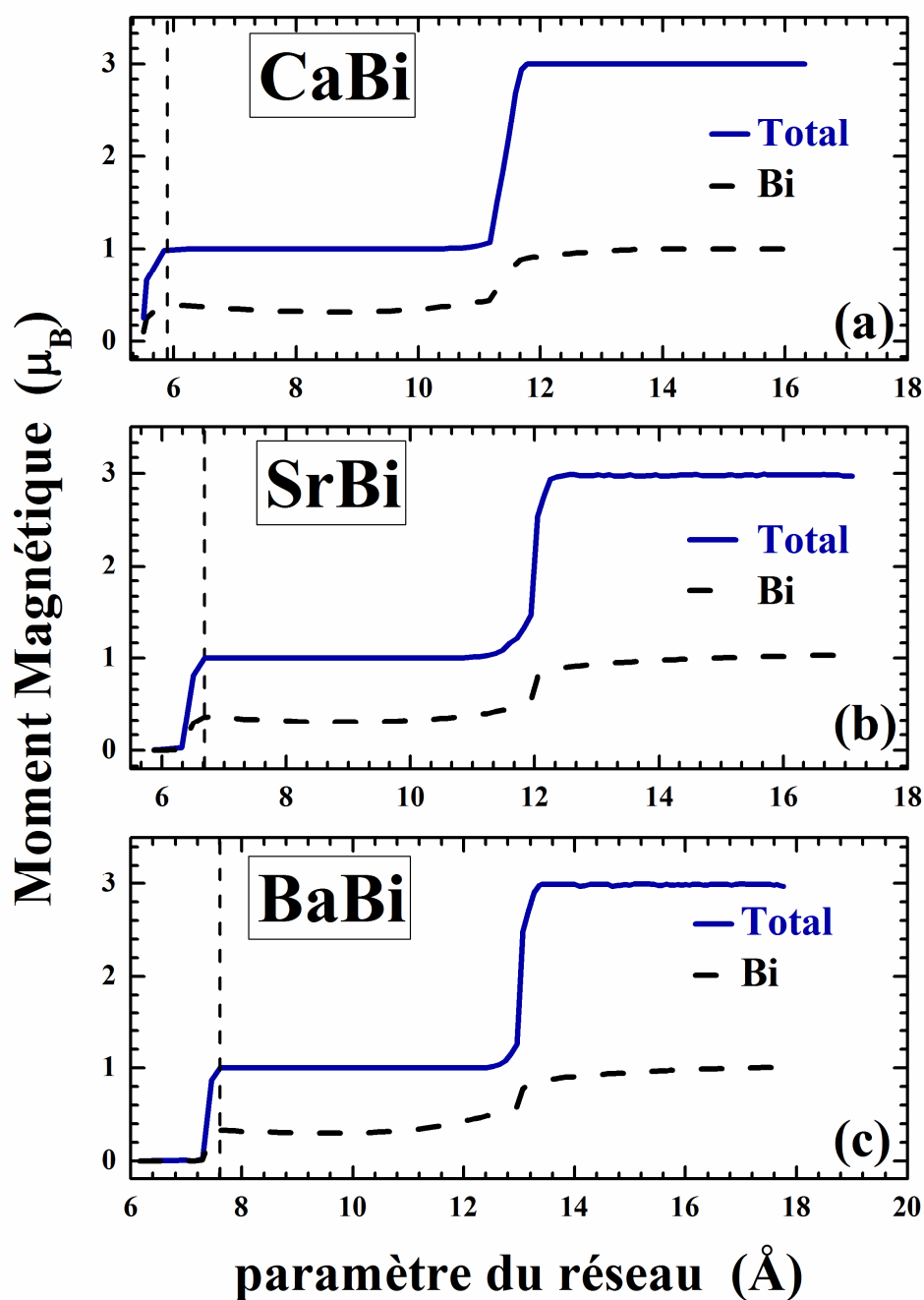
Nous avons calculé le moment magnétique total en utilisant l'approximation GGA pour les cinq structures NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WZ (B4), et NiAs (B8). Le moment magnétique total de la cellule primitive est décomposé en contribution des sphères atomiques et de la région interstitielle, Les moments magnétiques totaux et partiels de nos matériaux sont représentés ci-dessus dans les tableau II.1, II.2 et II.3 On remarque que le moment magnétique total de chaque matériau considéré prend son origine du moment magnétique de l'anion qui est le Bismuth (Bi) avec une faible contribution des moments magnétiques des cations : Calcium (Ca), Strontium (Sr) et Baryum (Ba), et de la région Interstitielle.

La contribution de l'atome M (M = Ba, Sr et Ca) au moment total n'est que la résultante de l'hybridation entre les états  $p$  du Bi et ceux des états  $3d$  de l'atome M. Il n'y a pas de spins  $d$  localisés dans les deux structures WZ et ZB pour BaBi, SrBi et CaBi et les moments magnétiques proviennent principalement des électrons Bi  $p$ . La plupart des bandes de spin sont remplies tandis que les bandes  $p$  minoritaires sont à moitié remplies.

On remarque que la valeur du moment magnétique total de cette série des matériaux est entière d'environ 2 et 1  $\mu_B$  pour WZ et ZB MBi respectivement, ainsi nous pouvons dire que ces composés sont des ferromagnétiques demi-metallique.

Nous avons étudié la robustesse de la demi-métallicité par rapport à la variation des constantes du réseau dans ces composés. La figure II.3 montre que les moments magnétiques totaux et partiels (Bi) des trois composés binaires dans la structure ZB conservent leurs valeurs entières avec la compression et l'expansion du paramètre de maille autour des valeurs d'équilibre jusqu'à ce que la compression atteigne une valeur critique, le moment baisse rapidement. La demi-métallicité de MBi (M = Ca, Sr et Ba) dans la structure ZB persiste jusqu'à la contraction de la constante de réseau d'environ 20%, 13% et 6%, cette limite de

contraction correspond à une constante de réseau de 5.90 Å, 6.69 Å et 7.59 Å pour CaBi, SrBi et BaBi, respectivement. Nous avons montré que lorsque la constante de réseau est comprise entre (11.12 Å, 11.58 Å, 12.79 Å) et (16.32321 Å, 17.111379 Å, 17.75866 Å) pour CaBi, SrBi et BaBi respectivement, les moments magnétiques totaux et partiels (Bi) prennent des valeurs qui sont égaux à  $3 \mu_B$  et  $1 \mu_B$ , respectivement.



**Figure II.3:** Variation du moment magnétique total et local (atome Bi) des composés MBi en fonction du paramètre du réseau dans la structure ZB. La ligne pointillée verticale indique la constante du réseau d'équilibre.

## II.4 Propriétés électroniques

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la structure de bande électronique et La densité d'états partielle et totale (PDOS et TDOS) qui vont nous permettre d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau.

### II.4.a Structure de bande

En physique du solide, dans l'hypothèse d'un cristal parfait et infini, on peut décrire les niveaux d'énergie par des états de Bloch rassemblés en bandes [10]: c'est la théorie des bandes.

Dans un solide, les orbitales de chaque atome individuel sont au départ toutes dégénérées mais le fait de coupler les atomes entre eux entraîne l'hybridation de ces orbitales et simultanément la levée de la dégénérescence. Etant donné le très grand nombre d'atomes en présence, on obtient une structure énergétique où les états quantiques du système couplés sont répartis sur une large gamme énergétique tout en restant très proches les uns des autres. C'est ce continuum d'états de Bloch que l'on nomme une bande. On obtient autant de bandes que l'atome de départ a d'orbitales atomiques. La structure de bande représente les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque et pour simplifier les calculs, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Elles se décomposent en bandes de conduction la plus haute, la bande de valence la plus basse, et la bande interdite qui les sépare qui détermine principalement les propriétés de transport du matériau.

### II.4.a.1 Première zone de Brillouin

L'énoncé le plus important de la condition de diffraction pour la physique de l'état solide fut donné par Brillouin, c'est la seule construction utilisée dans la théorie des bandes d'énergie pour les électrons d'un cristal et dans l'expression des excitations élémentaires des cristaux.

Une zone de Brillouin est par définition la maille de Wigner Seitz du réseau réciproque. Le plus petit volume entièrement compris entre les plans médiateurs des vecteurs du réseau réciproque tracés à partir de l'origine est appelée première zone de Brillouin.

L'étude des propriétés des composés MBI se fera dans la première zone de Brillouin pour une structure zinc-blende et wurtzite.

La première zone de Brillouin réduite du réseau réciproque est caractérisée par des points et des lignes d'importance particulière, on les appelle les points et les lignes de haute symétrie et qui peuvent être décrits à partir de la théorie des groupes.

Le cristal étant périodique, les paramètres de bande (comme la densité électronique) ont la périodicité du réseau réciproque. La zone de Brillouin du réseau cubique à faces centrées a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube. Elle présente un centre de symétrie à l'origine (noté  $\Gamma$ ) et des axes de symétrie :

- \* Les axes  $\langle 100 \rangle$  à symétrie d'ordre 4 ( $\Delta$ ).
- \* Les axes  $\langle 111 \rangle$  à symétrie d'ordre 6 ( $\Lambda$ ).
- \* Les axes  $\langle 011 \rangle$  à symétrie d'ordre 2 ( $\Sigma$ ).

Les points de rencontre de chacun de ces axes avec les frontières de la zone de Brillouin jouent un rôle essentiel dans la théorie des bandes. On les note généralement de la manière suivante :



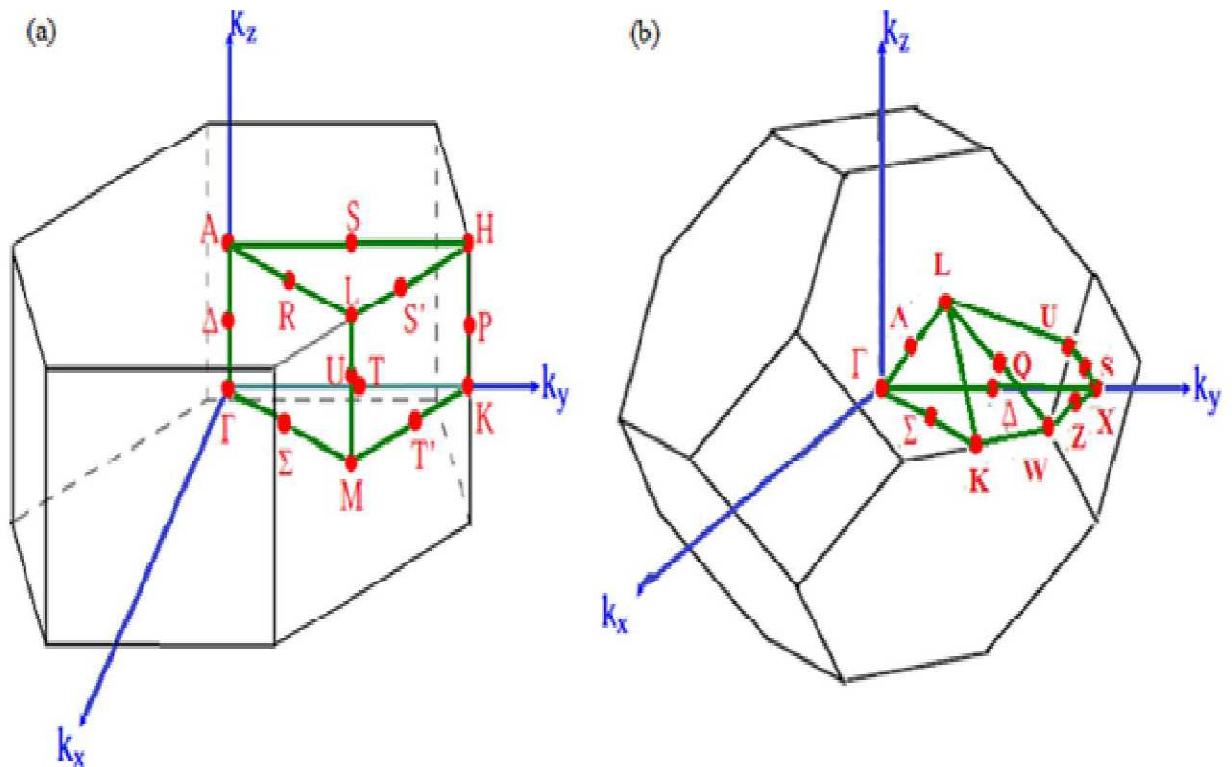
- \* Point X de coordonnées  $(2\pi/a, 0, 0)$  sur les axes  $\langle 100 \rangle$ .
- \* Point L de coordonnées  $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$  sur les axes  $\langle 111 \rangle$ .
- \* Point X de coordonnées  $(0, 3\pi/2a, 3\pi/2a)$  sur les axes  $\langle 011 \rangle$ .

Pour une zone de Brillouin hexagonale (de type wurtzite). On définit les points de haute symétrie :

- \* Point  $\Gamma$  de coordonnées  $(0, 0, 0)$  centre de zone de Brillouin.
- \* Point M de coordonnées  $2\pi (1/3a, 1/\sqrt{3}a, 0)$  centre de la face rectangulaire orthogonale à l'axe  $(010)$ .
- \* Point A de coordonnées  $2\pi (0, 0, 1/2c)$  milieu de la face hexagonale.
- \* Point K de coordonnées  $2\pi (0, 1/\sqrt{3}a, 0)$  milieu du côté de la face rectangulaire.
- \* Point L de coordonnées  $2\pi (1/3a, 1/\sqrt{3}a, 1/2c)$  milieu du côté commun à la face rectangulaire et hexagonale.

Etant donné que les deux phases sont similaires, plusieurs points de hautes symétries de leurs zones de Brillouin sont équivalents par les représentations irréductibles de leurs vecteurs d'onde. Par exemple la structure de bandes au point  $\Gamma$  de la WZ pourra être analysée à partir des états électroniques repliés des points  $\Gamma$  et L de la BZ. Notons également qu'il y a une correspondance entre les directions de haute symétrie, en particulier l'axe  $\Lambda$  ( $\Gamma \rightarrow L$ ) de la ZB correspond à l'axe  $\Delta$  ( $\Gamma \rightarrow A$ ) de la WZ.

Ces similitudes sont bien illustrées sur la figure II.4 donnant les zones de Brillouin des structures.



**Figure II.4:** Les zones de Brillouin des deux structures: a) wurtzite et b) zinc blende.

**Tableau II.4** Valeurs du gap demi-métallique HM (eV) (ou spin flip gap) et du gap  $E_g$  (eV) du BaBi en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE pour les deux structures ZB et WZ.

<i>BaBi</i>			Méthodes	HM gap (eV)	$E_g$ (eV)	Band gap
Présent	ZB		GGA-PBE	0.17	1.66	indirect (X- $\Gamma$ )
			mBJ-GGA-PBE	0.42	2.61	indirect (X- $\Gamma$ )
	WZ		GGA-PBE	0.20	1.75	indirect (M- $\Gamma$ )
			mBJ-GGA-PBE	0.43	2.65	indirect (M- $\Gamma$ )
autre calc.	ZB	[1]	GGA-PBE	0.20		

**Tableau II.5** Valeurs du gap demi-métallique HM (eV) (ou spin flip gap) et du gap  $E_g$  (eV) du SrBi en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE pour les deux structures ZB et WZ.

<i>SrBi</i>			Méthodes	HM gap (eV)	$E_g$ (eV)	Band gap
présent	ZB		GGA-PBE	0.40	1.74	indirect ( $\Sigma$ - $\Gamma$ )
			mBJ-GGA-PBE	0.64	2.62	indirect ( $\Sigma$ - $\Gamma$ )
	WZ		GGA-PBE	0.25	1.71	indirect (H- $\Gamma$ )
			mBJ-GGA-PBE	0.51	2.62	indirect (H- $\Gamma$ )
autre calc.	ZB	[1]	GGA-PBE	0.41		

**Tableau II.5** Valeurs du gap demi-métallique HM (eV) (ou spin flip gap) et du gap  $E_g$  (eV) du CaBi en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE pour les deux structures ZB et WZ.

<i>CaBi</i>			Méthodes	HM gap (eV)	$E_g$ (eV)	Band gap
présent	ZB		GGA-PBE	0.31	1.98	indirect ( $\Sigma$ - $\Gamma$ )
			mBJ-GGA-PBE	0.57	2.87	indirect ( $\Sigma$ - $\Gamma$ )
	WZ		GGA-PBE	0.10	1.86	direct ( $\Gamma$ - $\Gamma$ )
			mBJ-GGA-PBE	0.39	2.81	direct ( $\Gamma$ - $\Gamma$ )
autre calc.	ZB	[1]	GGA-PBE	0.33	1.93	

Les structures de bandes calculées le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE, pour les trois composés BaBi, CaBi et SrBi sont illustrées dans les Figures (II.5, II.6 et II.7) pour les deux structures zinc blende (ZB) et wurtzite (WZ) avec les constantes de réseau d'équilibre pour les spin-haut et spin-bas.

Ces figures montrent que la topologie des structures de bandes se compare très bien avec les autres calculs des ferromagnétiques à bande  $P$  [11-13]. Les deux structures de bandes (zinc blend et wurtzite) présentent trois groupes de bandes caractéristiques de nos composés  $II^A-V^B$ . Pour la structure zinc blende, la bande la plus basse (il y a deux bandes dans la structure wurtzite) dérive des états  $s$  du Bi. Ensuite, elle est suivie par trois (six pour la structure wurtzite) bandes de valence principalement dérivées par les états  $p$  du Bi, par contre y a une faible contribution des états  $d$  du (Ca, Sr et Ba). Au-dessus de la bande interdite (gap), nous observons le groupe le plus bas de bandes de conduction.

Parce que les états  $p$  du Bi sont fortement localisés autour de l'atome Bi et que l'hybridation entre les états  $p$ -Bi et  $d$ -Ca est faible autours du niveau de Fermi, ces bandes sont relativement planes et classées pour le spin-haut et elles sont déposées à moitié pour le spin-bas.

Le caractère demi-métallique est observé dans CaBi, SrBi et BaBi, pour les deux structures ZB et WZ. Les structures de bande pour tous les composés présentent un gap séparant les états anion et cation pour la polarisation spin-haut, tandis que pour la polarisation spin-bas, les bandes de valence et de conduction se recouvrent considérablement et il n'y a aucune bande interdite (gap) au niveau de Fermi. Ce résultat confirme la métallicité de ces trois matériaux dans cet état.

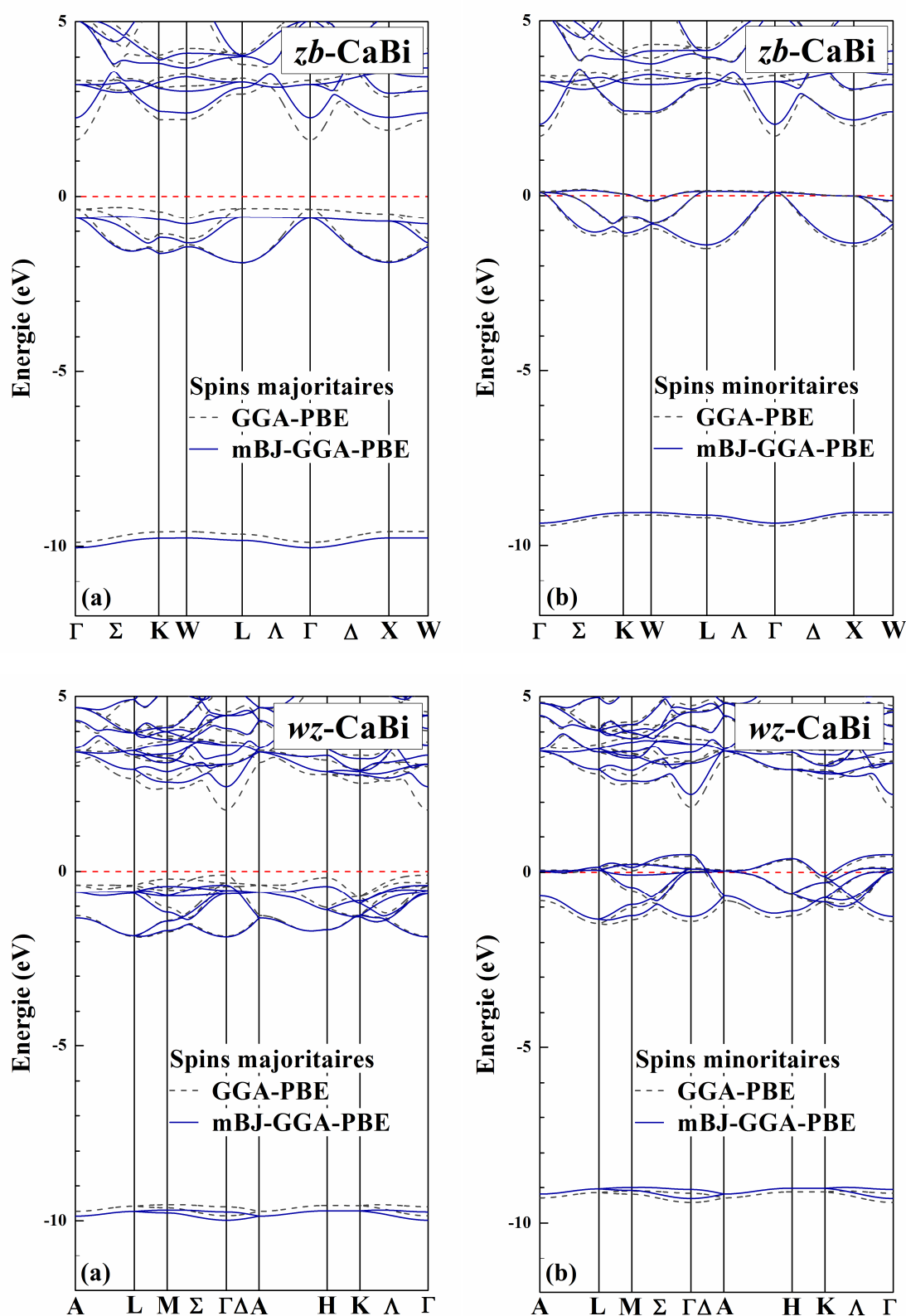
Par contre, il y a une grande divergence avec celle obtenu par l'approximation mBJ. Cette dernière est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson, son application a

trouvé rapidement une grande efficacité à donner des résultats pour les gaps énergétiques très proches de l'expérience. Il faut noter que la modification apportée par mBJ apparait surtout dans les bandes de conduction, les bandes de valences pour tous les types de calcul étant relativement les mêmes.

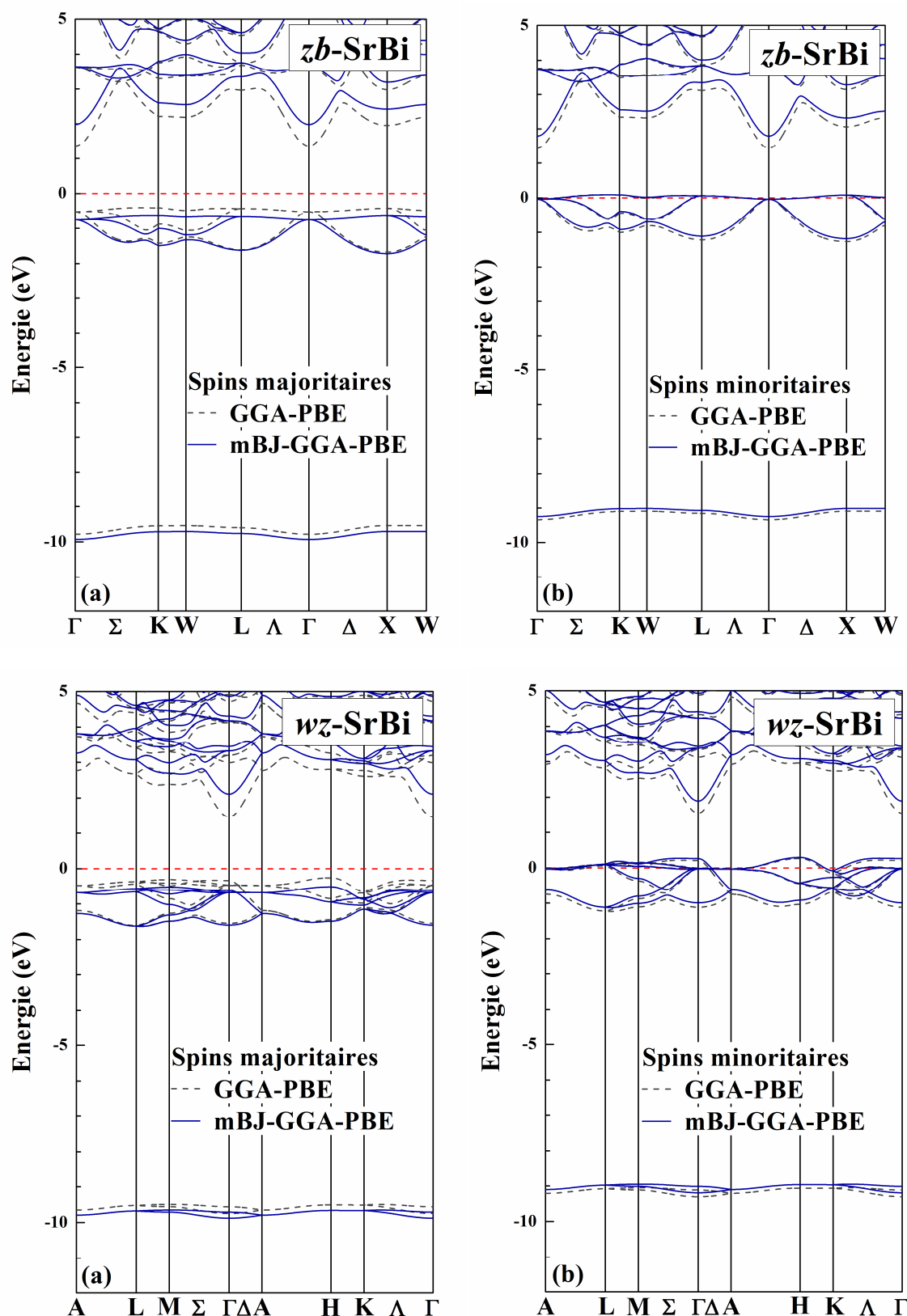
Les intervalles de bande, qui sont définis par les énergies minimales entre l'énergie la plus basse des bandes de conduction du spin-haut par rapport au niveau de Fermi et les valeurs absolues de l'énergie la plus élevée des bandes de valence de spin majoritaire, sont listés dans les tableaux II.4, II.5 et II.6 avec les valeurs du gap demi-métallique (ou spin flip gap).

Nous pouvons déduire de grands écarts d'énergie pour les deux spin (haut et bas) créés par la division du champ cristallin, la division de spin fait l'écart d'énergie pour le spin-haut, et le spin-bas est localisé à différentes positions.

Les composés CaBi, SrBi et BaBi sont des ferromagnétiques demi-métalliques avec des écarts d'énergie minimaux (HM gap ou spin flip gap) de valeurs qui sont égal à 0.36 eV, 0.41 eV et 0.17 eV dans la structure ZB et 0.10 eV, 0.25 eV et 0.20 eV dans la phase WZ, respectivement. Ces valeurs augmentent considérablement lors de l'utilisation de l'approximation mBJ-GGA-PBE dans les calculs de structure de bande. Ces écarts non nuls du *gap demi-métallique*, présentent nos composés M<sub>Bi</sub> (M = Ca, Sr et Ba) pour les deux structures WZ et ZB comme étant de vrais ferromagnétiques demi-métalliques.

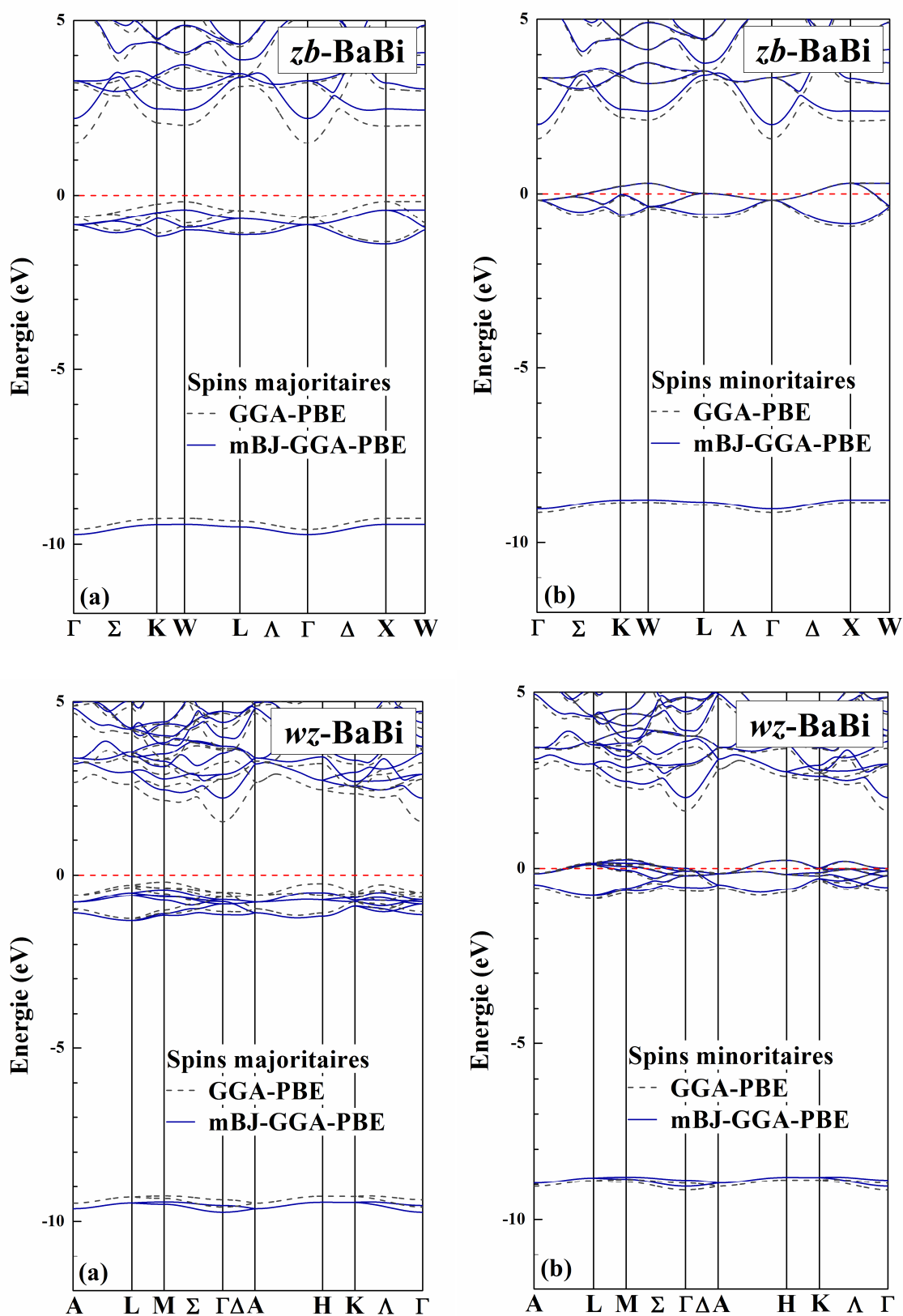


**Figure II.5:** Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du CaBi dans les deux structures ZB et WZ (a) spin majoritaires, et (b) spin minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi, en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE



**Figure II.6:** Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du SrBi dans les deux structures ZB et WZ (a) spin majoritaires, et (b) spin mineurs. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi, en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE





**Figure II.7:** Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du BaBi dans les deux structures ZB et WZ (a) spin majoritaires, et (b) spin minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi, en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE

### II.4.b Densité d'états

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes qui nous renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle nous permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. A partir des courbes de densités d'états partielles (PDOS) on peut déterminer le caractère prédominant pour chaque région.

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est aussi intéressant de déterminer les densités d'états totales TDOS et partielles 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).

Afin de vérifier l'exactitude des résultats de notre structure de bande, nous avons appliqué la méthode du tétraèdre [14] pour calculer la densité d'états DOS. Les densités d'états totales TDOS et partielles PDOS pour BaBi, SrBi et CaBi dans les deux structures ZB et WZ respectivement correspondant aux structures de bande montrées précédemment sont présentés sur les Figures II.8 et II.9.

Nous avons appliqué à la fois les deux approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE. Les valeurs positives et négatives de la densité d'état sont projetées dans les deux polarisations de spin (haut et bas).

On note qu'il n'y a aucun gap de bande pour les trois matériaux dans la polarisation spin-bas, ce qui atteste le caractère métallique puisque la densité d'états (DOS) a une valeur non nulle au niveau de Fermi, ce qui reproduit le caractère ferromagnétisme demi métallique dans nos composés MBi (M = Ca, Sr et Ba) pour zb et wz.

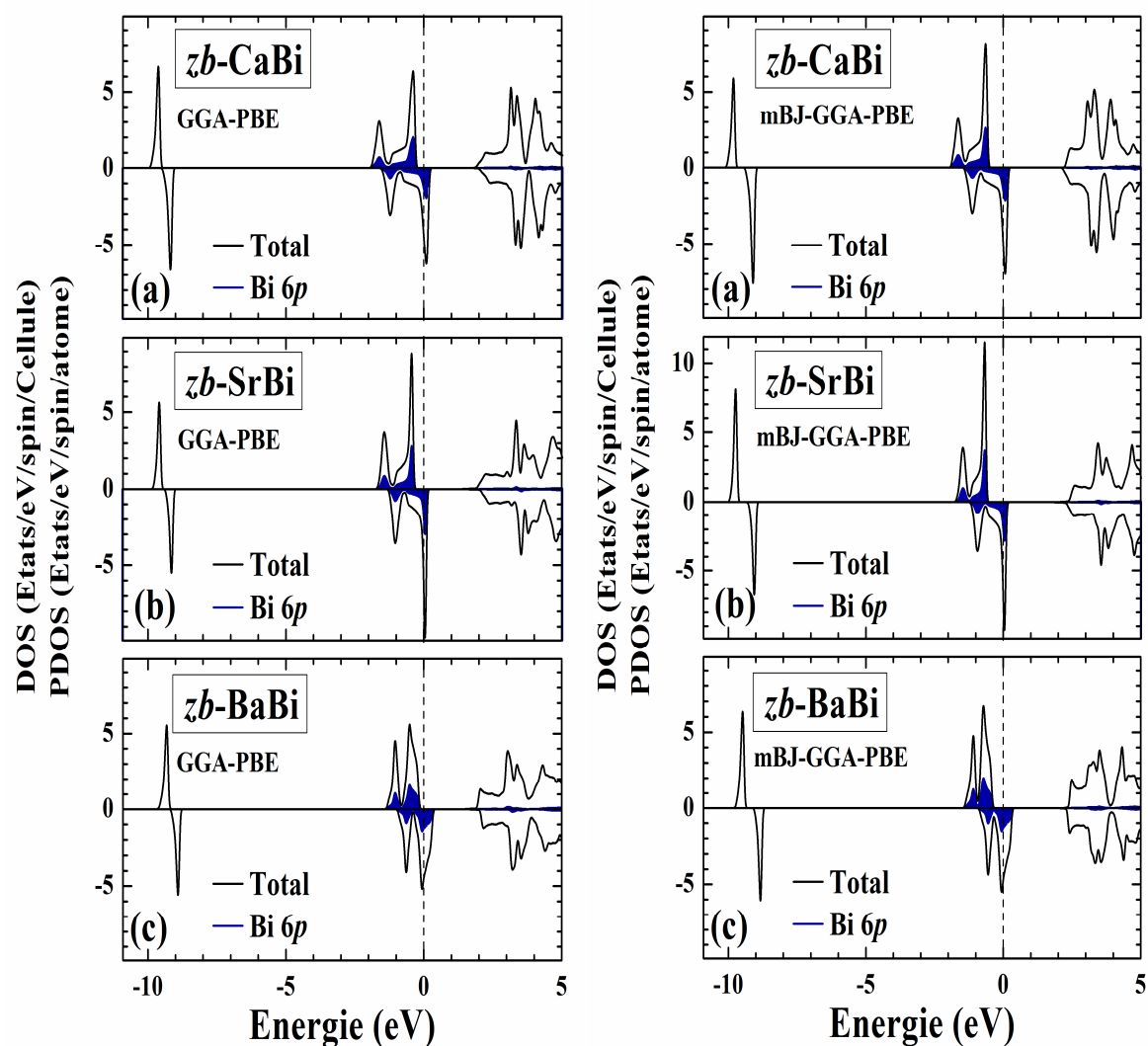
Ceci est différent pour les demi-métaux des *pnictides* et des *chalcogénures de métaux de transition* où la bande de spin majoritaire est métallique, alors qu'il existe un gap dans la

bande de spin minoritaire [15]. Nous montrons dans les Figures II.8 et II.9 la contribution des états  $p$  du Bi dans la densité d'état. Ceci ne fait que soutenir l'idée que la raison de ces bandes planes est une hybridation des états  $t_{2g}$  du (Ca, Sr et Ba) avec  $p$ -Bi, et que la bande plane est essentielle pour les ferromagnétiques demi-métalliques.

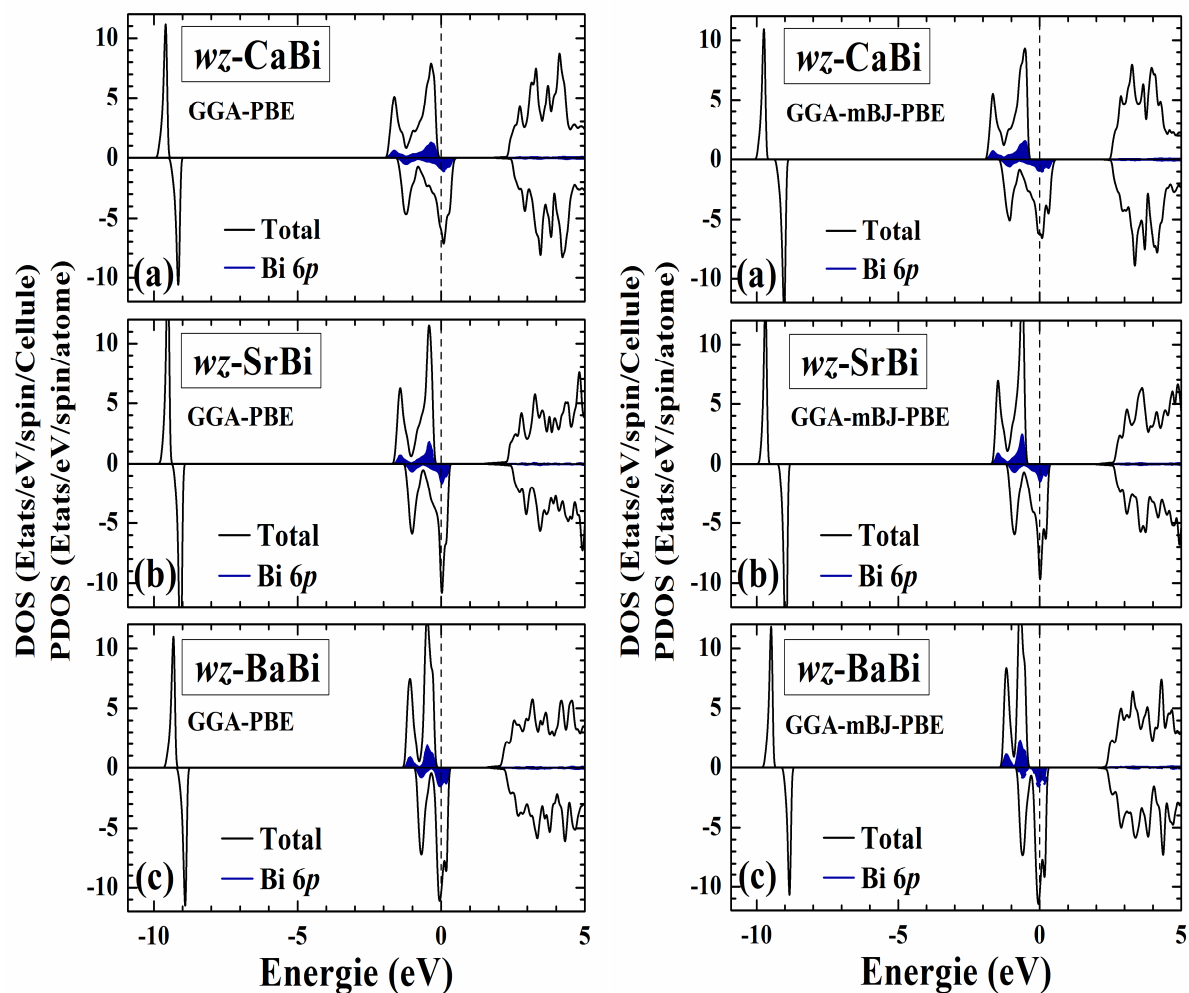
Cependant, l'apparition du magnétisme de type  $p$  dans ces matériaux est nettement distingué dans les demi-métaux des *pnictides* et des *chalcogénures* de métaux de transition [16-18] où les états  $p$  de l'atome anion sont complètement remplis et le moment magnétique est formé principalement par les électrons  $3d$  du métal de transition. Dans ce cas, la demi-métallicité provient de l'hybridation  $p-d$ .

Nos composés ne contiennent pas de métaux de transition, donc le mécanisme du ferromagnétisme est différent du concept du double échange, d'échange  $p-d$  ou bien du dédoublement d'échange  $d-d$ , qui sont importants pour les composés magnétiques  $3d$ .

Ainsi, le ferromagnétisme demi-métallique provient de la polarisation de spin des états  $p$  de l'atome Bi. L'absence des atomes de métaux de transition fait de ces composés des systèmes modèles importants pour l'étude de l'origine et des propriétés du ferromagnétisme demi-métallique des systèmes électroniques  $s-p$ . Les largeurs de bande des composés MBi cubique et hexagonale sont similaires en raison de la ressemblance de l'environnement voisin le plus proche observé et la même liaison  $sp^3$ . Cependant, il existe encore de petites différences dans les structures de la densité d'état entre ces deux phases. Le bord de la bande de conduction en phase wurtzite est beaucoup plus net que dans la structure cubique. Ces différences seraient reflétées plus vivement dans les propriétés optiques. Lorsqu'on utilise l'approximation mBJ-GGA, le haut des bandes de valence est poussé vers les énergies négatives. Ensuite, les valeurs du gap et celles du gap demi-métallique augmentent.



**Figure II.8:** Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du (a) CaBi, (b) SrBi et (c) BaBi dans la structure ZB en utilisant GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.



**Figure II.9:** Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du (a) CaBi, (b) SrBi et (c) BaBi dans la structure WZ en utilisant GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

## II.5 Conclusion

Nous avons étudié les différentes propriétés structurales, magnétiques et électroniques des composés binaires II-V en appliquant les approches théoriques précédemment exposées. Le calcul des propriétés structurales a montré que nos trois matériaux BaBi, SrBi et CaBi peuvent présenter des propriétés ferromagnétiques, malgré l'absence des éléments magnétiques pour les deux structures zinc blende (ZB) et Wurtzite (WZ).

Du fait de l'intérêt technologique des structures ZB et WZ, on va étudier les propriétés électroniques et magnétiques des composés MBI dans ces deux structures et examiner l'influence du paramètre réseau  $a$  sur les propriétés magnétiques. Tous les composés MBI sont ferromagnétiques demi-métalliques dans les structures ZB et WZ, avec un moment magnétique total entier de  $2 \mu_B$  et  $1 \mu_B$  respectivement. La demi-métallicité se révèle également robuste par rapport à la compression du paramètre réseau et elle est maintenue jusqu'à la contraction du paramètre du réseau d'environ 20%, 13% et 6% pour CaBi, SrBi et BaBi respectivement.

Le calcul de la structure de bande a montré que nos trois composés présentent un gap séparant les états anion et cation pour la polarisation spin-haut, tandis que pour la polarisation spin-bas, les bandes de valence et de conduction se recouvrent considérablement et il n'y a aucune bande interdite (gap) au niveau de Fermi. Ce résultat confirme la métallicité de ces trois matériaux dans cet état.

Par contre, il y a une grande divergence avec celle obtenue par l'approximation mBJ. Cette dernière est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson, son application a trouvé rapidement une grande efficacité à donner des résultats pour les gaps énergétiques très proches de l'expérience. Il faut noter que la modification apportée par mBJ apparaît surtout

dans les bandes de conduction, les bandes de valences pour tous les types de calcul étant relativement les mêmes.

L'analyse détaillée des densités d'états partielles (PDOS) des différentes orbitales atomiques des atomes Ba, Sr, Ca et Bi, nous a permis de confirmer définitivement l'affirmation selon laquelle que l'origine du magnétisme dans ces matériaux est due aux états  $p$  du Bi dans ces matériaux.

Ces résultats ont été comparés avec un seul travail théorique disponible dans la littérature.

## REFERENCES

- [1] K. Yao, J. Jiang, Z. Liu, and G. Gao, "First principle prediction of half-metallic ferromagnetism in zinc-blende MBi (M= Ca, Sr, Ba)," *Physics Letters A*, vol. **359**, pp. 326-329, 2006.
- [2] 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.
- [3] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical review letters*, vol. **77**, p. 3865, 1996.
- [4] 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.
- [5] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. **13**, p. 5188, 1976.
- [6] F. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. **30**, pp. 244-247, 1944.
- [7] 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.
- [8] V. Zayets, "Spin and charge transport in materials with spin-dependent conductivity," *Physical Review B*, vol. **86**, p. 174415, 2012.
- [9] M. Azzouz, "Magnetic Transport in Spin Antiferromagnets for Spintronics Applications," *Symmetry*, vol. **9**, p. 225, 2017.
- [10] W. A. Harrison, *Solid state theory*: Courier Corporation, 1980.
- [11] 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.



- [12] G. Gao, K. Yao, E. Şaşıoğlu, L. Sandratskii, Z. Liu, and J. Jiang, "Half-metallic ferromagnetism in zinc-blende CaC, SrC, and BaC from first principles," *Physical Review B*, vol. **75**, p. 174442, 2007.
- [13] G. Gao, K. Yao, M. Song, and Z. Liu, "Half-metallic ferromagnetism in rocksalt and zinc-blende MS (M= Li, Na and K): A first-principles study," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. **323**, pp. 2652-2657, 2011.
- [14] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, "Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. **49**, p. 16223, 1994.
- [15] 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.
- [16] M. Miao and W. R. Lambrecht, "Stability and half-metallicity of transition metal pnictides in tetrahedrally bonded structures," *Physical Review B*, vol. **71**, p. 064407, 2005.
- [17] B. Sanyal, L. Bergqvist, and O. Eriksson, "Ferromagnetic materials in the zinc-blende structure," *Physical Review B*, vol. **68**, p. 054417, 2003.
- [18] W.-H. Xie, B.-G. Liu, and D. Pettifor, "Half-metallic ferromagnetism in transition metal pnictides and chalcogenides with wurtzite structure," *Physical Review B*, vol. **68**, p. 134407, 2003.

*«La mécanique n'est qu'un schéma général; elle devient une théorie seulement par l'indication explicite des lois de force, comme l'a fait Newton avec tant de succès pour la mécanique céleste»*

**Albert Einstein (1879-1955)**

## Chapitre III

# LES PROPRIETES ELASTIQUES

La théorie de l'élasticité traite le comportement des matériaux qui ont la propriété de reprendre leurs dimensions et leurs formes lorsque les forces qui produisent les déformations sont supprimées.

Le calcul des constants élastiques permet de définir la stabilité mécanique du solide face aux déformations. En effet, pour que le point d'équilibre soit un point d'équilibre stable, il faut que la forme quadratique de l'énergie soit définie positive, ce qui impose des conditions aux constantes élastiques.

## **III.1 Introduction**

Lorsqu'un corps solide est soumis à des forces extérieures, il peut se déplacer et /ou se déformer. Un solide sera dit élastique si, conformément à l'intuition, il reprend spontanément sa forme de départ lorsque les contraintes extérieures sont supprimées. Ainsi, les déformations des solides élastiques sont par définition réversibles.

Dans la région proche de la position d'équilibre des atomes, on peut considérer l'énergie du solide comme une fonction quadratique des paramètres du solide. Lorsqu'on exerce une contrainte sur le cristal, celui-ci se déforme, modifiant les paramètres qui le décrivent. Ce sont les déformations homogènes du cristal. Dans la région proche de l'équilibre, le développement quadratique de l'énergie permet d'exprimer une relation linéaire entre la contrainte et la déformation : c'est la loi de Hooke.

### **III.1.1 Loi de Hooke**

En 1678, Robert Hooke publie l'article «De Potentiâ Restitutiva», ou «Of spring». Il contient les résultats des expériences de Hooke sur les corps élastiques. C'est le premier article publié dans lequel les propriétés élastiques des matériaux sont discutées. La loi de Hooke est une loi de comportement des solides soumis à une déformation élastique de faible amplitude. Elle a été énoncée par Robert Hooke, par la phrase en latin (expériences datant de 1675). Ce qui signifie « telle extension, telle force », ou bien en termes modernes « l'allongement est proportionnel à la force ». Hooke désirait obtenir une théorie des ressorts, en soumettant ces derniers à des forces croissantes successives. De sa loi deux aspects sont importants: La linéarité et L'élasticité.

Ces deux aspects ne sont pas identiques, la linéarité exprime « l'allongement est proportionnel à la force », l'élasticité exprime que cet effet est réversible et permet donc de revenir à l'état

initial tel un ressort soumis à de faibles forces. L'élasticité a une limite, qui est indépendante de la notion de linéarité, Hooke n'a considéré que la phase élastique et linéaire, donc proportionnelle et réversible.

Dans un solide homogène, les constantes élastiques sont des grandeurs macroscopiques reliant les contraintes aux déformations. Nous avons déterminé les constantes élastiques à partir de l'énergie totale selon la méthode développée par Thomas CHARPIN et implémentée dans le code Wien2k [1]. Le calcul des constantes élastiques exige la connaissance de la courbe de l'énergie en fonction de la déformation de la maille élémentaire.

### III.2 Expression de l'énergie et du tenseur des constantes élastiques

On définit la déformation  $\epsilon$  de la manière suivante: soit  $x_1, x_2, x_3$  les coordonnées avant déformation le long d'axes quelconques et  $X_1 = x_1 + u_1, X_2 = x_2 + u_2, X_3 = x_3 + u_3$  les coordonnées après déformation,  $E$  l'énergie et  $V_0$  le volume d'équilibre en l'absence de contrainte sur le système. Alors le tenseur des déformations se définit par :

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{III.1})$$

Si on effectue un développement quadratique de l'énergie par rapport aux variables  $\epsilon_{ij}$  on obtient :

$$\frac{E}{V_0} = \frac{E_0}{V_0} + \sum_{ij} C_{ij} \epsilon_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \quad (\text{III.2})$$

Avec

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} \right)_{\epsilon=0} \quad \text{Et} \quad C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial E}{\partial \epsilon_{ij}} \right)_{\epsilon=0}$$

Le tenseur  $C_{ijkl}$  est appelé tenseur des constantes élastiques. De plus, le théorème de Schwartz permet d'écrire l'égalité des dérivées croisées :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} = \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_{kl} \partial \epsilon_{ij}} \quad (\text{III.3})$$

$$C_{ijkl} = C_{klij}$$

### III.2.1 Cristal à symétrie hexagonale

#### III.2.1.a Tenseur des constantes élastiques

Pour les cristaux de symétrie hexagonale, le tenseur des constantes élastiques se simplifie par symétrie. L'explication et le résultat de ces simplifications sont donnés dans [2] et prennent la forme suivante :

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}$$

(III.4)

Afin de pouvoir calculer les constantes élastiques  $C_{ij}$ , nous avons choisi les matrices de distorsions suivantes et les constantes élastiques qui leur sont associées [3]:

$$e_{11} + e_{12} = \begin{pmatrix} 1 + \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; C_{11} + C_{12} = \frac{1}{2} \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E(V, \epsilon)}{\partial E^2} \quad (\text{III.5})$$

$$e_{11} - e_{12} = \begin{pmatrix} 1 + \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; C_{11} - C_{12} = \frac{1}{2} \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E(V, \epsilon)}{\partial E^2} \quad (\text{III.6})$$

$$e_{33} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \epsilon \end{pmatrix}; C_{33} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E(V, \epsilon)}{\partial E^2} \quad (\text{III.7})$$

$$e_{44} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \epsilon \\ 0 & 1 & 0 \\ \epsilon & 0 & 1 \end{pmatrix}; C_{44} = \frac{1}{4} \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E(V, \epsilon)}{\partial E^2} \quad (\text{III.8})$$

Afin d'obtenir des variations d'énergie significatives par rapport à la précision du calcul, des déformations de 3 % ont été appliquées ( $\epsilon = 0,03$ ).

Par ailleurs, quand une déformation homogène est appliquée à un cristal contenant plus d'un atome par maille élémentaire, deux pour la structure *hexagonale*, il peut y avoir une relaxation du motif [4]. Il est alors nécessaire de tenir compte de cette contribution de relaxation pour le calcul des constantes élastiques afin d'obtenir des valeurs plus précises. Dans un cristal *hexagonal*, la constante élastique de cisaillement  $C_{66} = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12})$  possède une contribution de relaxation interne. Pour calculer les constantes élastiques, un ajustement par la méthode des moindres carrés avec un polynôme d'ordre 4 a été effectué sur les points calculés pour chaque valeur de  $\epsilon$ . La contribution des constantes élastiques interne a été obtenue en laissant relaxer les atomes afin qu'ils trouvent leur position d'équilibre pour chaque déformation. L'énergie du système relaxé est alors prise en compte pour le calcul des constantes élastiques.

### III.2.2 Cristal à symétrie cubique

#### III.2.2.a Tenseur des constantes élastiques

Pour les cristaux de symétrie cubique, le tenseur des constantes élastiques se simplifie par symétrie [2] et prend la forme suivante :

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{III.9})$$

M. Born et K. Huang [5] ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en puissances dans la contrainte imposée et en imposant la convexité de l'énergie, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques ( $C$ ) soit positivement définie (Critères de Born). Une matrice est positivement définie si les

déterminants des matrices d'ordres successifs qui la composent sont tous positifs. Ainsi, pour un exemple simple comme la maille cubique, on peut écrire les conditions suivantes :

$$\begin{cases} C_{44} \geq 0 \\ C_{11} - C_{12} \geq 0 \\ C_{11} + 2C_{12} \geq 0 \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

Pour un cristal hexagonal les conditions de stabilité mécanique sont les suivantes:

$$\begin{cases} C_{11} \geq 0; C_{33} \geq 0; C_{44} \geq 0; C_{66} \geq 0 \\ C_{11} + C_{33} + C_{12} \geq 0 \\ (C_{11} - C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \geq 0; C_{11} - C_{12} \geq 0 \end{cases} \quad (\text{III.11})$$

A partir du tableau III.1, nous constatons que l'ensemble des constantes élastiques  $C_{ij}$  satisfont les critères de stabilité de Born-Huang [5], indiquant que les composés étudiés sont élastiquement stables pour les deux structures zinc-blende et wurtzite. Il faut noter que nous ne disposons pas de valeurs expérimentales ou théoriques des  $C_{ij}$  pour une éventuelle comparaison.

**Tableau III.1** Constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ), la pression de Cauchy  $C_p$  en GPa et Le facteur d'anisotropie de Zener  $A$  pour CaBi, SrBi et BaBi pour les deux structures zinc-blende et wurtzite.

	<i>CaBi</i>		<i>SrBi</i>		<i>BaBi</i>	
	ZB	WZ	ZB	WZ	ZB	WZ
$C_{11}$	29	41	24	32	21	37
$C_{12}$	21	20	16	18	13	18
$C_{44}$	12	5	9	7	9	2
$C_{13}$		3		4		3
$C_{33}$		38		33		32
$C_p$	9	15	7	11	4	16
$A$	3	0.51	2.25	0.96	2.25	0.24



### **III.3 Méthode Voigt-Reuss-Hill pour la structure poly-cristalline**

Le module de compression ( $B$ ) souvent appelé « module élastique » définie par le rapport de la contrainte à la déformation élastique provoquée par cette contrainte, la déformation est exprimée comme une grandeur sans dimension, il peut être calculé pour une structure poly-cristalline en utilisant la méthode de Voigt-Reuss-Hill ( $VRH$ ). Les équations de Voigt ( $V$ ) [6] et Reuss ( $R$ ) [7] donnent les relations entre les modules de compressibilité ( $B$ ) et de cisaillement ( $G$ ) souvent appelé « module de rigidité » qui est une grandeur physique propre à chaque matériau et qui intervient dans la caractérisation des déformations causées par des efforts de cisaillement et les constantes élastiques de Voigt et Reuss ( $G_R, G_V, B_R, B_V$ )

#### **III.3.1 L'approximation de Voigt**

Dans cette approximation la déformation est uniforme et que la contrainte à l'échelle du grain est égale à la contrainte macroscopique.

#### **III.3.2 L'approximation de Reuss**

Reuss dit que la déformation à l'échelle du grain est égale à la déformation macroscopique, dans cette approximation c'est la contrainte qui est distribuée uniformément dans le cristal.

#### **III.3.3 L'approximation de Hill**

Hill prend la moyenne des deux approximations précédentes.

Les valeurs moyennes sont de bonnes approximations pour les modules de compression et cisaillement.

Le module de compression ( $B$ ), le module de cisaillement ( $G$ ) et le facteur d'anisotropie de Zener ( $A$ ) qui est la propriété d'être dépendant de la direction. Quelque chose

d'anisotrope pourra présenter différentes caractéristiques selon son orientation, ont été calculés à partir des formules suivantes pour:

- *Une structure hexagonale*

$$G_H = \frac{G_R + G_V}{2} \quad (\text{III.12})$$

$$G_R = \frac{5}{2} \frac{[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2]C_{44}C_{66}}{3B_V C_{44}C_{66} + [(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2](C_{44} + C_{66})} \quad (\text{III.13})$$

$$G_V = \frac{7C_{11} - 5C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33} + 12C_{44}}{30} \quad (\text{III.14})$$

$$B_H = \frac{B_R + B_V}{2} \quad (\text{III.15})$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (\text{III.16})$$

$$B_V = \frac{2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}}{9} \quad (\text{III.17})$$

$$A = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \quad (\text{III.18})$$

- *Une structure cubique*

$$B_H = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{III.19})$$

$$G_H = \frac{G_R + G_V}{2} \quad (\text{III.20})$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (\text{III.21})$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{III.22})$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III.23})$$

Il y a un intérêt considérable de l'effet des contraintes mécaniques sur la croissance des cristaux et des dispositifs électroniques et par conséquent sur leurs comportements et leurs fiabilités. Le calcul précis de telles contraintes exige la connaissance du module de Young et du coefficient de Poisson, en particulier pour des orientations cristallographiques spécifiques définissant la surface du matériaux [8].

Les valeurs des modules de compression obtenues à partir l'équation d'état EOS (tableau III.2) sont un peut différentes de celles obtenues à partir des constantes élastiques( $C_{ij}$ ), vu que ces derniers sont calculés en ajustant une fonction polynomiale et non une équation d'état.

Quant au module de Young  $E$ , le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) et la pression de Cauchy  $C_p$  sont obtenus directement à partir des formules [9]:

$$E = \frac{9BG}{3G+B} \quad (III.24)$$

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (III.25)$$

$$C_p = C_{12} - C_{44} \quad (III.26)$$

**Tableau III.2** Regroupe les constantes élastiques de Voigt, Reuss et Hill, dont le module de compression  $B$  (en GPa), le rapport  $B/G$ , le module de Young  $E$ (en GPa), le module de cisaillement  $G$  (en GPa), du coefficient de Poisson ( $\nu$ ), de CaBi, SrBi et de BaBi dans les phases ZB et WZ.

		<i>CaBi</i>			<i>SrBi</i>			<i>BaBi</i>		
		Voigt	Reuss	Hill	Voigt	Reuss	Hill	Voigt	Reuss	Hill
<b>ZB</b>	<b><i>B</i></b>	24	24	24	18	18	18	16	16	16
	<b><i>G</i></b>	9	7	8	7	6	7	7	6	6
	<b><i>B/G</i></b>	2.66	3.42	3.00	2.57	3.00	2.57	2.28	2.66	2.66
	<b><i>E</i></b>	24	18	21	20	17	18	18	15	17
	<b><math>\nu</math></b>	0.34	0.37	0.35	0.32	0.34	0.33	0.31	0.34	0.32
<b>WZ</b>	<b><i>B</i></b>	19	18	19	17	16	17	17	16	17
	<b><i>G</i></b>	10	8	9	9	8	8	8	3	6
	<b><i>B/G</i></b>	1.9	2.25	2.11	1.88	2.00	2.12	2.12	5.33	2.83
	<b><i>E</i></b>	26	21	24	22	20	21	21	9	15
	<b><math>\nu</math></b>	0.27	0.31	0.29	0.28	0.29	0.28	0.30	0.40	0.35

### III.4 Le coefficient de Poisson $\nu$

Le coefficient de Poisson  $\nu$  mesure la stabilité du cristal contre le cisaillement, prend formellement des valeurs entre  $-1$  et  $0.5$ , qui correspondent, respectivement, à la limite inférieure où le matériau ne change pas sa forme et à la limite supérieure quand le volume ne change pas. Pour des systèmes avec une interaction interatomique principalement centrale (i.e. cristaux ioniques), la valeur du  $\nu$  est habituellement près de  $0.25$  [10]. Pour les matériaux covalents  $\nu$  est petit ( $\nu = 0.1$ ), tandis que pour les matériaux métalliques  $\nu = 0.33$  [11]. Ce coefficient permet de caractériser la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué ( $\nu =$  contraction transversale unitaire/allongement axial unitaire). Dans le cas d'un matériau isotrope, le coefficient de Poisson permet de relier directement le module de cisaillement  $G$  au module de Young  $E$ .

Le coefficient de Poisson  $\nu$  qui renseigne sur la fragilité d'un matériau donné, est généralement supérieur à  $0.26$  pour les matériaux ductiles et inférieur à cette valeur pour les matériaux fragiles (brittle materials).

D'après le tableau III.2 on voit clairement que L'ensemble des composés pour les deux structures zinc-blende et wurtzite montrent un coefficient nettement supérieur à la valeur critique  $0.25$  ce qui montre l'aspect ductile de ces derniers. Ceci montre aussi que les liaisons chimiques covalente, et par conséquent ont une grande expansion latérale et ne sont pas affectés par les forces non centrales.

### III.5 Le facteur d'anisotropie de Zener $A$

Le facteur d'anisotropie de Zener pour certains groupes : IA (Métaux alcalins : Li, Na, K), IV (semiconducteurs de structure diamant : C, Si, Ge) et I-VII (Halogénides : NaCl, KCl, RbCl) sont portés dans le tableau II.3.

**Tableau II.3** Facteur d'anisotropie de Zener pour certains semiconducteurs: IA, IV et I-VII [12].

<b>Li</b>	8.4	<b>Diamond</b>	1.3	<b>NaCl</b>	0.7
<b>Na</b>	7.2	<b>Si</b>	1.6	<b>KCl</b>	0.37
<b>K</b>	6.7	<b>Ge</b>	1.7	<b>RbCl</b>	0.31

Si  $A < 1$ , le cristal est plus rigide le long des axes du cube, et quand  $A > 1$ , il est plus rigide le long des diagonales du cube. Les métaux alcalins cubiques centrés (Li, Na, K) sont beaucoup plus rigide le long de directions, de même que les éléments de la colonne IV (C, silicium, Ge) avec la structure diamant. En les deux structures les liaisons des plus proche-voisins sont également dans les directions. Pour les cristaux Halogénides avec la structure rocksalt (NaCl, KCl, RbCl), les liaisons des cations-anions sont orientées le long des directions [12].

L'anisotropie  $A$  qui est égal à 1 pour un cristal isotrope, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope.

En ce qui concerne nos trois matériaux pour les structures zinc-blende et wurtzite, d'après le tableau III.1 ce facteur est différent de 1, ce qui signifie que l'élasticité est anisotrope.

Afin d'examiner la ductilité et la fragilité d'un matériau, Pugh [13, 14] pose une relation empirique où le rapport  $B/G$  entre les modules de compression et de cisaillement est un indicateur du comportement plastique du matériau. Ainsi si ( $B/G > 1.75$ ) le matériau est ductile sinon si ( $B/G < 1.75$ ) le matériau est fragile, Nos résultats montrent que pour BaBi,

SrBi et CaBi, le rapport  $B/G$  est supérieure à 1.75, (tableau III.2) ce qui nous permet de classer nos composés comme étant des matériaux ductile.

### III.6 Le module de Young $E$

Le module de Young  $E$ , qu'est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation lors d'une expérience de traction ou de compression uniaxiale, habituellement utilisé pour fournir une mesure de la rigidité du solide, les valeurs du module sont illustrées dans le tableau III.2, on remarque qu'il décroît en valeurs de CaBi à SrBi à BaBi, indiquant ainsi la diminution de la rigidité de ces systèmes dans le même sens, et il est un peu plus faible pour nos composés (zb et wz).

### III.7 La pression de Cauchy $C_p$

Par ailleurs, la pression de Cauchy ( $C_p$ ) renseigne sur la nature des interactions atomiques et des liaisons chimiques d'un matériau donné.  $C_p$  est positive pour les composés ductiles et négative pour les composés fragiles en particulier pour les intermétalliques basés sur les métaux de transition.

D. Nguyen-Manh *et al.* [15], fournissent une autre interprétation de la pression de Cauchy, si la tension provient principalement des liaisons chimiques alors la pression de Cauchy est positive. Dans le cas contraire ça signifie qu'en plus du potentiel des liaisons il y a un autre potentiel qui dépend de l'environnement qui est répulsif, qui l'emporte.

Les valeurs de  $C_p$  sont regroupés dans le tableau III.1 pour nos composés (cubique et hexagonal) sont positives ce qui indique que la contribution des liaisons est très forte, les liaisons sont à caractère covalent, ainsi que les matériaux sont ductiles.

### III.8 Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye

Un des paramètres les plus importants qui détermine les caractéristiques thermiques des matériaux est la température de Debye  $\Theta_D$ . En tant que règle générale, une valeur élevée de  $\Theta_D$  implique une conductivité thermique et une température de fusion associées élevées. La température de Debye  $\Theta_D$  peut être dérivée à partir des vitesses d'ondes acoustiques isotropes qui sont reliées à son tour aux modules d'élasticité isotropes:

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \left( \frac{3n N_A \rho}{4\pi M} \right)^{\frac{1}{3}} v_m \quad (\text{III.27})$$

Où  $h$  est la constante de Planck,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $n$  est le nombre d'atomes par molécule,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $\rho$  est la densité du matériau et  $M$  est la masse moléculaire,  $v_m$  la vitesse d'onde moyenne.

$v_m$  la vitesse d'onde moyenne, peut être calculée en utilisant la formule approximative [16] :

$$v_m = [(2v_t^{-3} + v_l^{-3})/3]^{-1/3} \quad (\text{III.28})$$

Dans la quelle  $v_t$  et  $v_l$  sont respectivement les vitesses d'ondes acoustiques longitudinales et transversales. Ces deux paramètres peuvent être estimés à partir des modules de compressibilité  $B$  et de cisaillement  $G$  via les équations de Navier [16] :

$$v_l = [(3B + 4G)/(3\rho)]^{1/2} \quad (\text{III.29})$$

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho}\right)^{1/2} \quad (\text{III.30})$$

Les résultats de nos calculs pour  $v_l$ ,  $v_t$ ,  $v_m$  et  $\Theta_D$  sont récapitulés dans le tableau 3. Sur ce dernier nous pouvons constater la décroissance des vitesses de propagation des ondes acoustiques de CaBi à SrBi à BaBi. La température de Debye  $\Theta_D$  décroît aussi dans l'ordre

croissant du paramètre de maille :  $\Theta_D$  (CaBi) >  $\Theta_D$  (SrBi) >  $\Theta_D$  (BaBi). Cette décroissance peut être attribuée à l'abaissement des valeurs  $B$  et  $G$  dans le même sens.

**Tableau III.4** Vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne ( $v_l$ ,  $v_t$ ,  $v_m$  en m/s) et température de Debye ( $\Theta_D$  en K) pour CaBi, SrBi et BaBi, calculées pour les deux structure zinc-blende et wurtzite.

	Phases	$v_l$	$v_t$	$v_m$	$\Theta_D$
<i>CaBi</i>	<b>ZB</b>	2870.81	1363.17	1533.55	124
	<b>WZ</b>	2721.95	1480.86	1651.97	134
<i>SrBi</i>	<b>ZB</b>	1268.43	2539.46	1423.03	110
	<b>WZ</b>	1386.94	2530.58	1546.33	120
<i>BaBi</i>	<b>ZB</b>	1192.32	2330.17	1335.68	99
	<b>WZ</b>	1067.05	2216.38	1199.57	92

### III.9 Conclusion

La description des propriétés élastiques des matériaux peuvent être fait par plusieurs termes: A l'échelle atomique, les potentiels interatomiques peuvent être utilisées pour la description des propriétés élastiques des matériaux, les modes vibratoires, et certains propriétés thermiques, tels que : le coefficient de dilatation thermique, etc.... A l'échelle macroscopique, les constantes (modules) d'élasticité, reliés aux certaines orientations cristallographiques spécifiques des matériaux peuvent être utilisées pour la description des



propriétés élastiques et mécaniques de ces matériaux. La loi de Hooke est une loi de comportement des solides soumis à une faible déformation (domaine élastique), elle permet d'exprimer une relation linéaire entre la contrainte et la déformation. La symétrie du cristal permet de diminuer considérablement le nombre de paramètres du tenseur des constantes élastiques, pour atteindre trois éléments indépendants non nuls ( $\square_{11}$ ,  $\square_{12}$  et  $\square_{44}$ ) pour les systèmes cubiques. Deux méthodes pour le calcul des constantes élastiques des solides cubiques à partir des calculs de premier principe sont distinguées: la première au moyen de l'obtention du tenseur de contrainte déformation, la seconde au moyen d'évaluation des dérivées secondes de l'énergie. Via la connaissance, des constantes élastiques des solides cristallins cubiques, on peut facilement, prédire plusieurs paramètres mécaniques (module de rigidité, module de Young, coefficient de poisson, etc...), et d'autres paramètres qui dépendent de ces constantes, telles que les vitesses de propagation des ondes élastiques, la température de Debye, et la stabilité mécanique, etc.... Donc les propriétés élastiques d'un solide sont importantes par ce qu'elles se rapportent à diverses propriétés fondamentales du solide comme les potentiels interatomiques, l'équation d'état, les spectres des phonons, la dilatation thermique, etc....

D'après le calcul des constantes élastiques on constate que nos matériaux sont ductiles et anisotrope, sont aussi sont mécaniquement stables pour les deux structures (ZB et WZ).

A ce jour, et à notre connaissance il n'existe pas de données expérimentales ni théoriques en littérature pour pouvoir les comparer avec nos résultats. Donc, nos résultats peuvent être considérés comme une prédiction pour ces composés.

## REFERENCES

- [1] 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.
- [2] J. Nye, *Propriétés physiques des cristaux*: Dunod, 1961.
- [3] L. Fast, J. Wills, B. Johansson, and O. Eriksson, "Elastic constants of hexagonal transition metals: Theory," *Physical Review B*, vol. **51**, p. 17431, 1995.
- [4] M. Nastar and F. Willaime, "Tight-binding calculation of the elastic constants of fcc and hcp transition metals," *Physical Review B*, vol. **51**, p. 6896, 1995.
- [5] M. Born and K. Huang, "Theory of Crystal Lattices, Clarendon," ed: Oxford, 1956.
- [6] W. Voigt, "Handbook of Crystal Physics," *Teubner, Leipzig*, 1928.
- [7] A. Reuss, "Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals," *Z. Angew. Math. Mech*, vol. **9**, pp. 49-58, 1929.
- [8] W. Brantley, "Calculated elastic constants for stress problems associated with semiconductor devices," *Journal of Applied Physics*, vol. **44**, pp. 534-535, 1973.
- [9] O. Anderson, E. Schreiber, and N. Soga, "Elastic Constants and Their Measurements," ed: McGraw-Hill, New York, 1973.
- [10] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnádi, C. Höglund, I. A. Abrikosov, and L. Hultman, "Elastic properties and electrostructural correlations in ternary scandium-based cubic inverse perovskites: A first-principles study," *Physical Review B*, vol. **79**, p. 125122, 2009.
- [11] J. Haines, J. Léger, and G. Bocquillon, "ANNU REV MATER RES," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. **31**, pp. 1-23, 2001.
- [12] R. E. Newnham, *Properties of materials: anisotropy, symmetry, structure*: Oxford University Press on Demand, 2005.
- [13] 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.

- [14] V. Bannikov, I. Shein, and A. Ivanovskii, "Elastic properties of antiperovskite-type Ni-rich nitrides  $MNi_3$  ( $M= Zn, Cd, Mg, Al, Ga, In, Sn, Sb, Pd, Cu, Ag$  and  $Pt$ ) as predicted from first-principles calculations," *Physica B: Condensed Matter*, vol. **405**, pp. 4615-4619, 2010.
- [15] D. Nguyen-Manh, V. Vitek, and A. Horsfield, "Environmental dependence of bonding: A challenge for modelling of intermetallics and fusion materials," *Progress in materials science*, vol. **52**, pp. 255-298, 2007.
- [16] O. L. Anderson, "A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. **24**, pp. 909-917, 1963.

*«Le nerf optique est celui qui amène les idées lumineuses au  
cerveau»*

**Jean-Charles (1922-2003)**

## Chapitre IV

# LES PROPRIETES OPTIQUES

Dans ce chapitre nous étudions les propriétés optiques des composés MBi (M=Ba, Sr, Ca) en utilisant, comme dans les chapitres précédents (chapitre II et III), la méthode des ondes planes augmentées linearisées a potentiel total (FP-LAPW). En utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE, du fait de l'intérêt technologique des structures ZB et WZ, on va étudier la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique, L'indice de réfraction  $n(\omega)$  et le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  par rapport à l'énergie des photons dans la gamme d'énergie [0-30] eV des composés MBi dans ces deux structures .

## IV.1 Introduction

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, tels que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. Le calcul direct des propriétés optiques basé sur les résultats de structure de bande est relié avec la compréhension plus profonde de la structure électronique. Toute fois, le calcul direct des propriétés optiques exige une grille dense de points  $k$ . Une information cruciale sur les valeurs propres et les fonctions propres est nécessaire pour calculer la fréquence (énergie) dépendante des propriétés optiques. Ces dernières sont automatiquement générées par le code de calcul ab-initio basé sur la méthode DFT et utilisés pour calculés les propriétés optiques des matériaux. Le code Wien2k permet de calculer les propriétés optiques des binaires MBi (M=Ba, Sr, Ca) qui sont dues aux transitions électronique et en utilisant les approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE pour les deux structures zinc-blende et wurtzite.

## IV.2 Calcul de la fonction diélectrique

L'interaction rayonnement-matière provoquera des transitions électroniques. La fonction diélectrique du solide est déterminée surtout par les transitions entre les bandes de valence et les bandes de conduction, selon la théorie de perturbation [1], qui est exprimée par la relation suivante:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{IV.1})$$

La partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  détermine les propriétés de propagation et la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  décrit l'absorption dans les matériaux, La fonction diélectrique va conditionner sa réponse suite à l'application d'un champ électrique, son calcul passe par des approximations. Nous en

calculerons d'abord les composantes dans le cadre de la réponse linéaire. La plupart des propriétés optiques, telles que l'indice de réfraction, la réflectivité, le coefficient d'extinction, etc. ... peuvent être déduites de la fonction diélectrique complexe par une relation appropriée.

L'analyse des spectres de la fonction diélectrique est l'un des outils les plus importants pour la compréhension de la structure de bande et la détermination de l'énergie de gap dans les matériaux cristallins.

Les structures observées dans  $\varepsilon(\omega)$  sont attribuées à des transitions électroniques interbandes à des points critiques. On note que les pics observés dans le spectre de  $\varepsilon_2(\omega)$  ne correspondent pas à une seule transition du fait que nombreuses transitions peuvent être déterminées dans la structure de bande avec une énergie correspondante au même pic.

En premier lieu, nous présenterons la fonction diélectrique dans le cadre de la mécanique quantique, ensuite nous déterminerons le lien existant entre la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique et l'indice complexe à travers les relations de Kramers-Kronig.

Dans les cas d'une symétrie cubique (la phase zinc-blende). Pour caractériser toutes ces propriétés optiques, il suffit de calculer la partie Imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique.

On a:

$$\varepsilon^{xx}(\omega) = \varepsilon^{yy}(\omega) = \varepsilon^{zz}(\omega) = \varepsilon_2(\omega) \quad (\text{IV.2})$$

$\varepsilon^{xx}(\omega)$ ,  $\varepsilon^{yy}(\omega)$  et  $\varepsilon^{zz}(\omega)$  sont les éléments diagonaux de la matrice diélectrique  $\varepsilon^{ij}(\omega)$ , tel que  $\varepsilon_2(\omega)$  est donné par [2]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{8}{3\pi\omega^2} \sum_{m'} \int_{BZ} \frac{|P_{m'}(k)|^2}{\omega_{m'}(k)} dS_k \quad (\text{IV.3})$$

$P_{m'}(k)$ : sont les éléments de la matrice dipolaire entre un état initial  $|nk\rangle$  et l'état final  $|n'k\rangle$ ,

leurs énergies propres sont  $E_n(k)$  et  $E_{n'}(k)$  respectivement.

$$\omega_{m'}(k) = E_n(k) - E_{n'}(k) \quad (\text{IV.4})$$

$S_k$  : Une surface équi-énergétique exprimée par:

$$S_k = \{K, \omega_{mn}(k) = \omega\}$$

Pour une structure wurtzite, on a deux types de polarisation: polarisation extraordinaire (le champ suivant l'axe  $x$  ou  $y$ ) et une polarisation ordinaire (si le champ est dirigé suivant  $z$ ) [3].

Les expériences sont souvent performés avec un vecteur de champ électrique parallèle ou perpendiculaire à l'axe  $c$ . Les fonctions diélectriques correspondantes sont  $\epsilon_2^{xx}(\omega)$  et  $\epsilon_2^{zz}(\omega)$ .

Nous avons calculé la partie imaginaire de la fonction en utilisant les expressions [4, 5]:

$$\epsilon_2^{xx}(\omega) = \frac{6}{m\omega^2} \int_{BZ} \frac{\left( |P_{mn}^x(k)|^2 + |P_{mn}^y(k)|^2 \right)}{\nabla \omega_{mn}(k)} dS_k \quad (IV.5)$$

$$\epsilon_2^{zz}(\omega) = \frac{12}{m\omega^2} \int_{BZ} \frac{|P_{mn}^z(k)|^2}{\nabla \omega_{mn}(k)} dS_k \quad (IV.6)$$

Les expressions (IV.5) et (IV.6) sont écrite en unités atomiques avec  $e^2 = \frac{1}{m} = 2$  et  $\hbar = 1$

La partie réelle pour une symétrie cubique de la fonction  $\epsilon(\omega)$  peut être dérivée de la partie imaginaire en utilisant les relations de Kramers-Kronig [6, 7]

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (IV.7)$$

Où  $\omega$  est la fréquence et  $P$  la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

Dans le cas d'une structure wurtzite la partie réelle est donnée par :

$$\epsilon_1^{xx}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2^{xx}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (IV.8)$$

$$\epsilon_1^{yy}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2^{yy}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (IV.9)$$

### IV.3 Calcul de l'indice de réfraction et du Coefficient d'extinction



L'interaction de la lumière avec le milieu est exprimée par L'indice de réfraction complexe:

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{IV.10})$$

Ou  $n(\omega)$  est l'indice de réfraction et  $k(\omega)$  est le coefficient d'extinction appelé aussi indice d'atténuation.

L'indice de réfraction complexe  $\tilde{n}$  est directement relié à la fonction diélectrique  $\varepsilon$  par:

$$\tilde{n}^2 = \varepsilon \quad (\text{IV.11})$$

Les parties réelle ( $\varepsilon_1$ ) et imaginaire ( $\varepsilon_2$ ) de  $\varepsilon$  s'écrivent alors:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (\text{IV.12})$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (\text{IV.13})$$

Ainsi, si  $\varepsilon$  est réelle et positive ( $k = 0$ ), l'onde se propage sans amortissement, si  $\varepsilon$  est réelle et négative ( $n = 0$ ), l'onde est évanescence (réfléchi), enfin si  $\varepsilon$  est complexe ( $n \neq 0$  et  $k \neq 0$ ) l'intensité de l'absorption et celle de la réflexion dépendent des valeurs de  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  ou ( $n$  et  $k$ ).

L'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$  se déduisent facilement a partir des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique [8, 9]:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \left\{ \varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega) \right\}^{1/2} + \varepsilon_1(\omega)^{1/2} \right] \quad (\text{IV.14})$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \left\{ \varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega) \right\}^{1/2} - \varepsilon_1(\omega)^{1/2} \right] \quad (\text{IV.15})$$

En général, la partie réelle  $n$  est liée à la dispersion, alors que la partie imaginaire  $k$  est directement liée au coefficient d'absorption. Les propriétés optiques des matériaux sont habituellement présentées en montrant la dépendance de fréquence de  $n(\omega)$ ,  $k(\omega)$ ,  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$ .

A basse fréquence ( $\omega=0$ ), nous obtenons la relation suivante:

$$n(0) = \varepsilon^{\frac{1}{2}}(0) \quad (\text{IV.16})$$

La dernière relation montre que le composé est non absorbant.  $n_{xx}$ ,  $n_{yy}$ ,  $n_{zz}$

Représentent les indices de réfraction correspondants, pour un cristal de structure hexagonale il existe deux directions particulières, une parallèle à l'axe optique et une autre perpendiculaire, c'est-à-dire le cristal possède des indices différents  $n_{yy}$  et  $n_{zz}$ .

Si ces directions sont confondues, c'est un cristal uniaxe possédant des indices de réfraction identiques  $n_{xx} = n_{yy} = n_{zz}$ .

Dans les Figures IV.1 à IV.6, l'évolution de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique calculée pour nos trois matériaux BaBi, SrBi et CaBi pour la structure wurtzite par rapport à l'énergie des photons est présentée. Nous avons tracé nos résultats obtenus en utilisant les deux approximations GGA-PBE ainsi que mBJ-GGA-PBE dans la gamme d'énergie [0-30] eV. Si l'on considère le cas du BaBi, par exemple, l'énergie de seuil calculée avec GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE pour la polarisation perpendiculaire est respectivement égale à 2.04 et 2.49 eV. Alors que pour la structure zinc-blende,  $\varepsilon_2(\omega)$  est représentée sur les Figures IV.7-IV.9, le début du bord d'absorption dans  $\varepsilon_2$  pour BaBi se produit à 1.89 pour GGA-PBE et à 2.65 eV pour mBJ-GGA-PBE (voir la figure IV.9).

De même pour mBJ-GGA-PBE la transition se produit à plus haute énergie d'environ 2.81 et 2,82 eV pour SrBi et CaBi, respectivement. On peut remarquer que tous les composés étudiés pour mBJ-GGA-PBE dans la structure wurtzite ont une forte absorption dans la gamme d'énergie (3.96-6.39 eV) pour BaBi, (3.49-6.43 eV) pour SrBi et (4.12-6.76 eV) pour CaBi. Ces régions sont représentées par des pics différents dus aux transitions électroniques entre les bandes de valence (VB) et les bandes de conduction (CB). Ceux-ci sont connus comme les bords d'absorption fondamentaux, les courbes augmentent rapidement. Ceci est dû

au fait que le nombre de transitions de VB vers CB qui contribue à la courbe  $\varepsilon_2(\omega)$  augmente rapidement. Il faut préciser que pour l'interprétation d'une structure (pic) dans les spectres optiques des systèmes, il ne semble pas réaliste de donner une seule transition ressemblant à l'énergie du pic depuis de nombreuses transitions entre les bandes d'énergie occupée et inoccupée. Pour une structure particulière peut être satisfaite [10].

Pour le spin haut la partie imaginaire montre qu'il existe un espace optique pour tous les trois composés, ce qui confirme notre observation précédente selon laquelle le spin haut présente un caractère semi-conducteur. Alors que pour le spin-bas, il existe une forte augmentation à basse énergie, ce qui est dû à des excitations intra-bande indirectes et confirmant nos résultats antérieurs que le spin bas présente un caractère métallique. Cette découverte confirme notre conclusion précédente selon laquelle ces composés sont des matériaux demi-métalliques.

A partir des analyses, le pic principal dans la partie imaginaire du spin haut correspond aux transitions entre les états Bi- $p$  dans VB et les états (Ca, Sr, Ba) - $d$  dans CB. D'autre part, dans le spin bas, les pics correspondent principalement aux transitions des états (Ca, Sr, Ba) - $d$  ou Bi- $p$ .

Cependant, pour la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$ , la grandeur physique la plus importante est la constante diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$ , qui est la partie électronique, dépend fortement de la bande interdite et est donnée par la faible limite d'énergie de  $\varepsilon_1(\omega)$ .

Le pic principal est suivi par des structures oscillantes autour de zéro puis le spectre devient négatif. Les valeurs de  $\varepsilon_1(0)$  calculées par différentes approximations sont exposées sur le tableau IV.1, on note que le petit gap d'énergie donne une grande valeur de  $\varepsilon_1(0)$ . Ceci peut être expliqué par le modèle de Penn [11] donné par l'expression:

$$\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g}\right)^2 \quad (\text{IV.17})$$

Il est clair que  $\varepsilon_1(0)$  est inversement proportionnelle à  $E_g$ . Par conséquent, un gap  $E_g$  petit produit une grande valeur de  $\varepsilon_1(0)$ . On peut déterminer le gap  $E_g$  à partir de cette expression en utilisant les valeurs de  $\varepsilon_1(0)$  et l'énergie de plasma  $\hbar\omega_p$ .

Il est apparent à partir des Figures IV.2, IV.4 et IV.6 que  $\varepsilon_1$  augmente initialement jusqu'au maximum pour la polarisation perpendiculaire, qui apparaît à 3.04, 3.34 et 3.11 eV et dans le cas de la polarisation parallèle à 3.19, 3.60 et 3.44 eV, pour BaBi, SrBi et CaBi, respectivement, et diminue jusqu'à zéro qui se produit à 4.44, 4.30 et 4.74 eV (pour la polarisation parallèle) et à 4.96, 4.75 et 4.74 eV (pour la polarisation perpendiculaire). Ces matériaux peuvent être utilisés comme protection contre le rayonnement dans cette gamme d'énergie (rayonnement ultraviolet). Le  $\varepsilon_1(\omega)$  est stable après 18 eV pour BaBi (ZB et WZ) avec GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE qui suggère que le matériau n'interagisse pas avec des photons de haute énergie et reste transparent, donc sont appropriés pour les lentilles optiques.

L'indice de réfraction d'un milieu optique est une grandeur sans dimension qui décrit la propagation du faisceau à travers ce milieu. L'indice  $n(\omega)$  suit de près  $\varepsilon_1(\omega)$ . La forme de la ligne des spectres  $n(\omega)$  est similaire à  $\varepsilon_1(\omega)$  en raison de la relation  $n(\omega) = \sqrt{\varepsilon_r}$ , qui est décrite par Mark Fox [12]. Nous avons observé que dans les spectres  $n(\omega)$  des composés WZ MBi (M=Ba, Sr, Ca) un comportement d'anisotropie considérable. Ces matériaux optiquement anisotropes sont dits biréfringents.

**Tableau IV.1** Les constantes diélectriques et optiques du CaBi, SrBi et BaBi calculées avec GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE pour les deux structures zinc blende et wurtzite.

			constante diélectrique		Indice de réfraction		Biréfringence
			$\epsilon_{1xx}(0)$	$\epsilon_{1zz}(0)$	$\eta_{xx}(0)$	$\eta_{zz}(0)$	$\Delta n(0)$
<b>BaBi</b>	<b>ZB</b>	<b>GGA-PBE</b>	3.57		1.89		
		<b>mBJ-GGA-PBE</b>	3.00		1.74		
	<b>WZ</b>	<b>GGA-PBE</b>	3.60	3.71	1.89	1.93	-0.04
		<b>mBJ-GGA-PBE</b>	2.99	3.10	1.74	1.74	0.00
<b>SrBi</b>	<b>ZB</b>	<b>GGA-PBE</b>	2.50		1.88		
		<b>mBJ-GGA-PBE</b>	2.96		1.73		
	<b>WZ</b>	<b>GGA-PBE</b>	3.53	3.71	1.88	1.93	-0.04
		<b>mBJ-GGA-PBE</b>	2.95	3.06	1.74	1.74	0.00
<b>CaBi</b>	<b>ZB</b>	<b>GGA-PBE</b>	3.81		1.95		
		<b>mBJ-GGA-PBE</b>	3.21		1.80		
	<b>WZ</b>	<b>GGA-PBE</b>	3.82	4.04	1.95	2.00	-0.05
		<b>mBJ-GGA-PBE</b>	3.26	3.37	1.81	1.81	0.00

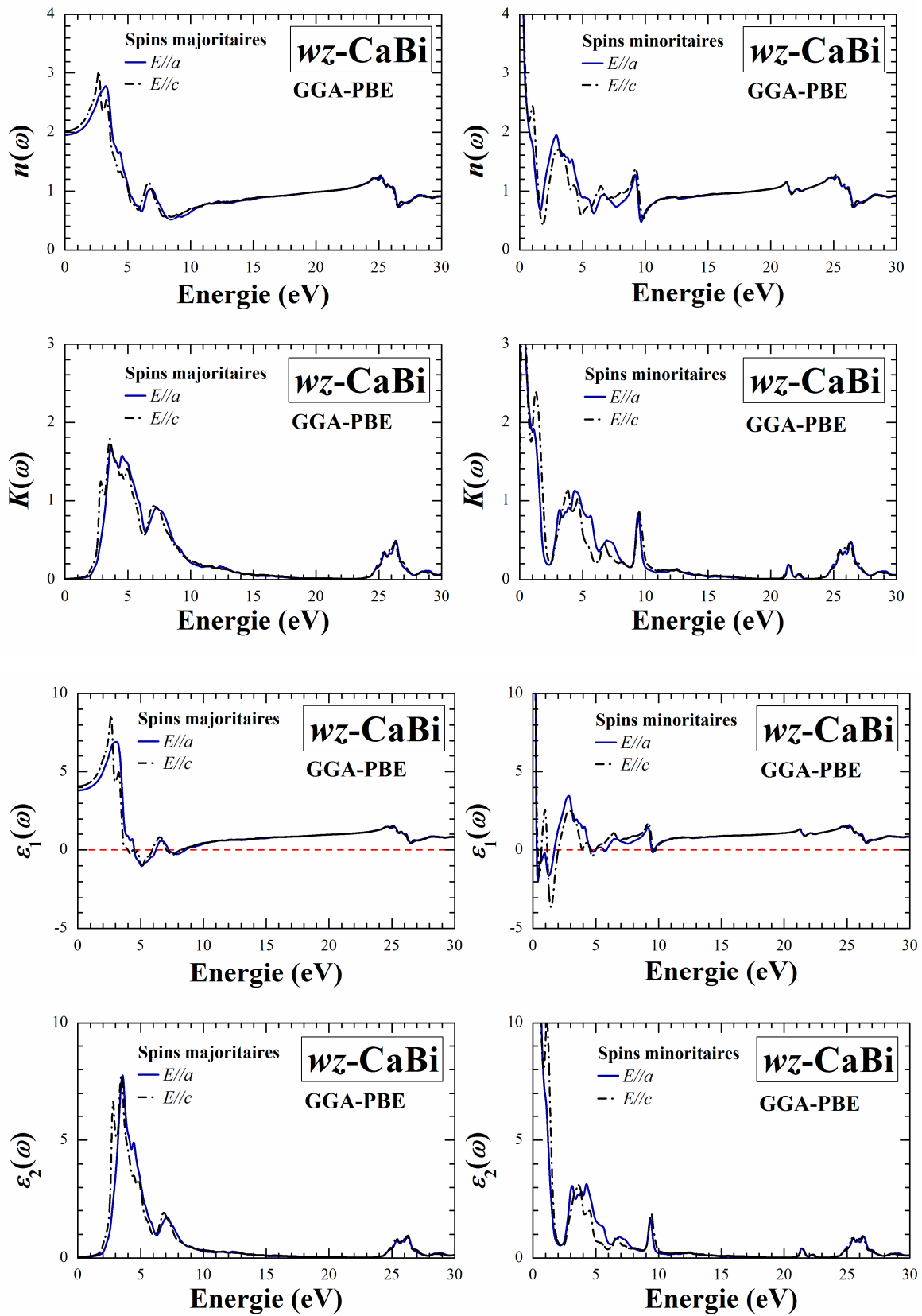
La biréfringence est quantifiée comme la différence entre les indices de réfraction extraordinaire et ordinaire,  $\Delta n(\omega) = n_e(\omega) - n_o(\omega)$ , où  $n_e(\omega)$  est l'indice de réfraction pour un champ électrique orienté suivant l'axe c et  $n_o(\omega)$  est l'indice de réfraction d'un champ électrique perpendiculaire à l'axe c [13]. La biréfringence n'est importante que dans la région non absorbante, qui est inférieure à l'écart d'énergie  $\Delta n(0)$ , nos valeurs calculées sont reportées dans le tableau IV.1, en utilisant GGA-PBE, nous avons trouvé des valeurs de biréfringence négatives  $\Delta n(0)$  égales à -0.04, -0.04 et -0.05 pour BaBi, SrBi et CaBi, respectivement. Cette anisotropie dans les propriétés optiques est attendue pour les cristaux à faible symétrie [14].

Alors qu'avec mBJ-GGA-PBE nos matériaux sont isotropes  $\Delta n(0)$  sont égaux à 0. Les composés MBi (M = Ca, Sr et Ba) se révèlent optiquement isotropes dans la région de basse énergie bien qu'ils soient structurellement anisotropes. Cette propriété est très importante pour le développement des scintillateurs céramiques [15].

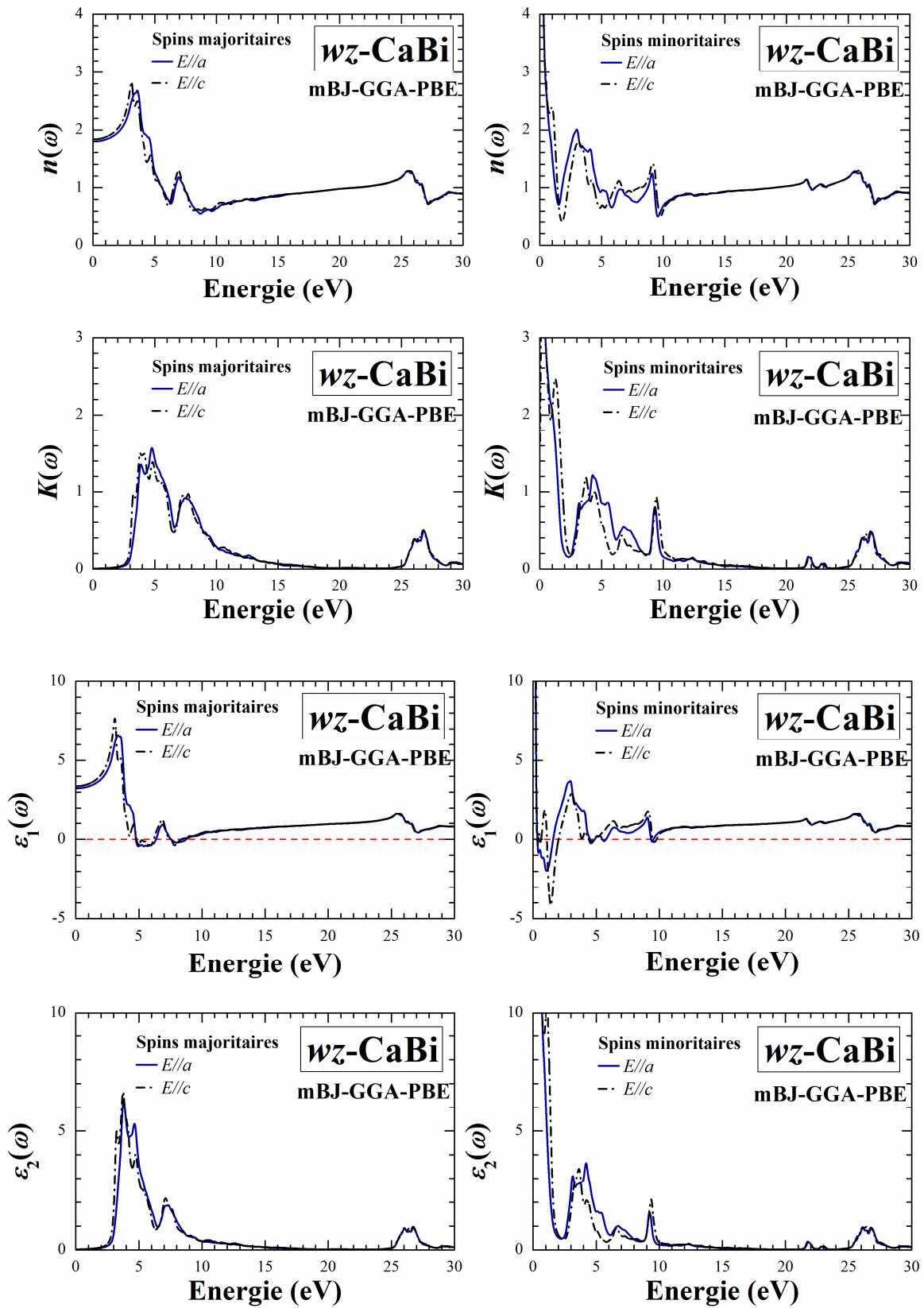
On peut observer que les spectres de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction suivent étroitement les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique complexe, respectivement.

L'indice de réfraction au-dessus de l'énergie des photons 5.56, 6.58 et 6.13 eV pour BaBi, SrBi et CaBi, respectivement, (voir les figures IV.1 à IV.6) diminue en dessous de l'unité.

Le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  est proportionnel à  $\varepsilon_2(\omega)$  (voir les figures IV.1 à IV.9). Il peut constituer un critère important pour le phénomène de fluorescence; quand le  $k$  est plus grand, la fluorescence sera plus élevée. Nos valeurs calculées dans mBJ-GGA-PBE atteignent un maximum aux environs de : 4.09, 4.20 et 4.74 eV pour WZ BaBi, SrBi et CaBi, respectivement. Il est clair que la valeur maximale de  $k(\omega)$  pour CaBi est plus élevée que celle pour le composé BaBi et SrBi, indiquant que CaBi présente une absorption ultraviolet beaucoup plus forte que BaBi et SrBi. À basse fréquence, le coefficient d'extinction est nul pour les deux composés, ce qui indique que les composés MBi (M = Ca, Sr et Ba) sont effectivement transparents.

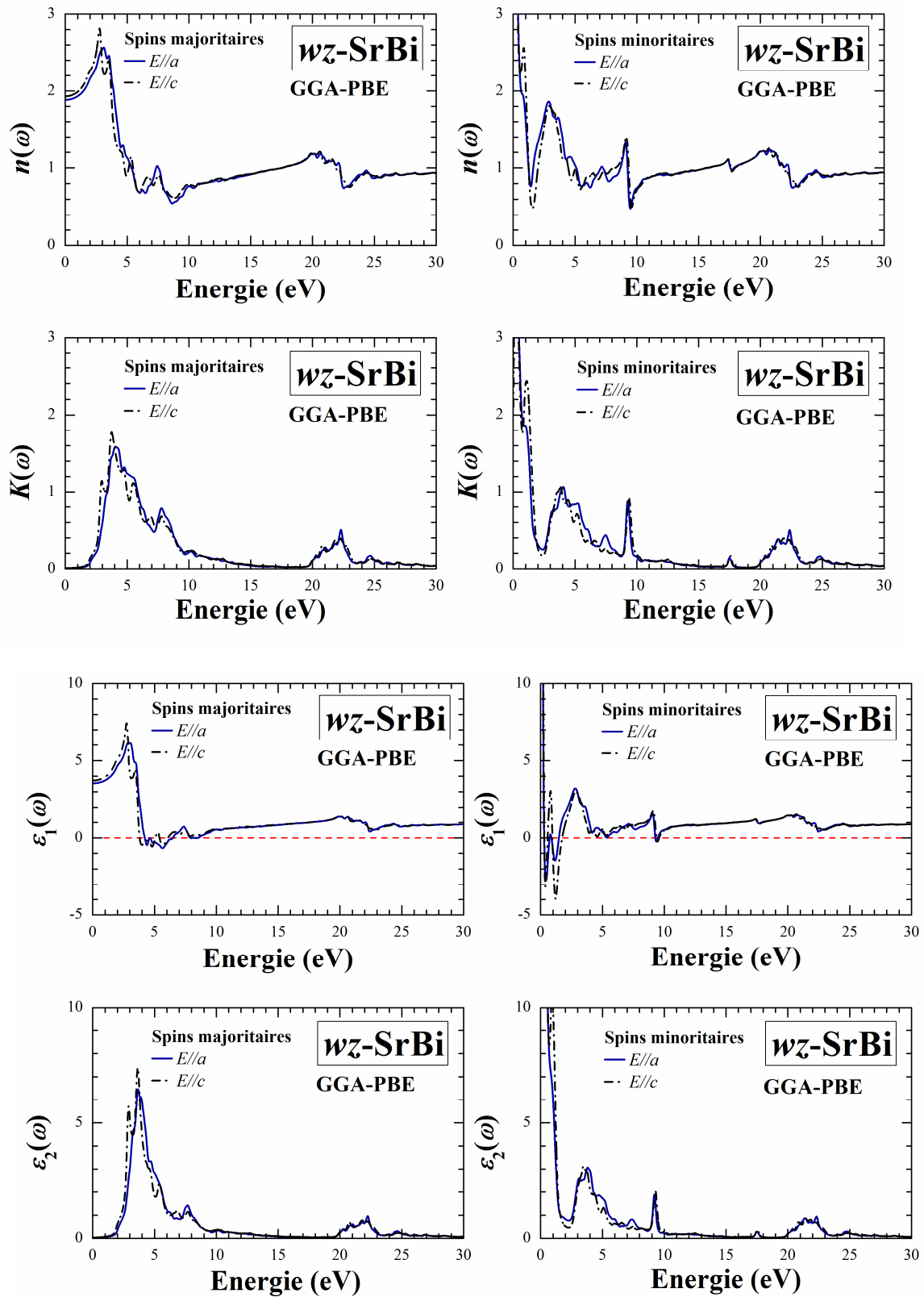


**Figure IV.1:** Dispersions de la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$ , la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ , de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  du CaBi, dans les polarisations  $xx$  et  $zz$ , obtenue par GGA-PBE dans la structure WZ.

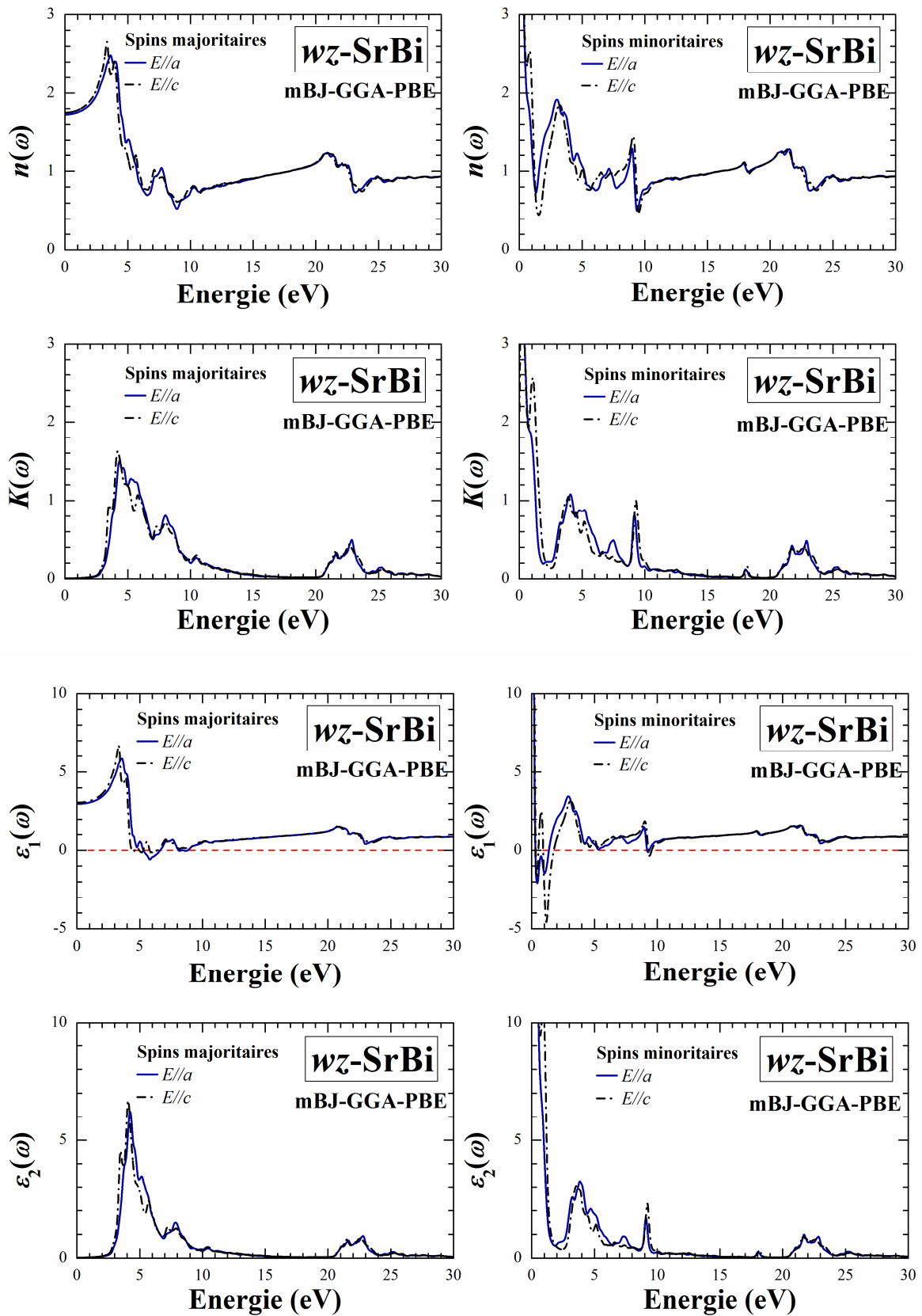


**Figure IV.2:** Dispersions de la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$ , la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ , de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  du CaBi, dans les polarisations  $xx$  et  $zz$ , obtenue par mBJ-GGA-PBE dans la structure WZ.

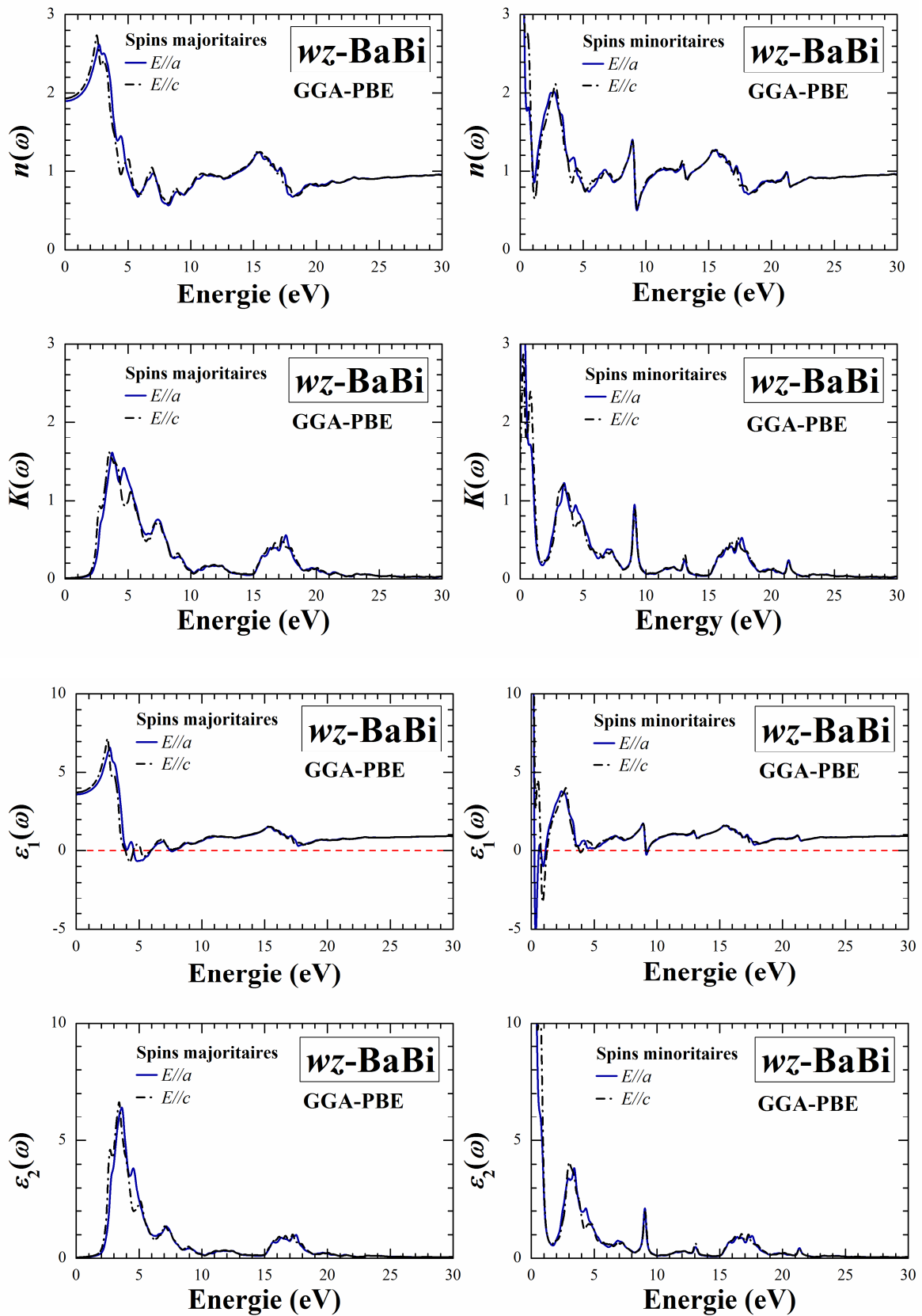




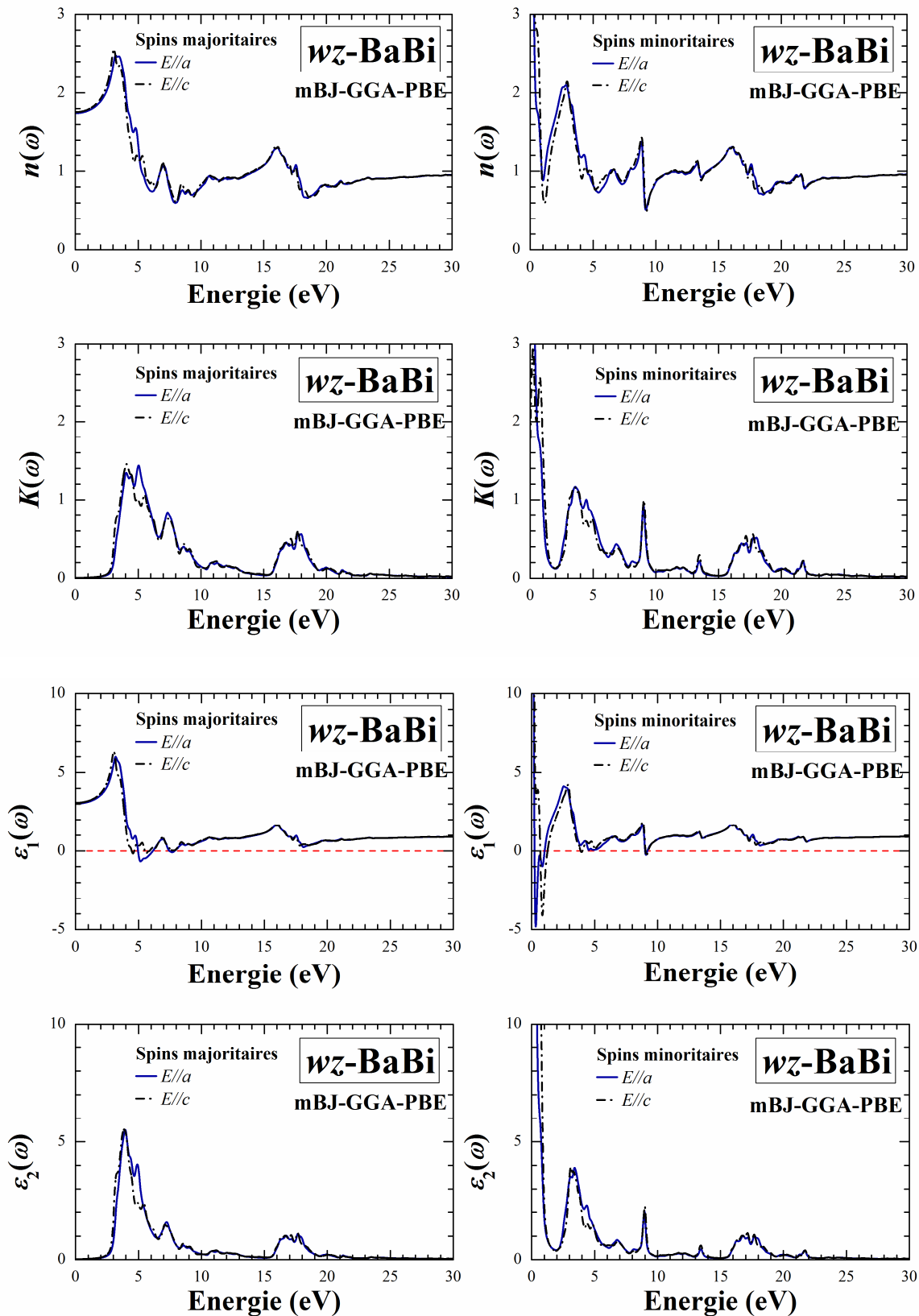
**Figure IV.3:** Dispersions de la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$ , la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$ , de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  du SrBi, dans les polarisations  $xx$  et  $zz$ , obtenue par GGA-PBE dans la structure WZ.



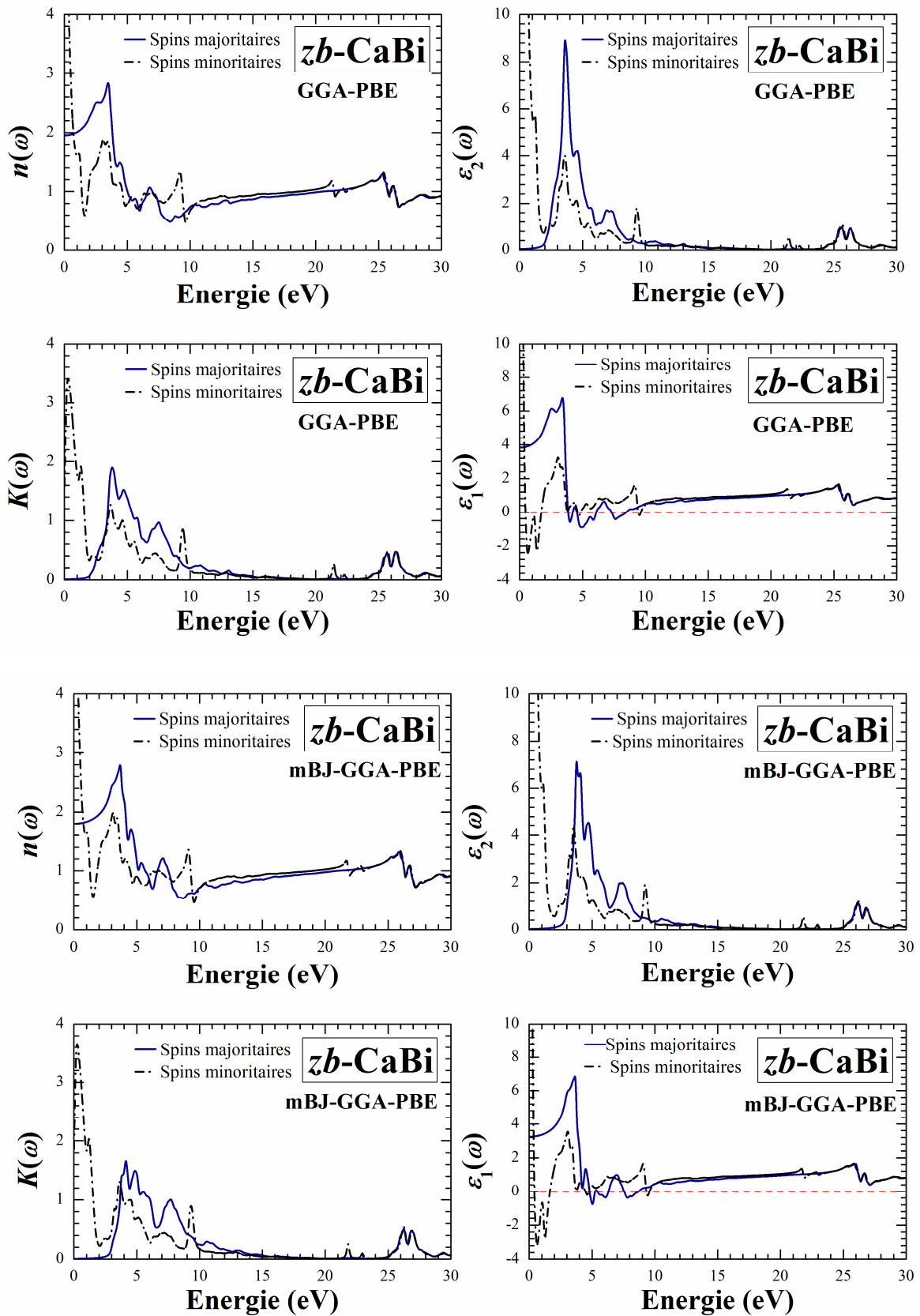
**Figure IV.4:** Dispersions de la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$ , la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ , de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  du SrBi, dans les polarisations  $xx$  et  $zz$ , obtenue par mBJ-GGA-PBE dans la structure WZ.



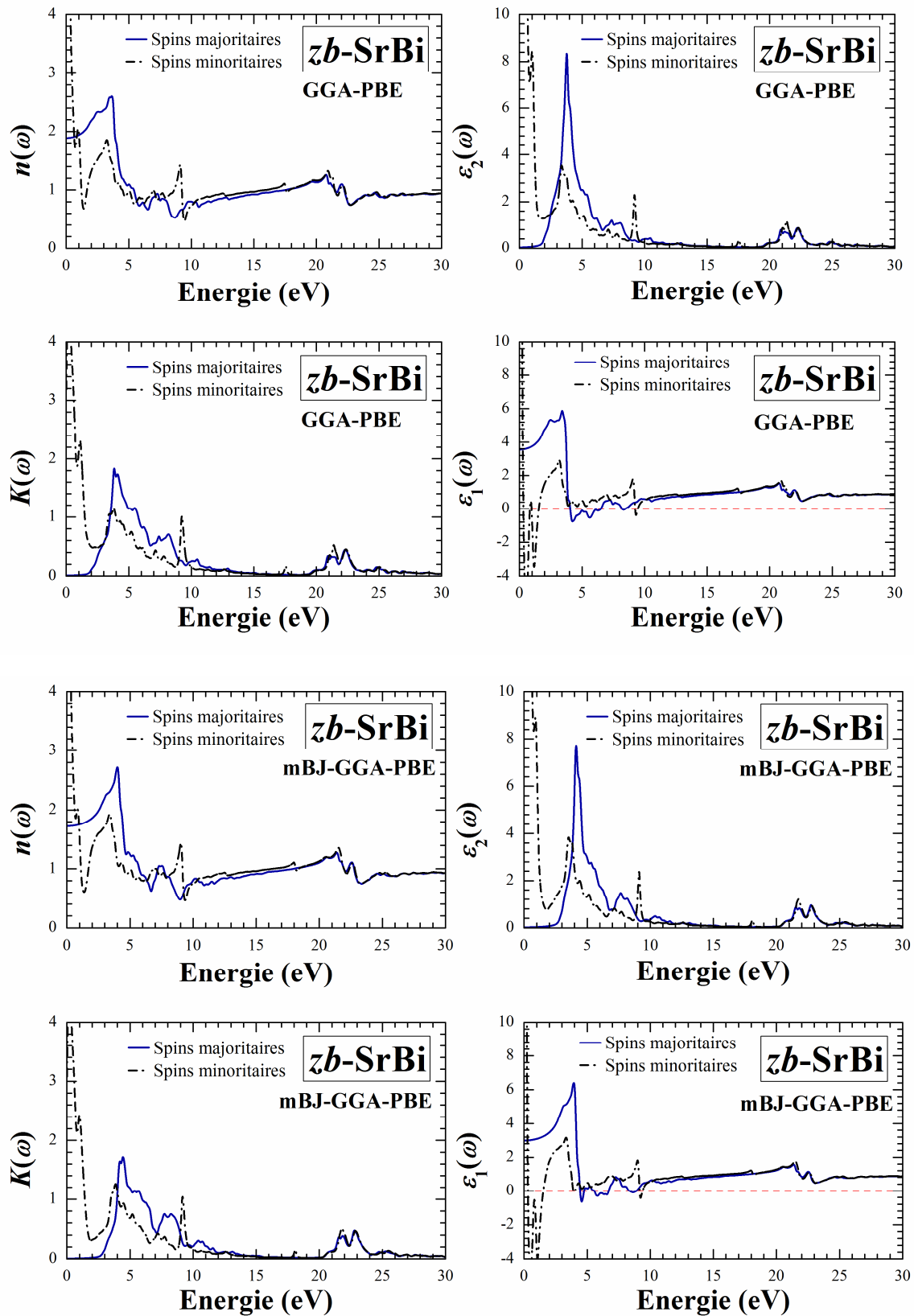
**Figure IV.5:** Dispersions de la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$ , la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$ , de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  du BaBi, dans les polarisations  $xx$  et  $zz$ , obtenue par GGA-PBE dans la structure WZ.



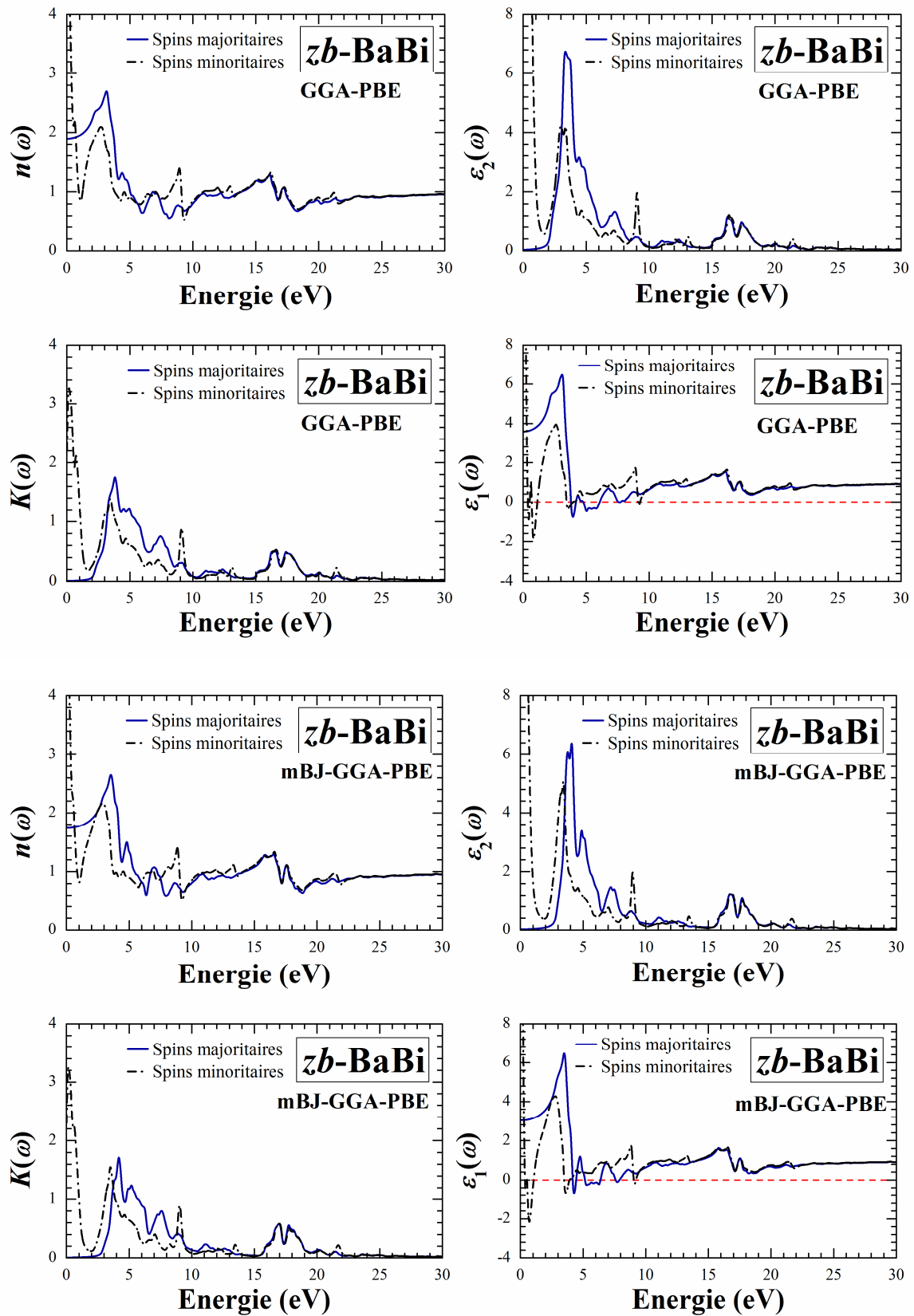
**Figure IV.6:** Dispersions de la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$ , la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$ , de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  du BaBi, dans les polarisations  $xx$  et  $zz$ , obtenue par mBJ-GGA-PBE dans la structure WZ.



**Figure IV.7:** Dispersions de la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$ , la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ , de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  du CaBi, obtenue par GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE dans la structure ZB.



**Figure IV.8:** Dispersions de la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$ , la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ , de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  du SrBi, obtenue par GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE dans la structure ZB.



**Figure IV.9:** Dispersions de la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$ , la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$ , de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  du BaBi, obtenue par GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE dans la structure ZB.

## **IV.4 Conclusion**

En effet, la diversité des méthodes d'approximations est tel qu'il est important d'avoir une idée de la méthode ou des méthodes les mieux appropriées pour déterminer les propriétés optiques de ces composés tels qu'on peut dire que les deux méthodes d'approximations (GGA-PBE, mBJ-GGA-PBE) donnent des valeurs proches ou pas l'une par rapport à l'autre. Les parties imaginaires de la fonction diélectrique montrent qu'il existe un gap optique pour le canal du spin-haut pour tous les composés étudiés, ce qui confirme notre observation précédente que le canal du spin-haut présente un caractère semi-conducteur. Alors que pour le canal du spin-bas, il existe une forte augmentation à basse énergie, ce qui est dû à des excitations intra-bande indirectes et confirmant nos résultats antérieurs que le spin-bas présente un caractère métallique. Cette découverte confirme notre conclusion précédente selon laquelle ces composés sont des matériaux ferromagnétiques demi-métalliques. Par conséquent, nos composés sont identifiés comme des candidats potentiels pour les applications spintroniques et les dispositifs électroniques haute performance.



## REFERENCES

- [1] H. Ehrenreich and H. Philipp, "Optical properties of Ag and Cu," *Physical Review*, vol. **128**, p. 1622, 1962.
- [2] M. Khan, A. Kashyap, A. Solanki, T. Nautiyal, and S. Auluck, "Interband optical properties of Ni<sub>3</sub>Al," *Physical Review B*, vol. **48**, p. 16974, 1993.
- [3] A. Reshak, H. Huang, H. Kamarudin, and S. Auluck, "Alkali-metal/alkaline-earth-metal fluorine beryllium borate NaSr<sub>3</sub>Be<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>9</sub>F<sub>4</sub> with large nonlinear optical properties in the deep-ultraviolet region," *Journal of Applied Physics*, vol. **117**, p. 085703, 2015.
- [4] A. H. Reshak and S. Auluck, "Electronic and optical properties of the 1 T phases of TiS<sub>2</sub>, TiSe<sub>2</sub>, and TiTe<sub>2</sub>," *Physical Review B*, vol. **68**, p. 245113, 2003.
- [5] A. Reshak and W. Khan, "The density functional study of electronic structure, electronic charge density, linear and nonlinear optical properties of single crystal alpha-LiAlTe<sub>2</sub>," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. **592**, pp. 92-99, 2014.
- [6] C. Okoye, "Theoretical study of the electronic structure, chemical bonding and optical properties of KNbO<sub>3</sub> in the paraelectric cubic phase," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. **15**, p. 5945, 2003.
- [7] M. Fox, "Optical properties of solids," ed: AAPT, 2002.
- [8] J. Sun, H.-T. Wang, J. He, and Y. Tian, "Ab initio investigations of optical properties of the high-pressure phases of ZnO," *Physical Review B*, vol. **71**, p. 125132, 2005.
- [9] F. Wooten, "Optical Properties of Solids 1972," *Academic: New York, NY*, p. 49, 1972.
- [10] A. P. Sakhya, D. Rai, A. Dutta, R. Thapa, and T. Sinha, "Electronic, optical and thermoelectric properties of PrMO<sub>3</sub> (M= Al, Ga, In) from first-principles calculations," *RSC Advances*, vol. **6**, pp. 59988-59997, 2016.
- [11] D. R. Penn, "Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors," *Physical Review*, vol. **128**, p. 2093, 1962.
- [12] M. Fox, "Optical properties of solids. Oxford master series in condensed matter physics," ed: Oxford University Press, Oxford, 2001.
- [13] F. Kong and G. Jiang, "Nonlinear optical response of wurtzite ZnO from first principles," *Physica B: Condensed Matter*, vol. **404**, pp. 2340-2344, 2009.

- [14] R. Ahuja, O. Eriksson, B. Johansson, S. Auluck, and J. Wills, "Electronic and optical properties of red HgI<sub>2</sub>," *Physical Review B*, vol. **54**, p. 10419, 1996.
- [15] G. Shwetha and V. Kanchana, "Optical isotropy in structurally anisotropic halide scintillators: Ab initio study," *Physical Review B*, vol. **86**, p. 115209, 2012.

**« *Une conclusion, c'est quand vous en avez assez de penser* »**  
**Herbert Albert Fisher (1865 - 1940)**

# **Conclusion Générale**

Après avoir établi trois chapitres pour les résultats obtenus, on va souligner l'intérêt et l'originalité de notre travail par cette conclusion. Pour cela, on va citer les différents points qu'on a traités avec les déductions correspondantes montrant ainsi l'intérêt et la nouveauté.

## **CONCLUSION GENERALE**

Cette thèse a été consacrée à l'étude du magnétisme dans les systèmes qui ne contiennent pas d'atomes de métal de transition ou de terre rare. En fait, le magnétisme basé sur les électrons *s* et *p* a été seulement expérimentalement observés et / ou théoriquement prédit d'exister dans un certain nombre de solides.

Comprendre le ferromagnétisme de type *p* dans ces composés hypothétiques peut offrir de nouvelles possibilités pour le développement de nano-structures ferromagnétiques à base du bismuth.

Les matériaux magnétiques demi-métalliques sont d'un grand intérêt pour la science des matériaux, car leur structure relativement simple reflète divers propriétés: électroniques, et magnétiques. Les propriétés de ces matériaux ont rendu possible le développement et la fabrication de divers dispositifs technologiques. Les études sur ces nouveaux matériaux sont d'une grande importance pour obtenir des informations sur leurs propriétés physiques dans le but d'améliorer les dispositifs en vue de leurs applications immédiats.

Après avoir établi un chapitre pour les résultats obtenus, on va souligner l'intérêt et l'originalité de notre travail par cette conclusion pour cela on cite les différents points qu'on a traités avec les déductions correspondantes montrant ainsi l'intérêt de la nouveauté.

Nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéairement augmentées et du potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour étudier les propriétés structurales, magnétiques, élastiques, électroniques et optiques des trois composés (BaBi, SrBi et CaBi ) ainsi que leurs propriétés magnétiques.

Pour l'application de la théorie de la DFT (Fonctionnelle de la densité de l'état fondamentale), nous avons montré au premier lieu l'évolution de cette fonctionnelle dès l'apparition de l'équation de Schrödinger, jusqu'à ce qu'elle devenue un choix pour le calcul quantique de la structure électronique de la matière, passant par les approximations de Hohenberg-Kohn, puis de Kohn-Sham. En second lieu, et en se basant sur la densité électronique en tant que quantité de base pour le calcul, nous avons présenté les formules (l'équation d'état reliant la pression appliquée au volume de la maille, paramètre de la maille, les constantes élastiques,...) de l'état fondamentale du système étudié.

Nous avons tout d'abord calculé les propriétés structurales de nos trois matériaux dans les cinq phases (NaCl, NiAs, ZB, CsCl et WZ). On a pu ainsi déterminer les paramètres du réseau d'équilibre ( $a$ ,  $c/a$ , et  $u$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivée ( $B'$ ) en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) avec et sans spin polarisé, nous notons aussi que pour MBI ( $M = \text{Ba, Sr et Ca}$ ) dans les structures NaCl, NiAs et CsCl, les paramètres du réseau pour la phase SP sont égaux à ceux pour la phase NSP. Les composés dans ces structures ne présentent aucun état du ferromagnétisme. Nous avons aussi calculé que la différence d'énergie totale entre les états non spin polarisé et spin polarisé  $\Delta E = E_{\text{NSP}} - E_{\text{SP}}$ , pour nos trois composés  $\Delta E$  est positive pour les structures ZB et WZ, donc ces composés sont stables dans la phase ferromagnétique, alors que  $\Delta E = 0$  pour les structures NaCl, NiAs et CsCl.

Nous avons constaté que les trois binaires sont ferromagnétique pour les deux structures zinc blende (ZB) et Wurtzite (WZ) dans le cas du calcul spin polarisé. En conclusion, ces trois matériaux peuvent présenter des propriétés ferromagnétiques, malgré l'absence des éléments magnétiques pour les deux structures zinc blende (ZB) et Wurtzite (WZ).

Du fait de l'intérêt technologique des structures ZB et WZ, on va étudier les propriétés élastiques, électroniques, optiques et magnétiques des composés MBi dans ces deux structures et examiner l'influence du paramètre réseau  $a$  sur les propriétés magnétiques.

Tous les composés MBi sont ferromagnétiques demi-métalliques dans les structures ZB et WZ, avec un moment magnétique total entier de  $2 \mu_B$  et  $1 \mu_B$  respectivement. La demi-métallicité se révèle également robuste par rapport à la compression du paramètre réseau et elle est maintenue jusqu'à la contraction du paramètre du réseau d'environ 20%, 13% et 6% pour CaBi, SrBi et BaBi respectivement.

Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux obtenus sur la base d'autres méthodes théoriques.

L'étude de la structure de bande a été faite pour chaque matériau en utilisant les deux approximations GGA et mBJ-GGA-PBE.

Pour le BaBi, CaBi et SrBi les structures de bande spin-bas sont métalliques, alors que celles du spin-haut sont décrits par une bande interdite (un gap) au niveau de Fermi. Nous pouvons constater que pour les trois composés, il y a un décalage des pics dans les états  $p$  du Bi entre les deux polarisations de spin. Cela indique que l'origine du magnétisme dans ces matériaux est due aux états  $p$  du Bi dans ces matériaux.

Par contre, il y a une grande divergence avec celle obtenu par l'approximation mBJ. Il faut noter que la modification apportée par mBJ apparaît surtout dans les bandes de conduction, les bandes de valences pour tous les types de calcul étant relativement les mêmes.

Les écarts non nuls du *gap demi-métallique* illustrent que nos composés MBi ( $M = \text{Ca, Sr et Ba}$ ) pour les deux structures WZ et ZB comme étant de vrais ferromagnétiques HM.

Le comportement élastique est d'un très grand intérêt pour divers domaines technologiques. Les constantes élastiques  $C_{ij}$  pour nos trois composés binaires sont présentées pour les deux structures zinc blende et wurtzite, aucun résultat expérimental n'est

disponible pour la comparaison. Nos résultats montrent que les constantes  $C_{ij}$  sont toutes positives. Les modules d'élasticités sont calculés suivant l'approximation de Hill, les résultats obtenus pour le module de compression  $B$ , le module de cisaillement  $G$  et le module de Young  $E$ , montrent que nos composés MBi (M=Ba, Sr, Ca) pour les deux phases sont ductiles, anisotrope et mécaniquement stable.

Pour les propriétés optiques La fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ , l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  ont été calculé avec les deux approximations GGA-PBE ainsi que mBJ-GGA-PBE

Nos résultats montrent que pour le spin-haut la partie imaginaire montre qu'il existe un espace optique pour tous les trois composés, ce qui confirme notre observation précédente selon laquelle le spin haut présente un caractère semi-conducteur. Alors que pour le spin-bas, il existe une forte augmentation à basse énergie, ce qui est dû à des excitations intra-bande indirectes et confirmant nos résultats antérieurs que le spin bas présente un caractère métallique. Ce comportement confirme notre conclusion précédente selon laquelle ces composés sont des matériaux demi-metalliques.

A partir des analyses, le pic principal dans la partie imaginaire du spin haut correspond aux transitions entre les états Bi- $p$  dans VB et les états (Ca, Sr, Ba) - $d$  dans CB. D'autre part, dans le spin bas, les pics correspondent principalement aux transitions des états (Ca, Sr, Ba) - $d$  ou Bi- $p$ . nous avons trouvé des valeurs de biréfringence négatives  $\Delta n(0)$  égales à -0.04, -0.04 et -0.05 pour BaBi, SrBi et CaBi, respectivement. Cette anisotropie dans les propriétés optiques est attendue pour les cristaux à faible symétrie.

Alors qu'avec mBJ-GGA-PBE nos matériaux sont isotropes  $\Delta n(0)$  sont égaux à 0. Les composés MBi (M = Ca, Sr et Ba) se révèlent optiquement isotropes dans la région de basse énergie bien qu'ils soient structurellement anisotropes. Cette propriété est très importante pour le développement des scintillateurs céramiques.



Nous pensons que, par cette multitude de résultats, ce mémoire apporte un ensemble d'aboutissements originaux. Les objectifs visés au début de ce travail ont été atteints et, même largement dépassés. Toutefois, certains résultats obtenus doivent être approfondis au moyen d'expériences à développer au niveau du laboratoire. Un effort particulier devra être porté sur cet aspect, qui constitue un domaine de recherche très ouvert.

## COMMUNICATIONS

1) S.Benatmane and B.Bouhafs

«A magnetic semiconductor in binary carbon-based compounds XC [X=Rb, K, Cs] ». International symposium on materials chemistry, 19-21 March 2018 Boumerdes-Algeria.

2) S.Benatmane and B.Bouhafs

«The ab-initio study of the electronic structure and magnetic proprieties of the full-heusleur compounds XN (X=Rb,K and Cs) within the modified Becke–Johnson exchange potential mBJ and LSDA». *Congrès de physique et chimie quantique 2017 UMMTO ,28-30 Mars 2017, Tizi Ouezou, Alegria.*

3) S.Benatmane and B.Bouhafs

«The optical properties of the TiO<sub>2</sub>: a first principles investigation within the modified Becke–Johnson exchange potential plus LDA and GGA». *The 2014 Spring Conference of the European Materials Research Society (E-MRS), 26-30 May 2014, Lille, France.*

4) S.Benatmane and B.Bouhafs

«The theoretical studies of the structural ,electronic and magnetic properties of the Co<sub>2</sub>CrGe». *The 1<sup>st</sup> international conference on nanoelectronics, communications and renewable energy ICNCRE13, September 22-23 2013, jijel .Algeria.*

5) S.Benatmane and B.Bouhafs

«Contribution to the study of the electronic and structural properties of some alkali metal oxides (CaO, BaO, SrO) ». *Workshop on metallurgy and materials innovents, April 28-30 2013, Oran, Algeria.*

6) S.Benatmane and B.Bouhafs

«The numerical simulation of structural and electronic proprieties of the detectors irradiation in the gallium nitride GaN». *The 2<sup>nd</sup> International Conference on energies, materials and environment CIEME 2012, December 02-03 2012, Khemis Miliana University, Algeria.*

7) S.Benatmane and B.Bouhafs

«The first principles of the electronic properties .magnetic and structural proprieties of compounds of the type  $II^A-V$ ». *First international workshop on magnetic materials and nanomaterials –MMN2012, 04-06 September 2012, university of Boumerdes, Algeria.*

8) S.Benatmane and B.Bouhafs

«Ferromagnetism in the half-heusler  $II^A-V$  compounds from first-principles calculations». *The 1<sup>st</sup> Scientific Day of electrical engineering, 15 April 2010, Mostaganem, Algeria.*

## **PUBLICATIONS**

- 1) H. Benaissa, S. Benatmane, S. Amari, K. O. Obodo, L. Beldi, H. Bendaoud, B. Bouhafs, «Ferromagnetism in RaBi with Zinc-Blende and Wurtzite Structures: ab-initio Prediction». *Journal of spin*, May 2018.
- 2) S. Benatmane, H. Bendaoud, L. Beldi, B. Bouhafs, S.Meçabih, B. Abbar, «Prediction of Half-Metallic Properties in Non-transition Metal-based Binary Compounds X Bi (X = Ba, Sr and Ca) with Zinc-Blende and Wurtzite Structures». *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, December 2017.