

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE : Sciences

DEPARTEMENT : Physique

N° :/2018.....



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : Physique

OPTION : PHYSIQUE DES MATÉRIAUX

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : AMARI Fouzi

Intitulé

**Transition de phase structurale à haute pression
et les propriétés électroniques des praséodymes
chalcogénides**

Soutenu le 26 /06 /2018 devant le jury composé de:

- | | | |
|--------------------|-----------|-----------|
| - Bounab Sabrina | U. M'sila | Président |
| - Baaziz Hakim | U. M'sila | Promoteur |
| - Charifi Zoulikha | U. M'sila | Examineur |
| - Ghellab Torkia | U. M'sila | Examineur |

Année universitaire : 2017/2018

Remerciements

Je remercie en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir accordé la puissance et la volonté pour terminer ce travail.

*Je remercie très sincèrement mon encadreur le Pr. **BAAZIZ Hakim** d'avoir proposé et dirigé ce travail, mais surtout d'avoir ménagé son temps pour mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires. Je suis très reconnaissant envers lui pour son aide, ses conseils, sa compétence, mais aussi pour sa bonne humeur et sa haute modeste.*

*Je remercie vivement madame **Bounab Sabrina**, docteur à l'université de M'sila, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury.*

*Je remercie également le professeur **Charifi Zoulikha** et le docteur **Ghellab Torkia** D'avoir accepté d'examiner mon travail.*

Je tiens également à remercier, tous les enseignants qui ont participé à notre formation.

Mes remerciements à ma famille, mes collègues et amis pour leur soutien, leur présence et leur encouragement.

Enfin, Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

AMARI Fouzi

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

A mes chers parents

Mon frère

Mes sœurs

Toute ma famille

Tous mes amis

AMARI Fouzi

Liste des figures

<i>Figures</i>	<i>Titres</i>	<i>Pages</i>
<i>Figure (I.1)</i>	L'organigramme du calcul self consistant de la théorie de la fonctionnelle de la densité.	17
<i>Figure. II.1</i>	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.	19
<i>Figure (II.2)</i>	Les fenêtres d'énergie multiple.	28
<i>Figure (II.3)</i>	L'organigramme des programmes du code Wien2K	31
<i>Figure. III.1.a</i>	La structure cristalline B1(NaCl) du composé PrX (X=P, As, Bi).	34
<i>Figure. III.1.b</i>	La structure cristalline B2(CsCl) du composé PrX (X=P, As, Bi).	34
<i>Figure. III.1.c</i>	La structure cristalline B3(Zinc blende) du composé PrX (X=P, As, Bi).	34
<i>Figure. III.1.d</i>	La structure cristalline Bh(hexagonal) du composé PrX (X=P, As, Bi).	35
<i>Figure. III.1.e</i>	La structure cristalline L10(tétragonal) du composé PrX (X=P, As, Bi).	35
<i>Figure. III.2.a</i>	La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas magnétiques et non magnétiques du composé PrP dans toutes structures cristallines calculées par GGA	39
<i>Figure. III.2.b</i>	La variation de l'énergie en fonction du volume du composé dans les deux cas magnétiques et non magnétiques PrAs dans toutes structures cristallines calculées par GGA	40
<i>Figure. III.2.c</i>	La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas magnétiques et non magnétiques du composé PrBi dans toutes structures cristallines calculées par GGA	41
<i>Figure. III.3.a</i>	La variation de l'énergie en fonction du volume du composé PrP dans toutes structures cristallines calculées par GGA	47
<i>Figure. III.3.b</i>	La variation de l'énergie en fonction du volume du composé PrAs dans toutes structures cristallines calculées par GGA	47

<i>Figure. III.3.c</i>	La variation de l'énergie en fonction du volume du composé PrBi dans toutes structures cristallines calculées par GGA	48
<i>Figure. III.4.a</i>	La variation de l'énergie en fonction du volume du PrP dans les phases B1, B2 et L10 calculée par GGA	50
<i>Figure. III.4.b</i>	La variation de l'énergie en fonction du volume du PrAs dans les phases B1, B2 et L10 calculée par GGA	51
<i>Figure. III.4.c</i>	La variation de l'énergie en fonction du volume du PrBi dans les phases B1, B2 et L10 calculée par GGA	52
<i>Figure.III.5.a</i>	La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du PrP dans les phases B1, B2 et L10 calculée par GGA	54
<i>Figure.III.5.b</i>	La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du PrAs dans les phases B1, B2 et L10 calculée par GGA	55
<i>Figure.III.5.c</i>	La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du PrBi dans les phases B1, B2 et L10 calculée par GGA	56
<i>Figure.III.6</i>	La première zone de Brillouin des structures CFC	59
<i>Figure. III.7.a</i>	La structure de bandes de composé PrP dans la phase B1 calculé par GGA et mBJ	60
<i>Figure. III.7.b</i>	La structure de bandes de composé PrAs dans la phase B1 calculé par GGA et mBJ.	61
<i>Figure. III.7.c</i>	La structure de bandes de composé PrBi dans la phase B1 calculé par GGA et mBJ	62
<i>Figure.III.8.a</i>	La densité d'états de PrP dans la phase B1 calculé par GGA et mBJ	65
<i>Figure.III.8.b</i>	La densité d'états de PrAs dans la phase B1 calculée par GGA et mBJ	66
<i>Figure.III.8.c</i>	La densité d'états de PrBi dans la phase B1 calculée par GGA et mBJ	67

Liste des tableaux

Tableaux	Titres	Pages
Tableau.(III.1)	Les valeurs des R_{MT} (A°), K_{point} et $R_{MT} \cdot K_{max}$ des composés PrX (X= As, P, Bi)	37
Tableau.III.2.a	Les propriétés structurales du PrP: Les constantes du réseau a, c et c/a, le module de compressibilité B, son dérivé B' et l'énergie totale minimale E_{min} . Calculées par GGA	43
Tableau.III.2.b	Les propriétés structurales du PrAs: Les constantes du réseau a, c et c/a, le module de compressibilité B, son dérivé B' et l'énergie totale minimale E_{min} . Calculées par GGA	44
Tableau.III.2.c	Les propriétés structurales du PrBi : Les constantes du réseau a, c et c/a, le module de compressibilité B, son dérivé B' et l'énergie totale minimale E_{min} . calculées par GGA	45
Tableau.III.3	Les valeurs de la pression de transition (P_t) en GPa calculées par les deux méthodes.	57
Tableau.III.4	Les valeurs des gaps d'énergie E_g (eV) pour les composés PrX (X=P, As, Bi) dans la phase B1 calculées par GGA et mBJ.	63
Tableau.III.5	Les différents types de polarisation en spin	69
Tableau (III.6)	La densité électronique totale $N(E_F)$ up et down de Fermi par les deux approximations GGA et mBJ avec la polarisation P pour les composés PrX (X=P, As, Bi).	69
Tableau .III.7	Les valeurs théoriques du moment magnétique (m_0) calculées pour les PrX (X= P, As, Bi) par l'approximation GGA et mBJ.	71

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références.....	4

Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1. Introduction	5
I.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin	6
I.3. L'approximation de Born- Oppenheimer	7
I.4. L'approximation de Hartee-Fock.....	8
I.5. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT).....	9
I.5.1. Origine de la DFT.....	9
I.5.2. L'approximation de Thomas-Fermi	10
I.5.3. Le théorème de Hohenberg et Kohn.....	11
I.5.3.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn.....	11
I.5.3.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	11
I.5.4. Les équations de Khon et Sham.....	12
I.6. Différents types de fonctionnelles.....	13
I.6.1. Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	13
I.6.2. L'approximation mBJ.....	14
I.7.L'auto-cohérence dans les calculs.....	16
Références.....	18

Chapitre II : la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

II.1. Introduction	19
II.2. La méthode des ondes planes augmentées APW.....	19
II.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	21
II.4. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l).....	22
II.5. Constructions des fonctions radiales.....	23
II.5.1. Les fonctions radiales non relativistes.....	24
II.5.2. Les fonctions radiales relativistes.....	25

II.6. Amélioration de la méthode FP-LAPW.....	27
II.6.1. Les fenêtres d'énergie multiple.....	27
II.6.2. Développement en orbital local (LAPW+LO)	28
II.7. Le code Wien2k.....	29
Références.....	32

Chapitre III : résultats et discussions

III.1. Introduction.....	33
III.2. La structure cristalline des composés PrX (X=P, As, Bi)	33
III.3. Détails de calcul.....	35
III.4. Les Propriétés structurales et transition de phase.....	38
III.4.1. Détermination des paramètres structuraux des composés PrX (X=P, As et Bi)	38
III.4.2. Etude de la stabilité des phases des composés PrX (X=P, As et Bi)	46
III.4.2.1. La pression de transition structurale.....	49
III.5.les Propriétés électroniques des PrX (P, As, Bi)	58
III.5.1. La structure de bandes d'énergie.....	58
III.5.2. La densité d'états électronique.....	64
III.6. Les propriétés magnétiques des PrX (P, As, Bi)	70
III.6.1. Rappel de magnétisme.....	70
III.6.2. Moment magnétique des composés PrX (X=P, As et Bi)	70
Références.....	72
Conclusion générale.....	74

Introduction
générale

Introduction générale :

Les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement des électrons qui le forment. Le but principal de la théorie de la matière condensée est de résoudre le problème de la structure électronique des solides. La théorie de la structure électronique est utile à la fois pour comprendre et interpréter les résultats expérimentaux et pour servir comme moyen de prédiction.

Les théoriciens physiciens et chimistes ont développés plusieurs méthodes de calcul permettant la prédiction des propriétés de la matière condensée, telles que les propriétés structurales, élastiques, électroniques, mécaniques, optiques, magnétiques...etc. Ces méthodes de calcul peuvent être classées en deux catégories : (i) les méthodes dites semi-empiriques et (ii) les méthodes ab-initio (premiers principes).

Les méthodes ab-initio sont basées sur les principes de la mécanique quantique sans faire recours aux données expérimentales. Les machines et les codes de calculs ont subis un avancement focalisé en matières (*Hardware*) et en logiciels (*Software*) dans très peu de temps. Une adaptation entre la matière développée et les logiciels ab-initio ont permis une excellente exploration des propriétés physiques fondamentales de la matière condensée. Ces méthodes sont utilisées pour renforcer l'interprétation des phénomènes expérimentaux et /ou de guider, de remplacer parfois les expériences actuelles avec une précision considérable.

Les premières méthodes quantiques développées dans ce but sont celles de Hartree –Fock [1,2]. Moyennant certaines approximations, a transformé la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients : elles nécessitent un calcul énorme pour un solide, et surtout, elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons. La théorie de la fonctionnelle de densité « DFT » qui est fondé sur les deux théorèmes d'Hohenberg et Kohn [3] résoudre ces problèmes, où l'énergie totale de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique. Le développement continu des approximations et son formalisme comme l'échange corrélation d'électrons, ainsi le facteur d'amélioration des techniques de calcul de la structure des bandes [4].

Parmi Les modèles de calcul, ab-initio qui est directement issue de l'équation de Schrödinger et qui permet d'avoir un accès à toutes les propriétés physico-chimiques du système.

Ces modèles font intervenir seulement les paramètres physiques fondamentaux et ne contiennent aucun paramètre empirique [5]. Les atouts de ces méthodes sont leurs prédictibilités, comme il est possible d'atteindre les zones thermodynamiques inaccessibles à l'expérience, ainsi de pouvoir traiter a priori n'importe quel élément.

Parmi les méthodes ab-initio les plus connues sont les plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) utilisée pour le calcul des propriétés physiques des matériaux. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. D'ailleurs, son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines et pourrait atteindre une centaine de milliers dans les prochaines années. Contrairement aux méthodes empiriques ou semi-empiriques qui utilisent des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres de départ, la méthode des ondes planes augmentées linéarisée (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT n'utilise que les propriétés intrinsèques des matériaux

Les matériaux des terres rares ont la grande signification en ce qui concerne leurs propriétés structurales, magnétiques, optiques et électroniques. Donc beaucoup d'effort de recherche a été concentré en compréhension de leurs propriétés physiques et l'application pratique. La classification des terres rares et leurs composés, en termes de leurs valences, fournit une explication élémentaire de leurs propriétés physiques et aussi la formation d'une vaste gamme de structures magnétiques. Théoriquement, les propriétés électroniques des composés des terres rares sont principalement déterminées par le degré de localisation du 4f des électrons.

Actuellement, les praséodymes chalcogénides ont attirés la grande attention en raison de leur application potentielle dans la spintronique et le spin filtrant des dispositifs et aussi pour l'hyperfine a amélioré le rafraîchissement nucléaire et a ainsi ouvert un nouveau domaine pour le développement des dispositifs électroniques comme des transistors de base métallique. La connaissance des propriétés structurales, élastique, dynamiques et thermodynamiques de ces composés est importante dans le développement.

Ce mémoire a pour but d'étudier les propriétés structurales et électroniques des praséodymes chalcogénides PrX ($\text{X}=\text{P}, \text{As}, \text{Bi}$) dans les phases B1(NaCl), B2(CsCl), B3 (zinc blende), Bh(hexagonale) et L10(tétragonale), ainsi que la stabilité de leurs structures cristallines.

Le travail présenté dans cette mémoire est organisé comme suit : une introduction générale sur les matériaux à étudier suivie du chapitre I consacré au formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) où nous avons exposé les notions de base et les différentes approximations utilisées dans cette théorie. Dans le deuxième chapitre, nous rappelons le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) qui est implémenté dans le code de calculs ab-initio WIEN2k qui nous a permis d'étudier les propriétés aussi bien électroniques de nos systèmes. Ensuite, on présente dans le troisième chapitre notre contribution à l'étude des différentes propriétés physiques de ce composé, faisant une analyse des propriétés structurales, la transition de phase en fonction de la pression hydrostatique et les propriétés électroniques. Aussi nous avons étudié les propriétés magnétiques (moment magnétique) du PrX (X= P, As, Bi). Enfin, on termine par une conclusion générale.

Références :

- [1] D.R. Hartree, Proc. Camb. Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [2] V. Fock, Z. Phys .61, 126(1930).
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [4] D. M. Ceperley, B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method", Phys Rev. Lett., 45, 566-569 (1980).
- [5] M. Segall, P. Linda, M. Probert, C. Picart, P. Hasnip, S. Clark, M. Payne, J. Phys. Condens. Matter, 14 2717 (2002).

Chapitre I

La théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)

I.1. Introduction :

Depuis l'avènement de la mécanique quantique, la description d'un système de particule en interactions (ou problème de N corps) a fait l'objet d'incessantes recherches, qui sont d'une importance extrême lorsque l'on veut décrire le plus fidèlement la structure électronique d'un solide. Le problème à N corps n'admettant pas de solution analytique, plusieurs méthodes ont été proposées afin de résoudre l'équation de Schrödinger [1].

Dans ce chapitre, nous allons discuter les différents niveaux d'approximation nécessaire à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe.

L'approximation adiabatique (comme un premier niveau des approximations) consiste à la séparation des mouvements nucléaires et électroniques. Puis on passe au deuxième niveau des approximations, on montre deux méthodes HF et DFT, l'approximation de Hartree-Fock se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonction spin orbitales mono électronique, et DFT où l'énergie totale de l'état fondamentale est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$.

Les calculs ab-initio cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables. Le point de départ de tous les développements de ces méthodes est l'équation de Schrödinger [1].

I.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin :

Considérons un système matériel constitué par n électrons et N noyaux atomique. Tous l'information est contenue dans la fonction d'onde, dont est régie par l'équation de Schrödinger indépendante du temps [1]:

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

Avec :

H : Opérateur hamiltonien qui contient l'énergie cinétique et l'énergie potentielle des particules.

ψ : La fonction d'onde du système.

E : L'énergie totale du cristal.

Généralement, l'opérateur hamiltonien s'écrit :

$$H = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{e-n} \quad (\text{I. 2})$$

Avec :

L'énergie cinétique des électrons T_e :

$$T_e = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_e} = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \quad (\text{I. 3})$$

L'énergie cinétique des noyaux T_n :

$$T_n = \sum_{i=1}^n \frac{P_i^2}{2M_n} = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2M_n} \Delta_i \quad (\text{I. 4})$$

Le potentiel d'interaction électron-électron V_{e-e} :

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I. 5})$$

Le potentiel d'interaction noyau-noyau V_{n-n} :

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (\text{I. 6})$$

Le potentiel d'interaction noyau-électron V_{e-n} :

$$V_{e-n} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (\text{I.7})$$

$\vec{r}_i = 1 \dots N$ Représente les coordonnées des électrons.

$\vec{R}_\alpha = 1 \dots n$ Sont les coordonnées des noyaux.

La fonction d'onde Ψ dépend des coordonnées de toutes les particules, c'est -à-dire :

$$(T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{e-n})\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (\text{I.8})$$

Toutes les propriétés observables du système électron-noyau sont contenues dans l'équation(I.2) . Il suffit de résoudre l'équation pour avoir ses propriétés physiques et chimiques.

Mais la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système de $(N_e + N_N)$ corps en interaction est très compliqué. Pour les systèmes poly-électroniques l'équation contient $3n(z + 1)n$ variables, donc il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée. Les trois niveaux principaux de simplification généralement utilisés sont :

- 1- L'approximation de Born-Oppenheimer ou l'approximation adiabatique.
- 2- L'approximation de Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.
- 3- Les approximations inhérentes à la résolution des équations.

I.3. L'approximation de Born- Oppenheimer :

Cette approximation [2] se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé. Par conséquent, on considère que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes fixes. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ($T_n = 0$) et l'énergie coulombienne (V_{n-n} due à la répulsion entre les noyaux) devient une constante. A ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons + M noyaux, à la résolution de l'équation de

Schrödinger pour un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux. Donc l'hamiltonien des électrons H_e est donné par :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (\text{I.9})$$

$$H_e = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (\text{I.10})$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$H_e \psi = E_e \psi \quad (\text{I.11})$$

E_e : représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ créé par des noyaux fixes.

Malgré ces simplifications, la résolution de cette équation reste extrêmement ardue car pour un système à n électrons elle dépend de $3n$ coordonnées d'espace. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree [3].

I.4. L'approximation de Hartree-Fock :

En 1927, Hartree propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes poly-électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes mono-électroniques [3].

A chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\Psi = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \cdot \Psi_3(r_3) \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{I.12})$$

En 1930, Fock a corrigé la méthode de Hartree qui ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde [4]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli [5], deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique.

La méthode de Hartree-Fock [4] permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à n électrons et N noyaux dans laquelle la fonction d'onde poly-électronique Ψ_{HF} est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater [6] composé de spin orbitales mono-électroniques qui respectent l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_2)\dots\psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\dots\psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots \quad \quad \quad \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1)\psi_N(\vec{r}_2)\dots\psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (I.13)$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est un facteur de normalisation [7] :

Ce déterminant qui permet de calculer les fonctions d'ondes et minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes mono-électroniques ψ_i . On se ramène ainsi à une équation d'onde mono-électronique qui est une généralisation de l'équation de Hartree :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_X(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E\psi_i(\vec{r}) \quad (I.14)$$

$V_x(\vec{r})$ est le terme de Fock définit par son action sur une fonction d'onde $\psi_i(\vec{r})$:

$$V_x(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) = - \sum \delta_{\sigma_i\sigma_j} \psi_j(\vec{r}) \int \frac{\psi_j^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (I.15)$$

I.5. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT) :

I.5.1. Origine de la DFT :

Utiliser la densité comme variable en lieu et à la place de la fonction d'onde est l'idée qui a été suggérée par Thomas et Fermi en 1927 [8,9]. Ils ont proposé de modéliser le terme cinétique de l'équation de Schrödinger par une fonctionnelle particulière explicite de la densité. Le point faible de cette approche résidait dans l'expression de l'énergie cinétique qui ne prenait pas en compte les orbitales atomiques (elle ne permet pas d'expliquer la liaison covalente par exemple) et aussi la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange. Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant à ce dernier une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique, mais le terme de corrélation électronique restait toujours absent dans cette nouvelle approche. Néanmoins, utiliser la densité conduit à des résolutions plus simples que dans le cas de la fonction d'onde. L'approche de Hohenberg et Kohn a permis de fixer un cadre de travail rigoureux permettant de s'affranchir de toute approximation.

I.5.2. L'approximation de Thomas-Fermi :

La théorie de la fonctionnelle de la densité tire ses origines du modèle de Thomas-Fermi. Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique Thomas et Fermi (1927) [8,9] avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie cinétique et l'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogène pour construire les mêmes quantités pour le système inhomogène de la façon suivant :

$$E_\alpha = \int E_\alpha[\rho(r)]dr \quad (I.16)$$

Où $E_\alpha[\rho(r)]$ représente la densité d'énergie correspondante à la portion α pour le gaz homogène d'électrons, cette méthode repose sur un modèle statistique afin que d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée était de postuler que les électrons sont distribués d'une manière uniforme dans l'espace des phases, dans chaque volume $V = l^3$ on a un certain nombre fixe des électrons N et nous supposons que les électrons de chaque cellule sont des fermions indépendants à la température 0 K [10].

Pour chaque élément volumique d^3r il est possible de remplir une sphère d'espace de mouvement jusqu'au rayon de Fermi p_f [11] :

$$V = \frac{4}{3}\pi p_f^3(r) \quad (I.17)$$

Le nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne :

$$n(r) = \frac{8}{3l^3}\pi p_f^3 \quad (I.18)$$

L'énergie cinétique du gaz homogène est donnée par la formule suivante :

$$T = \frac{3}{5}\rho E_f \quad (I.19)$$

Ça veut dire que la densité d l'énergie cinétique est donnée comme ce suit :

$$E(\rho) = \frac{3}{5} * \frac{\hbar}{2m} (3\pi^2)^{\frac{5}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad (I.20)$$

Donc l'énergie cinétique est écrite sous la forme :

$$T_{TF} = C_K \int \rho(r)^{\frac{5}{3}} dr \quad (I.21)$$

Avec $C_K = 3(3\pi^2)^{2/3}/10 = 2.871 u. a$, c'est-à-dire que le système inhomogène est considéré localement comme étant un système homogène, c'est la même approximation utilisée dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le point faible de cette démarche réside cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitales et ne lui permet pas d'atteindre une précision satisfaisante.

Un peu plus tard, Dirac [12] a proposé que les effets d'échange soient pris en compte en incorporant un terme correspondant à la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène d'électrons. Toutes ces approximations auparavant ont contribué au développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

I.5.3. Le théorème de Hohenberg et Kohn:

C'est en 1964 que Hohenberg et Kohn [10] établissent deux théorèmes qui constituent les bases de la DFT.

I.5.3.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Il s'énonce comme suit : « *toute propriété physique d'un système à N électrons soumis à l'effet d'un potentiel extérieur (V_{ext}) statique peut s'écrire, dans son état fondamental, comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$* ».

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, alors elle détermine aussi de manière unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système. Ainsi pour un système donné, l'énergie s'écrit comme il suit :

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{ext}(r) d(r) \quad (I.22)$$

Avec $F_{HK} = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)]$, qui est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn contenant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle dues à l'interaction répulsive électron-électron.

I.5.3.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [10] est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde :

$$\frac{\partial E(\psi)}{\partial(\psi)} = 0 \quad (I.23)$$

Mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\left(\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right)_{\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (I.24)$$

$\rho_0(\vec{r})$ Est la densité électronique de l'état fondamental. Ce deuxième théorème stipule que pour tout système multiélectronique avec un nombre d'électron N et un potentiel extérieur V_{ext} . L'énergie totale du système $E[\rho(\vec{r})]$ atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$:

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (I.25)$$

La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique, Hohenberg et Kohn ont exprimé cette fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ selon l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (I.26)$$

Dans laquelle $V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur ces particules et $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn. Malheureusement le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$. Il n'existe pas une formulation exacte pour exprimer l'énergie cinétique comme une fonctionnelle de la densité électronique. Les équations de Kohn et Sham [13, 14, 15] présentent la seule solution de ce problème qui est établie dans l'objectif de fournir des fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn [10].

1.5.4. Les équations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham ont eu l'idée, en 1965 [13] de considérer un système fictif de N électrons indépendants dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par N orbitales ψ_i de électrons, et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction. L'équation de Schrödinger est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn-Sham [15] qui est en fait une équation de Schrödinger avec un

potentiel effectif dans lequel des quasi-particules se déplacent. Les équations de Kohn-Sham sont couplées par la densité électronique $\rho(r) = \sum_i \psi_i(r)^* \psi_i(r)$ couplage inclus dans la solution obtenue d'une manière itérative. Pour l'expansion d'orbitales en terme de base de fonctions d'ondes, différentes bases peuvent être utilisées. Une fois ce choix fixé, les orbitales sont utilisées pour trouver une meilleure densité ρ à travers un cycle auto-cohérent. Kohn et Sham, ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto cohérente (self consistent) de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, appelées équations de Kohn et Sham :

$$-\left\{\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(r)\right\}\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \quad (I.27)$$

$$\rho(r) = \sum_{occup} |\psi_i(r)|^2 \quad (I.28)$$

$$V_{KS} = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (I.29)$$

Avec :

$V_{XC}(r)$: Le potentiel d'échange et de corrélation qui est donné par :

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (I.30)$$

$V_{ext}(r)$: Représent le potentiel ionique.

$V_H(r)$: Représente le terme de Hartree donné par :

$$V_H(r) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (I.31)$$

L'énergie totale est obtenue à partir de la résolution des équations de Kohn et Sham à l'aide de l'équation suivante :

$$E(\rho) = \sum_{ioccup} \varepsilon_i - \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{XC}(\rho) - \int V_{XC}(r) \rho(r) dr \quad (I.32)$$

I.6. Différents types de fonctionnelles:

I.6.1. Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Dans le cadre de la GGA [16], la contribution de chaque unité de volume à l'énergie d'échange-corrélation du système ne dépend pas seulement de la densité locale au sein de ce

volume, mais également de la densité au sein des autres volumes voisins. L'énergie d'échange-corrélation sera donc exprimée en fonction de la densité électronique mais aussi du gradient de celle-ci :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int f_{XC}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (I.33)$$

Où f_{XC}^{GGA} est une fonctionnelle de la densité locale et son gradient dépendante de la densité électronique et de son gradient.

L'approximation GGA donne des meilleurs résultats pour les énergies totales, les énergies de cohésion.

I.6.2. L'approximation mBJ:

La structure électronique des solides périodiques peut être calculée en utilisant les équations de Kohn et Sham données par:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff},\sigma}^{\text{K-S}}(r) \right) \psi_{i,\sigma}(r) = \varepsilon_{i,\sigma} \psi_{i,\sigma}(r) \quad (I.34)$$

Où $\psi_{i,\sigma}$: sont les fonctions d'onde mono électronique.

Le potentiel effectif de Kohn et Sham s'écrit comme suit :

$$V_{\text{eff},\sigma}^{\text{KS}} = V_{\text{ext}} + V_{\text{H}} + V_{\text{xc},\sigma} \quad (I.35)$$

$V_{\text{eff},\sigma}^{\text{KS}}$: est la somme du potentiel externe de Hartree et le terme d'échange-corrélation. Dans ceci les deux premiers termes sont calculés précisément tandis que le terme d'échange-corrélation nécessite des approximations.

Les fonctionnelles approximatives les plus généralement utilisées pour les solides sont l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de gradient généralisée (GGA). Bien que LDA et GGA sont des approximations fiables pour le calcul de nombreuses propriétés des solides liées à l'énergie de l'état fondamental, comme les constantes élastiques, La stabilité des différentes structures, le volume théorique et le module de compressibilité, elles ne sont pas toujours suffisantes pour une description correcte de diverses propriétés. Telles que la structure de bandes pour beaucoup de semi-conducteurs et isolants.

Récemment, Tran et Blaha ont proposé une approximation alternative pour améliorer le calcul du gap énergétique en modifiant le potentiel de **Becke-Johnson**. La fonctionnelle de **Tran** et Blaha [17] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de **Becke** et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que **LDA** [16] ou PBE (la version du GGA pour les solides) [4].

La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et **Johnson** [18] est comme suit:

$$v_{x;\sigma}^{\text{mBJ}}(r) = cv_{x;\sigma}^{\text{BR}}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{I. 36})$$

Avec:

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2 \text{ La densité électronique.}$$

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}|^2 \text{ La densité d'énergie cinétique.}$$

$$v_{x,\sigma}^{\text{BR}}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left[1 - e^{X_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} X_{\sigma}(r) e^{-X_{\sigma}(r)} \right]: \text{ Le potentiel de Becke-Roussel}$$

Le potentiel de Becke-Roussel est introduit pour minimiser le potentiel coulombien.

$X_{\sigma}(r)$ est déterminé par une équation non-linéaire impliquant ρ_{σ} , $\nabla \rho_{\sigma}$, $\nabla^2 \rho_{\sigma}$ et t_{σ}

La fonction b_{σ} est donnée par:

$$b_{\sigma} = \left[\frac{x_{\sigma}^3 e^{-x_{\sigma}}}{(8\pi\rho_{\sigma})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I. 37})$$

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans Beck et Johnson [18]. La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre c dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend $c=1$ on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [18]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne $\frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)}$.

La forme proposée pour c est la suivante:

$$c = \alpha + \beta \left(\left(\frac{1}{V_{\text{cell}}} \int \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I. 38})$$

α et β sont deux paramètres libre, V_{cell} le volume de la cellule unitaire du système.

$$\alpha = -0.012 \quad \text{et} \quad \beta = 1.023 \text{bohr}^{1/2}$$

I.7.L'auto-cohérence dans les calculs :

La résolution des équations de Kohn-Sham pour les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution de ces équations se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (I.1). On commence par une densité d'essai ρ_{in} pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule la matrice de (K-S), et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de (K-S), à cette étape, en calculant la nouvelle densité ρ_{out} . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante:

$$\rho_{\text{in}}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{\text{in}}^i + \alpha\rho_{\text{out}}^i \quad (\text{I. 39})$$

i : représente l' $i^{\text{ème}}$ itération.

α : Un paramètre de mélange (mixage).

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée [9].

On peut représenter cette procédure par le schéma ci-dessous.

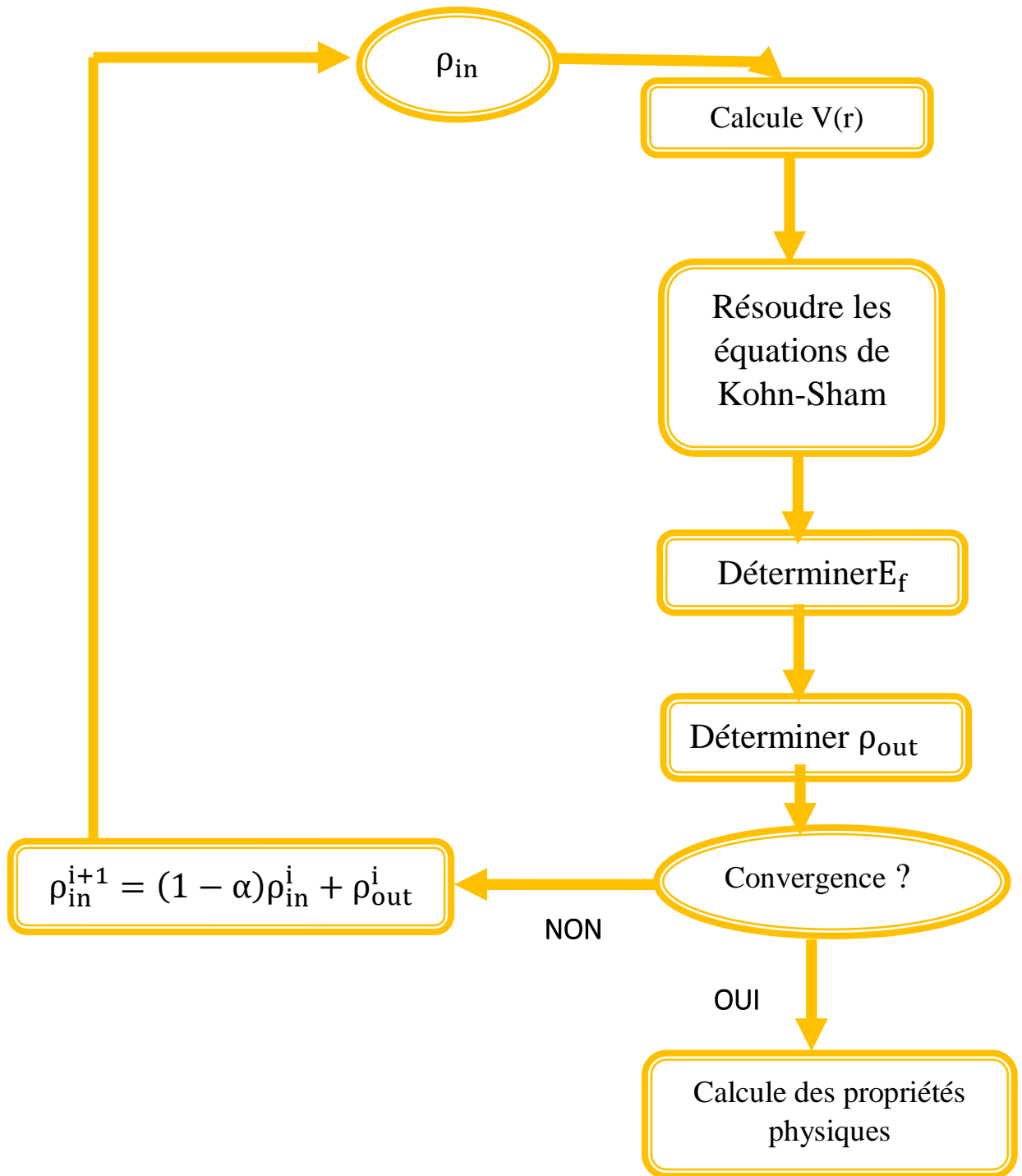


Figure.I.1 : L'organigramme du calcul self consistant de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Références :

- [1] C. Kittel, introduction à la physique de l'état solide, (1996).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [3] D.R. Hartree, Proc.Camb.Philos.Soc.24, 89 (1928).
- [4] V. Fock, Z.Phys.61, 126 (1930), 62, 795 (1930).
- [5] W. Pauli Jr., Z. Phys. 31, 765 (1925).
- [6] J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [7] J.C. Slater, Phys. Rev. 34, 1293 (1929).
- [8] L. H. Thomas, Pro. Cambridge Philos. Soc. 23,542 (1927).
- [9] E. Fermi, Z. phys. 48, 73 (1928).
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [11] Norman H. March, Electron Density Theory of atoms and Molecules, Elsevier Science& Technology Books, 339 (1997).
- [12] P. A. M. Dirac. Proc. Cambridge Philos. Soc, 26, 376 (1965)
- [13] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. B 140, 1133 (1965).
- [14] [W. Kohn ET L. J. Sham, Phy. Rev. A140, 22 (1965).
- [15] W. Kohn, Phys, Rev 71, 305, (1999).
- [16] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [17] F. Tran and P. Blaha, phys. Rev. lett 102, 226401 (2009).
- [18] A. D. Becke and E. R. Johson, J. chem. Phys.124, 221101 (2006).

Chapitre II

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

II.1. Introduction:

Développée par Anderson [1], la méthode FP-LAPW constitue une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [2]. Ainsi, avant de la décrire nous allons tout d'abord présenter les bases de la méthode APW.

II.2. La méthode des ondes planes augmentées APW :

L'élaboration de la méthode APW est basé sur l'observation de Slater [2] que :

- À proximité des noyaux, le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaires à ceux d'un atome; ils varient fortement mais selon une symétrie sphérique.
- Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde sont lisses.

Par conséquent, l'espace peut être divisé en deux régions: (1) des sphères appelées (muffin-tin) englobant les atomes et (2) une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (Figure II.1), dans lesquelles deux catégories appropriées de base sont utilisées :

- 1- Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques (muffin-Tin).

Des ondes planes pour la région interstitielle.

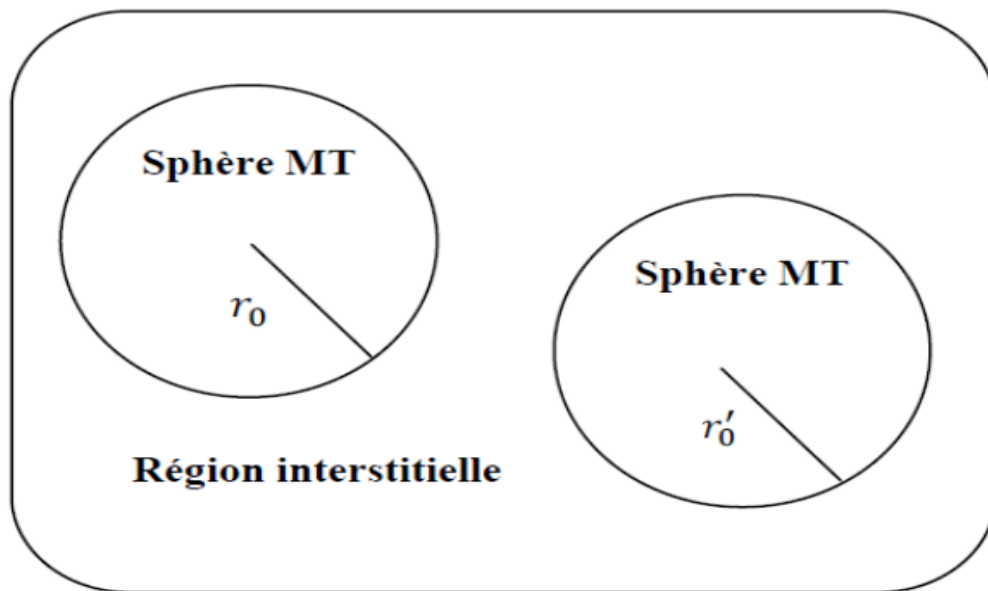


Figure. II.1 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Alors la fonction d'onde $\phi(\vec{r})$ est alors de la forme :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II. 1})$$

Où Ω est le volume de la cellule, $C_{\vec{G}}$ et A_{lm} les coefficients de développement et $U_l(r)$ la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale donnée par :

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

$V(r)$ représente le potentiel muffin-Tin, c'est le composant sphérique du potentiel dans la sphère et E_l est l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît en limite de la sphère [1] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{d^2 r} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{d^2 r} \quad (\text{II. 3})$$

Où U_1, U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 respectivement.

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.4) et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant, tandis que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_1 est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins bonne lorsque la symétrie du matériau diminue.

L'origine est prise au centre de la sphère, les coefficients A_{lm} sont déterminés une fois donnés les coefficients $C_{\vec{G}}$ des ondes planes et les paramètres d'énergie E_1 , ces deux derniers étant des coefficients variationnels dans la méthode APW. On impose la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère Muffin-Tin. Pour ce faire on développe l'onde plane en fonction des fonctions de Bessel sphériques, et on obtient :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_1(r_1)} \sum_G C_G J_l(|K + G|r_0) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II. 4})$$

J_l : La fonction de Bessel d'ordre l .

C_G : Sont les coefficients des ondes planes existantes dans la région interstitielle.

II.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW):

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions: la première région est la sphère de Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales dans les sphères.

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

Les fonctions U_l sont définies exactement comme dans la méthode APW (II.3) mais avec un E_l fixe. La fonction U_l en unités Rydberg, satisfait l'équation suivante:

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

La combinaison des fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assure la continuité avec les ondes planes de la région interstitielle à la surface de la sphère MT.

Les fonctions d'onde ainsi augmentées sont alors utilisées comme fonctions de base de la méthode FP-LAPW, ainsi nous avons :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II. 6})$$

Où

A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $U_l(r)$.

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $\dot{U}_l(r)$.

A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs, en effet si E_l diffère un peu de l'énergie propre de bande E , la combinaison linéaire de l'équation (II.6) reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs prises toute seules.

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

Avec $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique en énergie.

Dans cette méthode les calculs perdent un peu en précision par rapport à la méthode APW dont les fonctions d'onde sont plus correctes. La méthode FP-LAPW entraîne une erreur d'ordre $O(E - E_l)^2$ sur les fonctions d'onde et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre $O(E - E_l)^4$. Malgré ces inconvénients mineurs, les fonctions LAPWs forment une bonne base permettant avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans un intervalle d'énergie assez large.

Il arrive cependant de diviser l'intervalle d'énergie en plusieurs fenêtres énergétiques, dont chacune correspond à une énergie E_l et où la solution sera obtenue séparément [3].

II.4. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l):

Comme nous l'avons vu précédemment, l'erreur commise sur la fonction d'onde (la densité de charge) est de l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et pour l'énergie des bandes est de l'ordre $O(E - E_l)^4$. Par conséquent, le meilleur choix de E_l doit être au centre de la bande d'énergie. On peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie total du système pour plusieurs valeurs de E_l et on sélectionne le paramètre qui donne l'énergie la plus basse [4].

Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres en particulier dans les métaux alcalins, les terres rares récemment les métaux de transitions et les actinides. La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments.

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

Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états de cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie E_l , ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes [5], ces dernières sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère l de l'état de cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égale à l'énergie de l'état du cœur. La solution idéale dans de tels cas est l'utilisation d'un développement en orbitales locales. Ce qui permet, un traitement précis des états de cœur et des états de valence dans une seule fenêtre d'énergie, en ajoutant plus de liberté variationnelle pour un certain l . cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

II.5. Constructions des fonctions radiales :

Les fonctions de bases dans la méthode (FP-LAPW) sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition que les fonctions U_l et leurs dérivées \dot{U}_l sont continuées à la limite de la sphère, et dans la région interstitielle sont des ondes planes. La construction des fonctions de base consiste à déterminer :

- 1- les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$.
- 2- les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire l_{max} et pour la représentation du cutoff G_{max} des ondes planes dans la sphère MT pour un rayon R_{MT} . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tel que $R_{MT}G_{max} = l_{max}$, ce qui est réalisé en pratique. Puisque les calculs FP-LAPW sont

généralement très convergent pour $R_{MT}G_{max}$ dans la rangée 7.5-9, ceci est un résultat de la valeur de $l_{max} = 8$.

II.5.1. Les fonctions radiales non relativistes :

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales U_l sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe E_l .

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) rU_l(r) = 0 \quad (\text{II. 8})$$

Où $V(r)$: La composante sphérique du potentiel dans la sphère MT.

La dérivée par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$ d'après [6] est:

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r\dot{U}_l = rU_l(r) \quad (\text{II. 9})$$

L'orthogonalité de $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ d'après [7] est donné:

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2 dr = 1 \quad (\text{II. 10})$$

Avec le choix de la norme $\|U_l\|$ permet l'indication de rang pour lequel la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson.

$$\|\dot{U}_l\| \cdot |E_l - E| \leq 1 \quad (\text{II. 11})$$

Où E_l est le paramètre d'énergie et E l'énergie des bandes.

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

1- on divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.

2- On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).

3- On réduit la taille de la sphère. Donc, on réduit la norme de la dérivée.

Dans la suite, on va exposer les deux premières méthodes, la troisième option a été appliquée par Goedecker [7].

II.5.2. Les fonctions radiales relativistes :

Les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FP-LAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace des K [8].

La modification relativiste consiste à remplacer (II. 9) et (II. 10) par les équations de Dirac correspondantes et leur dérivées par rapport à l'énergie. Koellin et Harmon [9] ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère MT est écrite comme suit :

$$\Psi_{k\nu} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{k\nu} \\ -i f_k \sigma_r \chi_{k\nu} \end{bmatrix} \quad (\text{II. 12})$$

où K est le nombre quantique relativiste.

$\chi_{k\nu}$ Représente l'opérateur de spin (la coordonnée radiale a été supprimée). Koelling et Harmon [9] utilisent une nouvelle fonction :

$$\phi_k = \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (\text{II. 13})$$

Avec :

$$M = m + \frac{1}{2C^2} (E - V) \quad (\text{II. 14})$$

g'_k : est la dérivée radiale de g_k .

m : est la masse.

C : est la vitesse de la lumière dans le vide.

La solution en fonction des nombres quantiques habituelle l, m [9] s'écrit comme suit :

$$\Phi_{lms} = \left[\frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \right) Y_{lm} \chi_s \right] \quad (\text{II. 15})$$

Où χ_s : C'est le spin orbite non relativiste.

Définissant $P_l = r g_l$ et $Q_l = r C \Phi_l$, l'équation séculaire relativiste devient :

$$P'_l = 2MQ + \frac{1}{2} P_l \quad (\text{II. 16})$$

$$Q'_l = -\frac{1}{2} Q + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{II. 17})$$

Cette dernière équation peut être résolue numériquement comme dans le cas de l'équation de Schrödinger non relativiste en utilisant la méthode prédicteur-correcteur par exemple, en donnant les conditions aux limites :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = C \frac{1}{(2Z/C)} \left(\left[l(l+1) + 1 - (2Z/C)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \right) \quad (\text{II. 18})$$

Le terme spin-orbite peut être inclus en additionnant le terme $-\left(\frac{V'}{4M^2C^2}\right)(k+1)P$

(Au membre droit de l'équation (II.14)). La dérivée par rapport à l'énergie est similaire au cas non relativiste [10].

$$\dot{P}'_l = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r} \dot{P}_l \quad (\text{II. 19})$$

Et les composantes g_l et f_l peuvent être déterminées en utilisant les définitions de P_l , Q_l et Φ_l .

$$\dot{Q}_l = -\frac{1}{r} \dot{Q}_l \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{II.20})$$

Les deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou l'évaluation des éléments de matrice (pour les composantes non sphériques de l'hamiltonien, par exemple). Ainsi la quantité U_l^2 est remplacée dans l'équation (II.10) de normalisation par le terme $g^2 + f^2$ [10].

II.6. Amélioration de la méthode FP-LAPW :

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_l au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie. C'est problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

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

II.6.1. Les fenêtres d'énergie multiple:

La technique la plus utilisée pour traiter le problème de l'état semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [11]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la figure (II.2).

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 $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ 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.

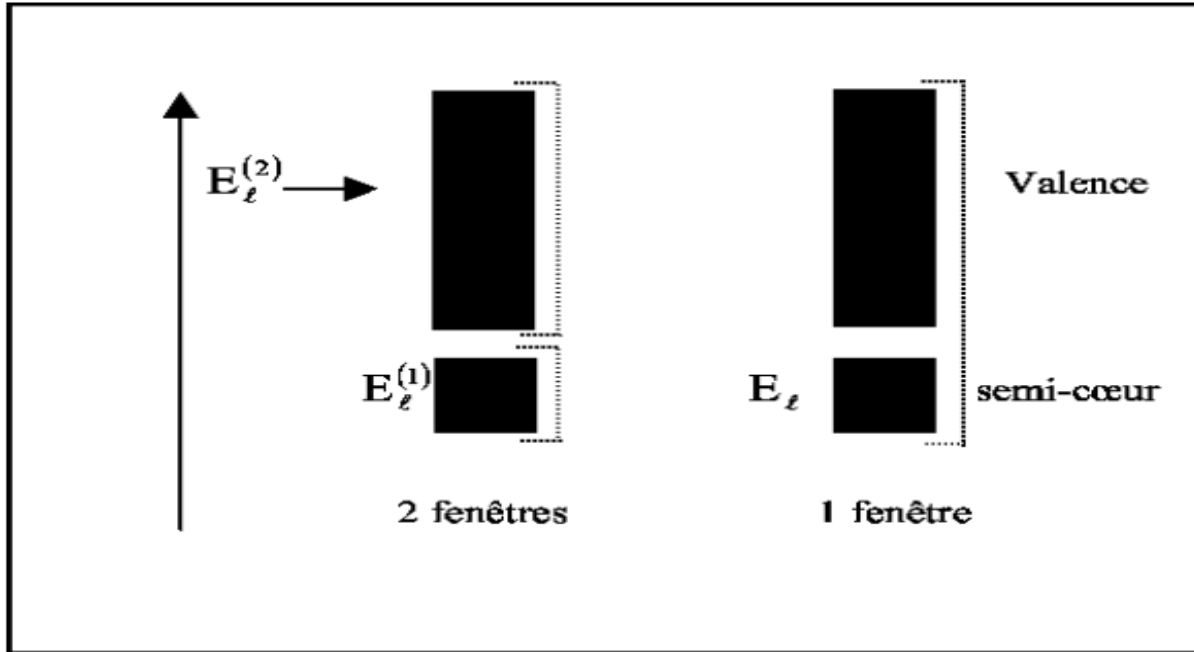


Figure.II.2 : les fenêtres d'énergie multiple.

II.6.2. Développement en orbital local (LAPW+LO) :

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. *Singh* [12] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

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

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} précédemment définis.

II.7. Le code Wien2k:

Le code Wien2k est l'implémentation de la méthode FP-LAPW. Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [13]. Ses applications sont nombreuses, telles que le gradient du champ électrique [14,15], les systèmes supraconducteurs à haute température [16], les minéraux [17], les surface des métaux de transition [18], les oxydes non ferromagnétiques [19].

Le code Wien2k est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré sur la Figure (II.3).

Le calcul se fait en trois étapes :

1. Initialisation : pour déterminer les propriétés d'un matériau donné, il faut générer les données de départ qui se trouvent dans le fichier case. Struct. Ce dernier contient le paramètre du réseau, la structure cristalline, le rayon muffin-tin, les opérations de symétrie...etc. Cette étape est faite pour la préparation du cycle SCF. Ces éléments sont générés par une série de petits programmes :

- **NN** fournit les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes afin de déterminer le rayon atomique de la sphère Muffin-Tin.
- **LSTART** : permet de générer les densités atomiques et détermine également comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bandes (états de cœur ou de valence).
- **SYMMETRY** : permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
- **KGEN** : génère une maille de points k dans la zone de Brillouin.
- **DSTART** : génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART

2. Calcul SCF : le cycle SCF comprend les étapes suivantes :

- **LAPW0** : génère le potentiel à partir de la densité.
- **LAPW1** : calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres)
- **LAPW2** : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.
- **LCORE** : calcule les états de cœur et les densités.
- **MIXER** : mélange les densités de valence et du cœur pour produire la nouvelle densité.

3. Calcul des propriétés : le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

- **OPTIMISE** :détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.
- **TETRA** : calcule la densité d'état totale et partielle.
- **SPAGHETTI** : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générés par LAPW1.

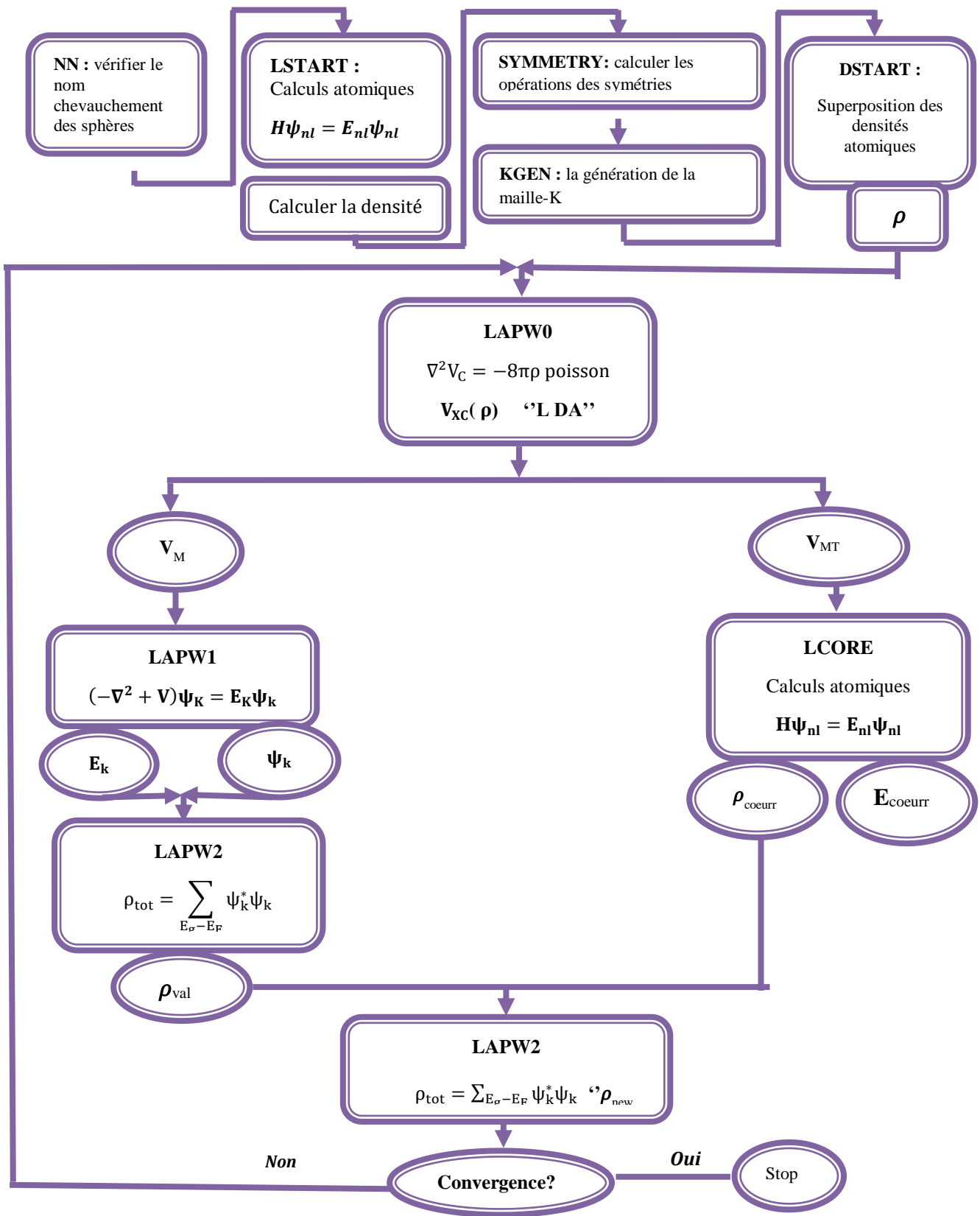


Figure.II.3 : L'organigramme des programmes du code Wien2K.

Références :

- [1] O. K. Anderson, Phys. Rev. B12, 3060 (1975).
- [2] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [3] L.F. Matheiss and D.R. Hamann, Phys.Rev.B33, 823 (1986).
- [4]D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [5] F. Tran and P. Blaha, phys. Rev. Lett 102, 226401 (2009).
- [6]] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwarz, and J. P. Perdew, Phys. Rev. B 58, 11266 (1998).
- [7] S. Goedecker, Phys. Rev. B 47, 9881 (1993).
- [8] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, A. Mineralogist **81**, 545 (1996).
- [9]D.D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C 10, 3107 (1977).
- [10] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C 13, 2675 (1980).
- [11] L. Smrcka, Czech. J. Phys. Rev. B34, 694 (1984).
- [12] D.J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46,5849 (1992).
- [13] 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, Vienna, Austria (2001).
- [14] W. A. Harrison, Phys. Rev. B 10, 767 (1974).
- [15] W. A. Harrison and S.Ciraci, Phys. Rev. B 10, 1516 (1974).
- [16] S. P. Kowalsczyk, L. Ley, F. R. Mc Feely and D. A. Shirley, J. Chem 61, 2850 (1974).
- [17]D. R. Penn, Phys. Rev. 128, 2093 (1962).
- [18] P. J. Stiles, Sol. Stat. Com. 11, 1063 (1972).
- [19]D. Shifert, Phys. Rev. B 10, 3316 (1974)

Chapitre III

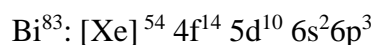
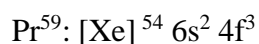
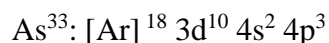
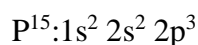
Résultats et discussion

III.1. Introduction:

Aujourd'hui, la recherche scientifique est basée essentiellement sur deux approches complémentaires : la théorie et l'expérimentation. Il restait néanmoins un inconvénient de taille : La résolution analytique des modèles physiques réalistes donc très complexes pour décrire finement les comportements expérimentaux. Par contre l'évolution récente (ces dernières années) des ordinateurs et des algorithmes et plus précisément de l'expérimentation numérique a permis en partie de pallier à cette difficulté, malgré le temps de calculs peuvent demeurer longs dans certains cas.

L'objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales des composés PrX (X=P, As, Bi), la transition de phase, les propriétés électroniques et les propriétés magnétiques par simulation numérique.

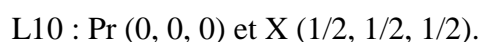
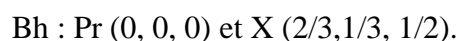
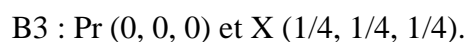
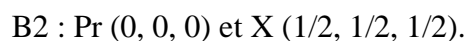
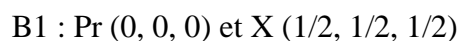
La configuration électronique de ces éléments est comme suit :



III.2. La structure cristalline des composés PrX (X=P, As, Bi) :

Les composés PrX (X=P, As, Bi) se cristallisent dans les structures suivantes : B1 (de type NaCl), B2 (de type CsCl), B3 (de type Zinc blende), Bh (hexagonal) et L10 (tétragonal) avec des groupes d'espace $Fm\bar{3}m(225)$, $Pm\bar{3}m(221)$, $F\bar{4}3m(216)$, $P\bar{6}m2(187)$ et $P4/mmm(123)$ respectivement.

Les atomes étant placés aux positions suivantes :



La représentation schématique de cette structure dans toutes les phases est comme suit :

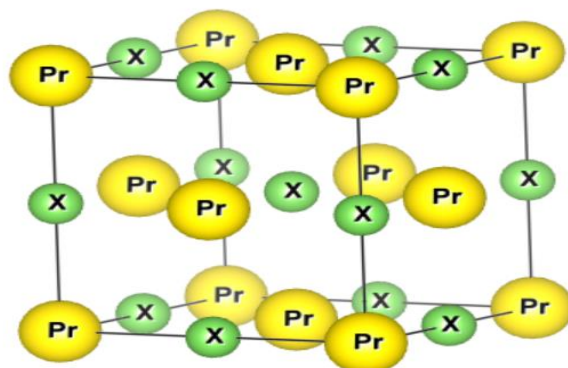


Figure. III.1.a : La structure cristalline B1(NaCl) du composé PrX (X=P, As, Bi).

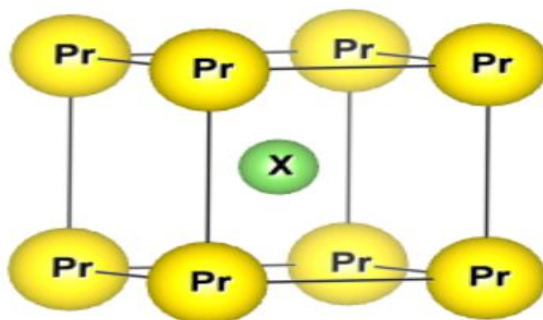


Figure. III.1.b : La structure cristalline B2(CsCl) du composé PrX (X=P, As, Bi).

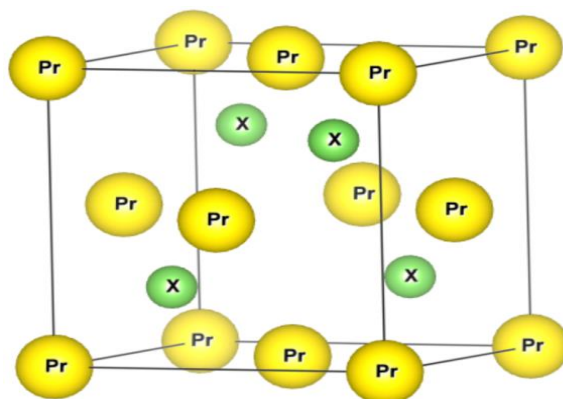


Figure. III.1.c : La structure cristalline B3(Zinc blende) du composé PrX (X=P, As, Bi).

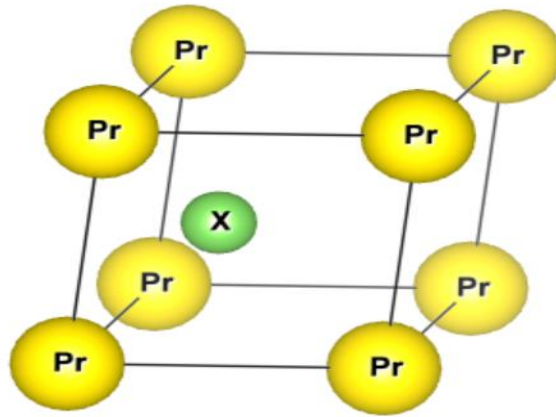


Figure. III.1.d : La structure cristalline Bh (hexagonal) du composé PrX (X=P, As, Bi).

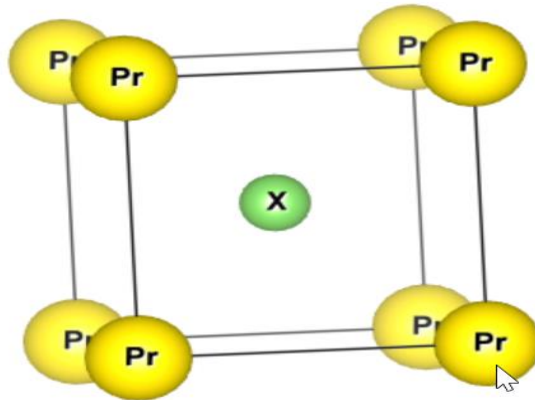


Figure. III.1.e : La structure cristalline L10(tétragonal) du composé PrX (X=P, As, Bi).

III.3. Détails de calcul :

Dans la première partie de ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide de code de calcul de structure électronique ab-initio (WIEN2K) [1]. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la DFT de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [2].

Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé les approximations suivantes :

-L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) Paramétrisée par **Perdew, Burke et Ernzerhof** [3].

-L'approximation modifiée de Becke-Johnson(mBJ) [4].

Suivant la méthode LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- Les sphères qui ne se chevauchent pas qui sont centrées sur chaque atome de rayon R_{MT} .
- La région interstitielle (la région qui reste).

Les fonction d'ondes, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaisons d'harmonique sphérique autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans des sphères atomiques avec un moment angulaire $L_{max}=10$, et en série de Fourier dans les régions interstitielles, avec un cutoff (rayon de coupure) $R_{MTmin}K_{max}$ (ou R_{MTmin} est le plus petit rayon de la sphère atomique, K_{max} est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes).

Pour étudier les différentes propriétés, la première chose est de préciser les meilleures valeurs des paramètres importants :

Les rayons de Muffin-tin (R_{MT}), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs que nous avons utilisées pour Pr, P, As, Bi (**Tableau (III.1)**) représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur la convergence d'énergie.

Ce choix est basé sur deux critères :

1. Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
2. Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).
3. Le paramètre de coupure $R_{MTmin} K_{max}$ et le nombre de point K.

Sachant que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de point K employés dans le calcul, l'échantillonnage de la zone de Brillouin a été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de **Monkhorst** et **Pack** [5,6]. Notons que dans ce cadre nous avons utilisé 47 points spéciaux.

Le composé	Type	$R_{MT.K_{max}}$	K_{point}	$R_{MT}(Pr)$	$R_{MT}(P)$
PrP	B1	8.0	1500	2.2	1.7
	B2	8.5	2000	2.4	2.0
	B3	8.5	2000	2.4	2.1
	Bh	8.5	2000	2.1	2.4
	L10	8.5	2000	2.2	2.0
	Type	$R_{MT.K_{max}}$	K_{point}	$R_{MT}(Pr)$	$R_{MT}(As)$
PrAs	B1	8.5	1500	2.4	2.1
	B2	8.5	1500	2.4	2.1
	B3	8.5	1500	2.4	2.1
	Bh	8.5	2000	2.2	2
	L10	8.5	1500	2	1.8
	Type	$R_{MT.K_{max}}$	K_{point}	$R_{MT}(Pr)$	$R_{MT}(Bi)$
PrBi	B1	8.5	2000	2.0	2.3
	B2	8.5	2000	2.0	2.4
	B3	8.5	2000	2.0	2.4
	Bh	8.5	2000	2.1	2.4
	L10	8.5	2000	2.0	2.3

Tableau.III.1 : Les valeurs des R_{MT} , K_{point} et $R_{MT.K_{max}}$ des composés PrX (X= As, P, Bi)

III.4. Les Propriétés structurales et transition de phase

III.4.1. Détermination des paramètres structuraux des composés PrX (X=P, As et Bi) :

Pour mener les calculs, le premier point à réaliser concerne le paramètre de maille. Il est clair que le choix est limité à deux valeurs : celle donnée par l'expérience ou celle que l'on peut calculer par minimisation de l'énergie totale d'une maille élémentaire du système, dite valeur théorique. Nous avons choisi, dans le cadre de cette mémoire, de considérer cette dernière valeur, ce qui permet une cohérence interne des calculs.

De plus, cette valeur théorique est nécessaire pour mieux expliquer et comparer nos résultats avec ceux rapportés dans d'autres travaux théoriques et expérimentaux. Pour déterminer les paramètres d'équilibre tel que le paramètre du réseau (a_0), le module de compressibilité B et sa dérivée B' , l'énergie totale a été calculée en fonction du volume, la courbe obtenue a été ajustée à l'équation de **Murnaghan [7]** donnée par :

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

Où E , V , B et B' sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est donné par la formule suivante :

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

Et la dérivée du module de compressibilité B' :

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{III. 3})$$

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

Afin d'étudier la stabilité des phases des composés PrX (X=P, As, Bi), nous avons effectué deux types de calculs. Le premier sans spin polarisé et le deuxième avec spin polarisé (magnétique).

Nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés PrX sans et avec spin polarisé dans leur structure. A partir de ces figures nous constatons que l'état le plus stable pour tous les composés est l'état ferromagnétique (spin polarisé). Cela est bon accord avec des études antérieures.

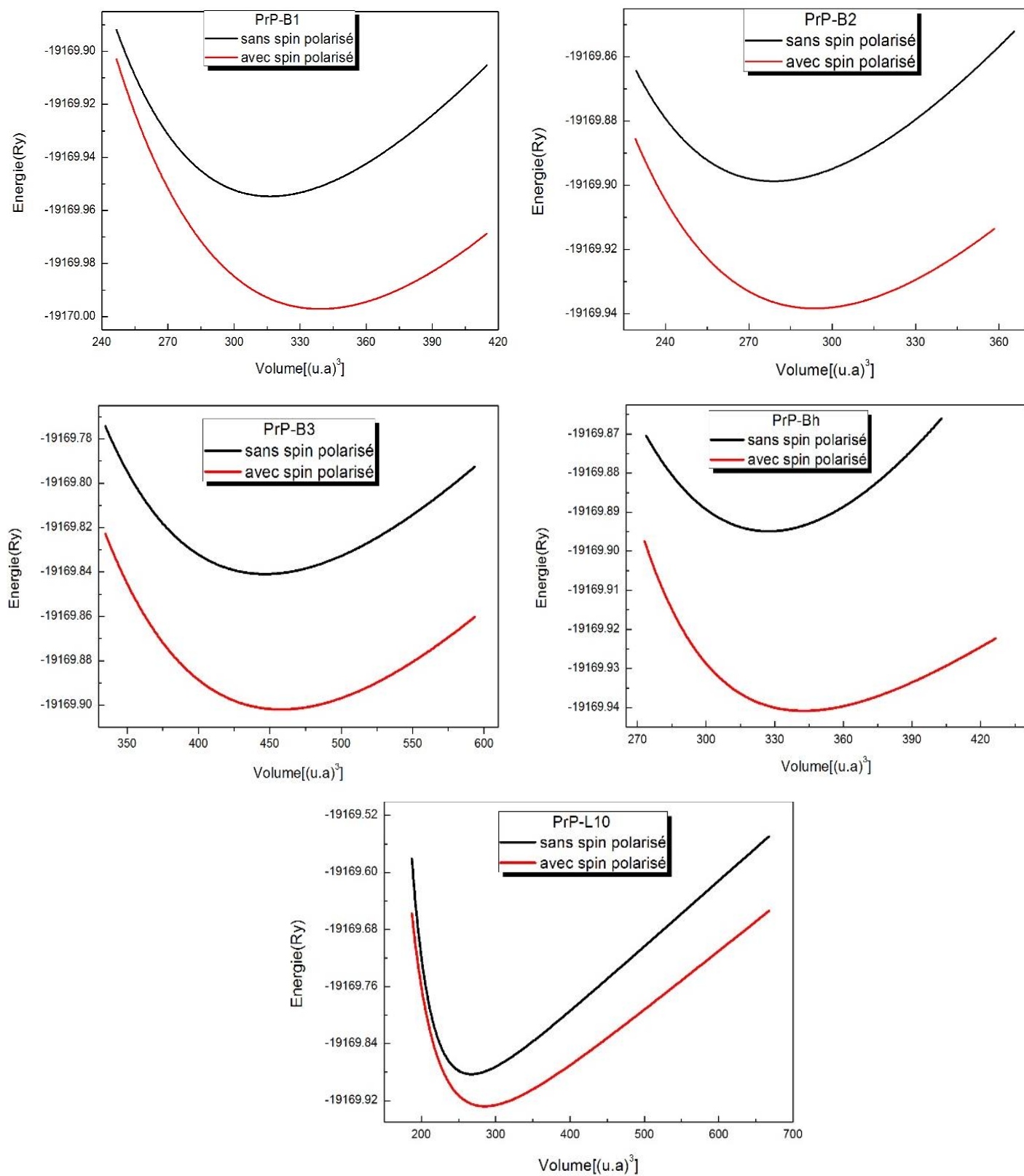


Figure. III.2.a : La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas magnétiques et non magnétiques du composé PrP dans toutes structures cristallines calculée par GGA.

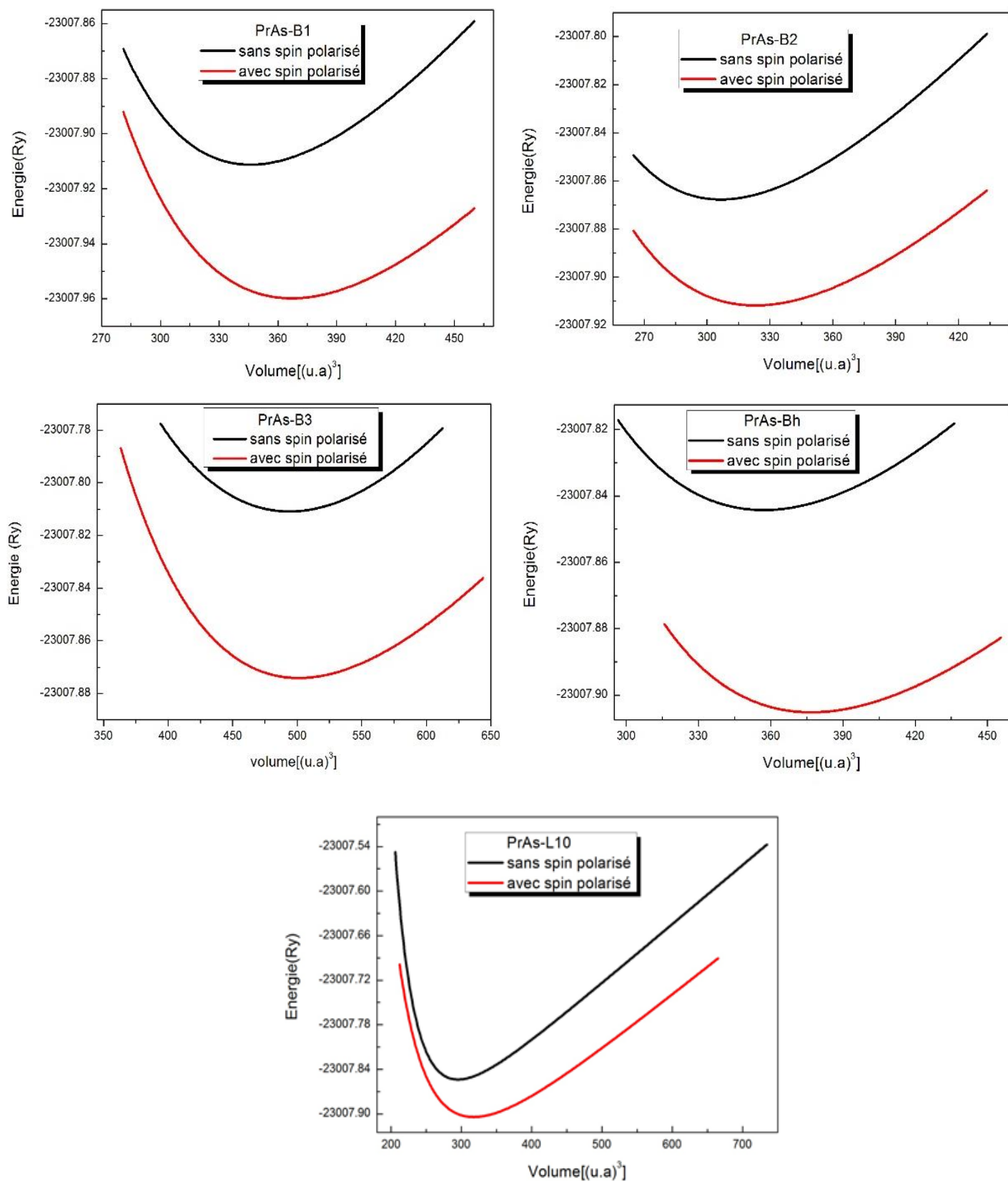


Figure. III.2.b: La variation de l'énergie en fonction du volume du composé dans les deux cas magnétiques et non magnétiques PrAs dans toutes structures cristallines calculée par GGA.

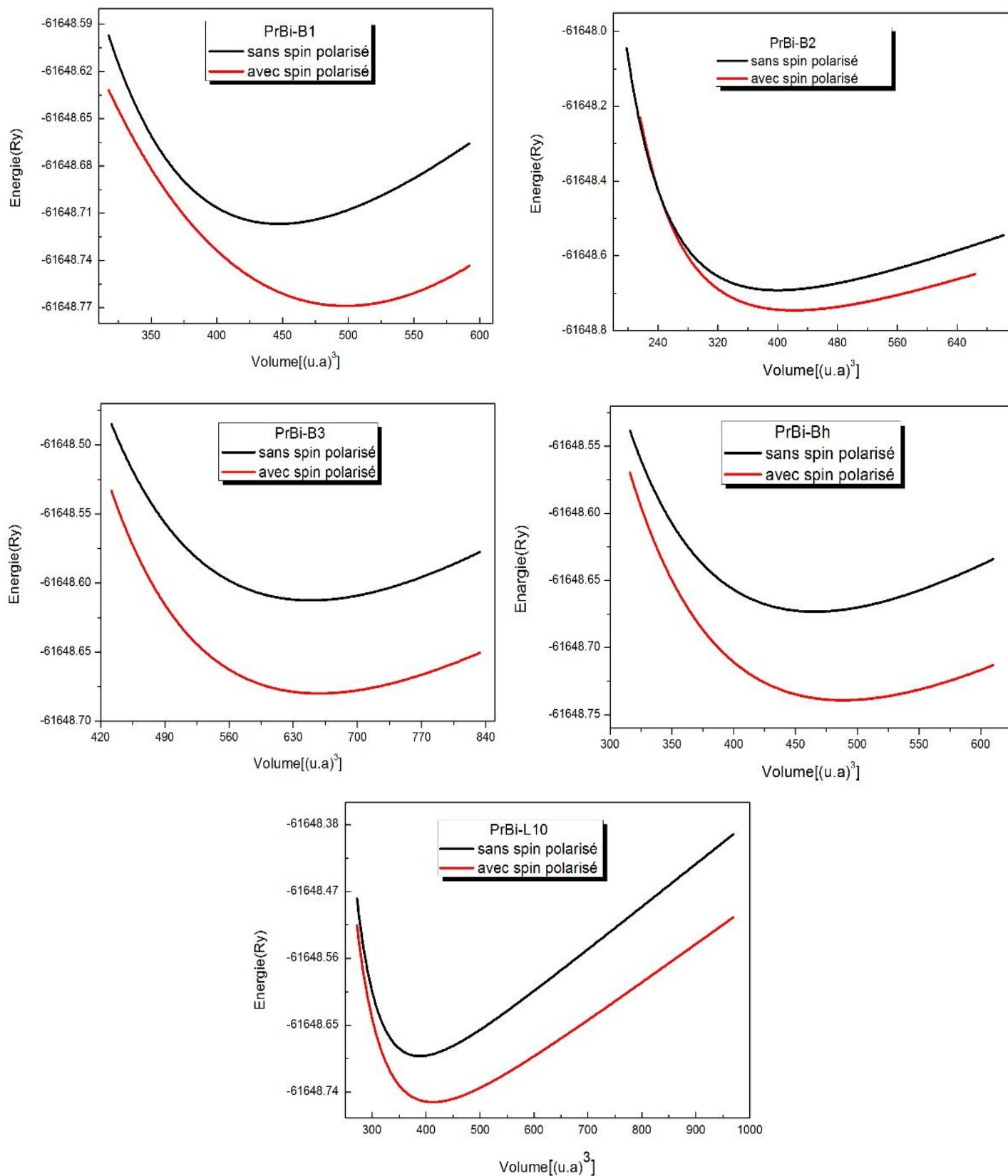


Figure. III.2.c : La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas magnétiques et non magnétiques du composé PrBi dans toutes structures cristallines calculée par GGA.

Dans les tableaux **(III.2.a)**, **(III.2.b)** et **(III.2.c)** nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau, le module de compressibilité et l'énergie totale minimale calculées de façon ab-initio en utilisant la GGA.

Le composé	Le type	Les grandeurs	Nos calculs	Autre calculs
PrP	B1	a (A°)	5.8606	5.897 ^[8] ; 5.872 ^[9] ; 5.95 ^[10]
		B (GPa)	64.2175	75.1 ^[8] ; 75.218 ^[10]
		B'	3.7184	5.11 ^[8] ; 3.768 ^[10]
		E_{min} (Ry)	-19169.999796	/
	B2	a (A°)	3.5180	3.623 ^[10]
		B (GPa)	68.1026	74.072 ^[10]
		B'	4.3273	3.709 ^[10]
		E_{min} (Ry)	-19169.943640	/
	B3	a (A°)	6.4765	6.5537 ^[10]
		B (GPa)	43.1567	48.639 ^[10]
		B'	3.5242	3.775 ^[10]
		E_{min} (Ry)	-19169.911190	/
	Bh	a (A°)	4.0136	4.042 ^[10]
		c (A°)	3.6026	3.741 ^[10]
		c/a (A°)	0.8976	0.925 ^[10]
		B (GPa)	58.7020	68.459 ^[10]
		B'	3.3552	3.420 ^[10]
		E_{min} (Ry)	-19169.958932	/
	L10	a (A°)	3.7128	4.632 ^[10]
		c (A°)	4.5096	3.918 ^[10]
		c/a (A°)	1.2146	0.846 ^[10]
B (GPa)		66.3679	78.164 ^[10]	
B'		4.4993	3.637 ^[10]	
E_{min} (Ry)		-19169.942777	/	

Tableau.III.2.a : Les propriétés structurales du **PrP** : Les constantes du réseau a , c et c/a , le module de compressibilité B , son dérivé B' et l'énergie totale minimale E_{min} . Calculées par GGA.

Le composé	Le type	Les grandeurs	Nos calculs	Autre calculs
PrAs	B1	a (Å)	6.0321	6.094 ^[10] ; 6.030 ^[11,12]
		B (GPa)	57.8203	67.457 ^[10]
		B'	3.9621	4.010 ^[10]
		E_{min} (Ry)	-23007.981647	/
	B2	a (Å)	3.6362	3.724 ^[10]
		B (GPa)	59.6513	66.645 ^[10]
		B'	4.4011	3.784 ^[10]
		E_{min} (Ry)	-23007.896336	/
	B3	a (Å)	6.6832	6.735 ^[10]
		B (GPa)	38.4553	43.65 ^[10]
		B'	3.6027	3.789 ^[10]
		E_{min} (Ry)	-23007.896336	/
	Bh	a (Å)	4.135645	4.146 ^[10]
		c (Å)	3.807689	3.834 ^[10]
		c/a (Å)	0.9207	0.926 ^[10]
		B (GPa)	55.0919	62.022 ^[10]
		B'	3.4535	3.592 ^[10]
		E_{min} (Ry)	-23007.948691	/
	L10	a (Å)	3.785648	4.756 ^[10]
		c (Å)	4.567385	4.089 ^[10]
		c/a (Å)	1.2065	0.860 ^[10]
B (GPa)		66.6305	68.103 ^[10]	
B'		6.5775	3.961 ^[10]	
E_{min} (Ry)		-23007.939978	/	

Tableau.III.2.b : Les propriétés structurales du PrAs : Les constantes du réseau a , c et c/a , le module de compressibilité B , son dérivé B' et l'énergie totale minimale E_{min} . Calculées par GGA.

Le composé	Le type	Les grandeurs	Nos calculs	Autre calculs
PrBi	B1	a ($Å$)	6.5676	6.566 ^[13] ; 6.455 ^[14] ; 6.383 ^[15]
		B (GPa)	42.6427	48.940 ^[13]
		B'	3.7662	4.227 ^[13]
		E_{min} (Ry)	-61648.827326	/
	B2	a ($Å$)	3.9811	4.018 ^[13] ; 3.40553 ^[15]
		B (GPa)	46.7365	49.234 ^[13]
		B'	3.5558	3.884 ^[13]
		E_{min} (Ry)	-61648.799256	/
	B3	a ($Å$)	7.3321	7.329 ^[13]
		B (GPa)	25.7519	30.254 ^[13]
		B'	3.9067	4.023 ^[13]
		E_{min} (Ry)	-61648.737628	/
	Bh	a ($Å$)	4.4967	4.472 ^[13]
		c ($Å$)	3.9597	4.159 ^[13]
		c/a ($Å$)	0.8806	0.930 ^[13]
		B (GPa)	37.6025	45.086 ^[13]
		B'	3.8584	4.064 ^[13]
		E_{min} (Ry)	-61648.797922	/
	L10	a ($Å$)	4.085313	5.139 ^[13]
		c ($Å$)	3.339335	4.62 ^[13]
		c/a ($Å$)	0.8174	0.89 ^[13]
B (GPa)		47.7400	52.108 ^[13]	
B'		6.6390	4.065 ^[13]	
E_{min} (Ry)		-61648.806157	/	

Tableau (III.2.c) : Les propriétés structurales du **PrBi** : Les constantes du réseau a, c et c/a, le module de compressibilité B, son dérivé B' et l'énergie totale minimale **E_{min}**. calculées par GGA.

Nos calculs nous a permis de retirer les conclusions suivantes :

- ✓ L'augmentation du paramètre du réseau à l'équilibre lors du changement de l'atome X=P, As, Bi respectivement.
- ✓ Pour le paramètre de réseau et le module de compressibilité dans tous les phases, on remarque un bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux, quel que soit l'atome X= P, As, Bi

III.4.2. Etude de la stabilité des phases des composés PrX (X=P, As et Bi):

Nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés PrX (X=P, As et Bi) dans toutes les structures (B1, B2, B3, Bh et L10). En utilisant l'approximation GGA dans le cas du spin polarisé. A partir de la figure (III.3), on constate que la phase la plus stable est la phase B1.

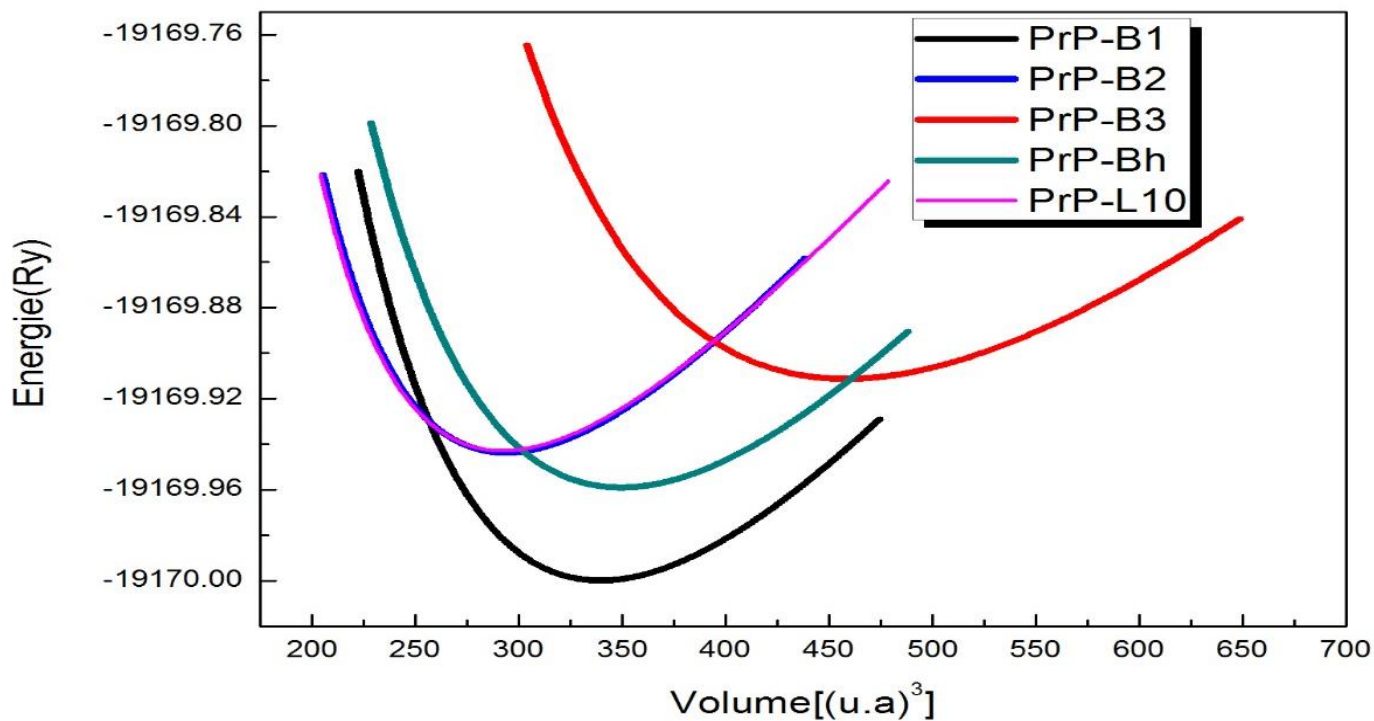


Figure. III.3.a: La variation de l'énergie en fonction du volume du composé PrP dans toutes structures cristallines calculée par GGA.

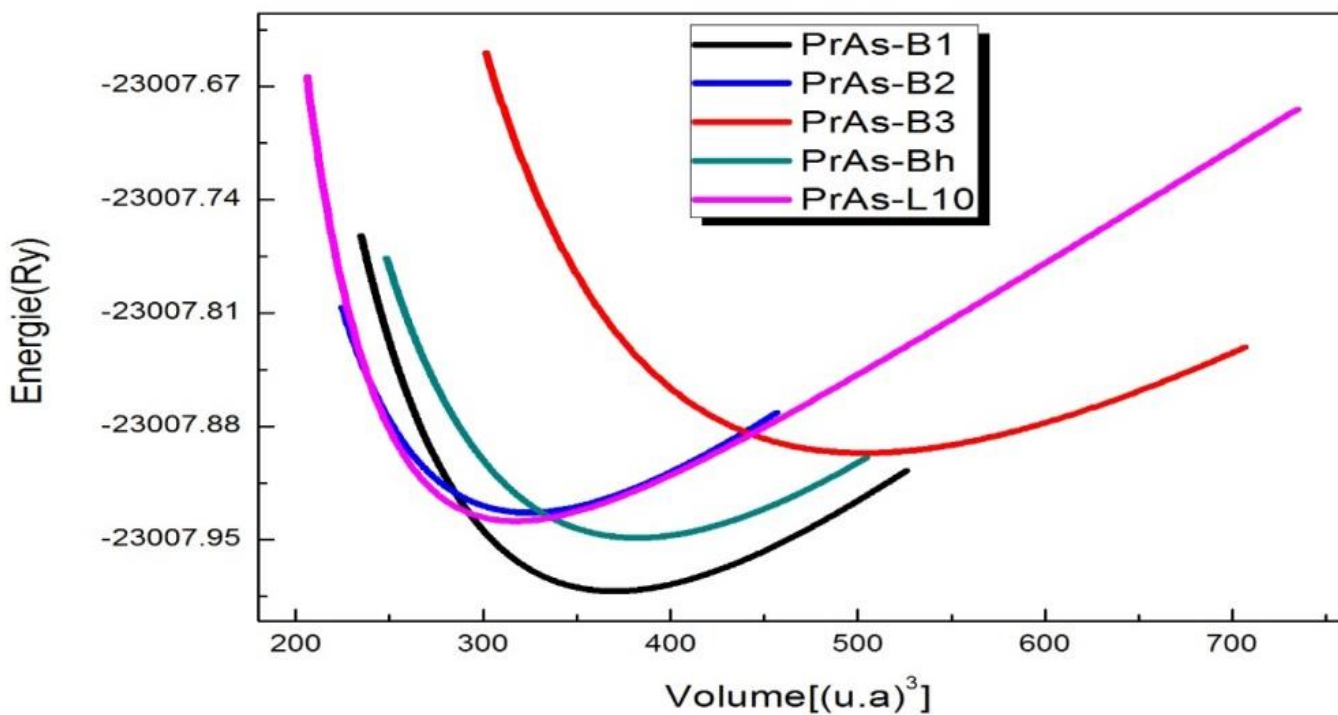


Figure. III.3.b: La variation de l'énergie en fonction du volume du composé PrAs dans toutes structures cristallines calculée par GGA.

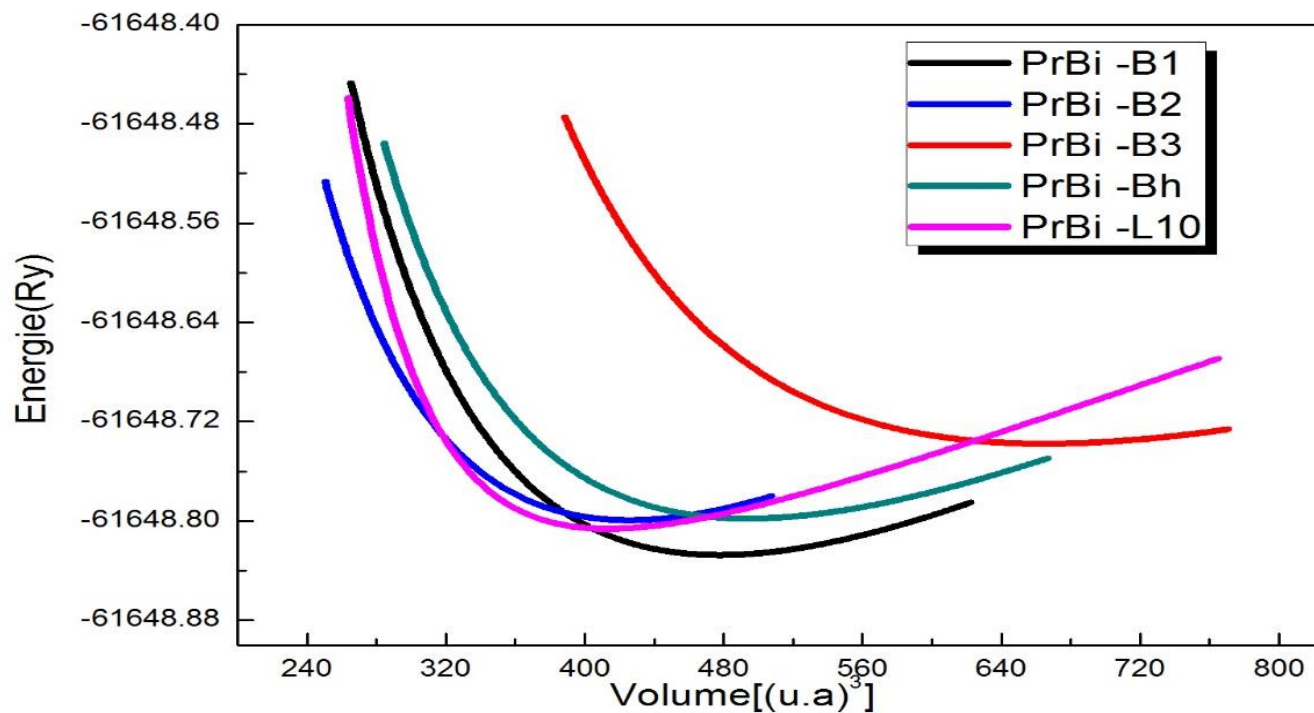


Figure. III.3.c : La variation de l'énergie en fonction du volume du composé PrBi dans toutes structures cristallines calculée par GGA.

A partir de ces figures, on observe :

- ✓ La phase la plus stable dans tous les composés est la phase B1 (de type NaCl).
- ✓ Une transition de phase de B1 vers la phase B2 et une transition de la phase B1 vers la phase L10 pour les composés PrX (X=P, As, Bi).
- ✓ La phase B3 reste une phase instable pour les trois composés PrX (X=P, As et Bi).

III.4.2.1. La pression de transition structurale :

L'application de la pression hydrostatique sur un matériau cristallin conduit à la réduction de son volume, et à une certaine valeur de la pression dite pression de transition (P_t), le matériau change sa phase structurale de la phase la plus stable dans les conditions thermodynamiques ambiantes vers une autre phase plus compacte. Pour déterminer la pression de transition, on a utilisé deux méthodes différentes, la première est celle de la tangente, la deuxième est l'énergie libre de Gibbs.

a) La première méthode :

pour trouver la pression de transition (P_t) à partir des courbes $E(V)$ on a calculé la pression suivant la relation suivante :

$$P_t = \left| \frac{E_2 - E_1}{V_2 - V_1} \right| \quad (\text{III. 4})$$

Nos résultats obtenus sont représentés sur les figures **(III.4.a)**, **(III.4.b)** et **(III.4.c)** :

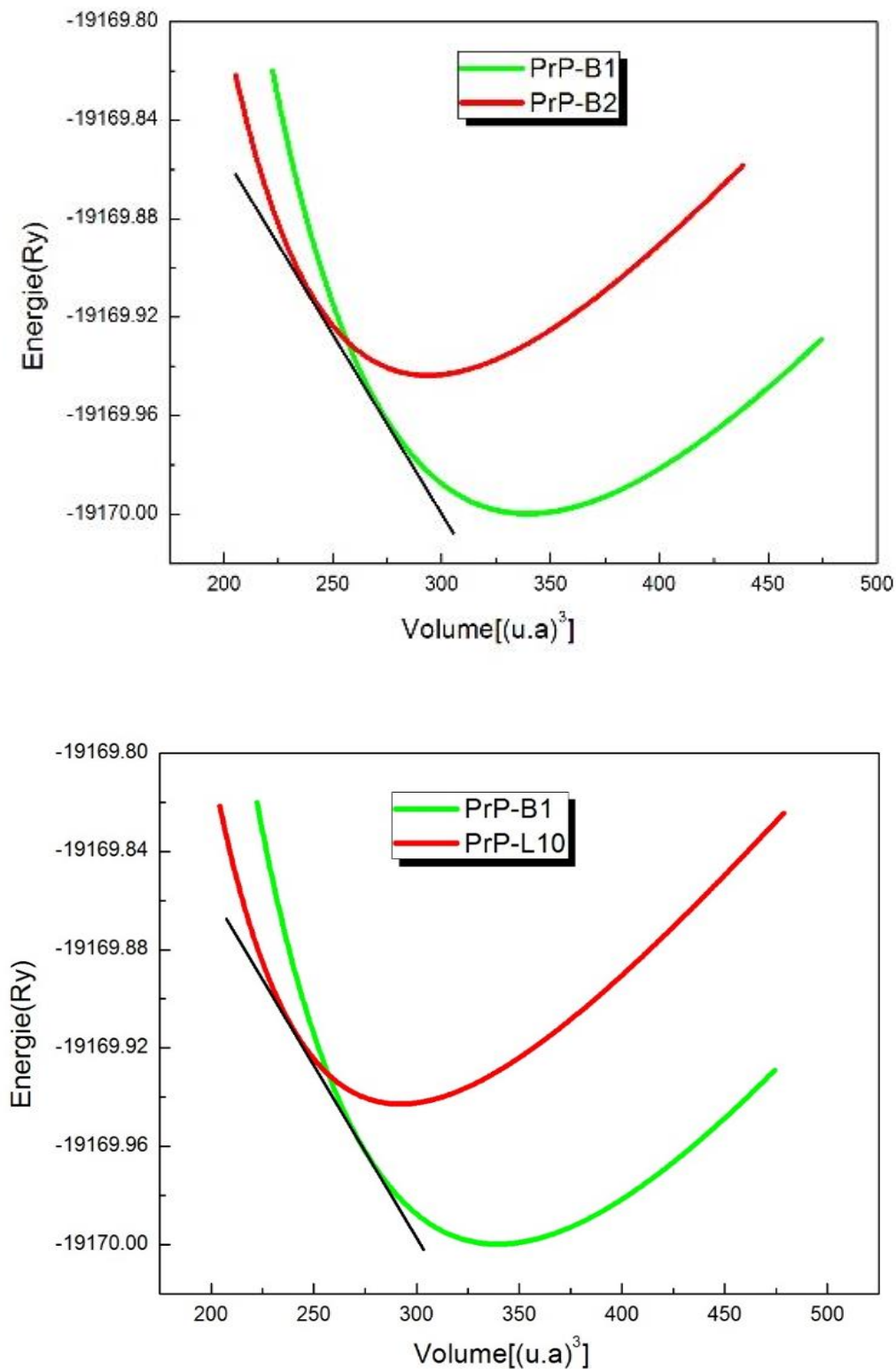


Figure. III.4.a : La variation de l'énergie en fonction du volume du composé PrP dans les phases B1, B2 et L10 calculée par GGA.

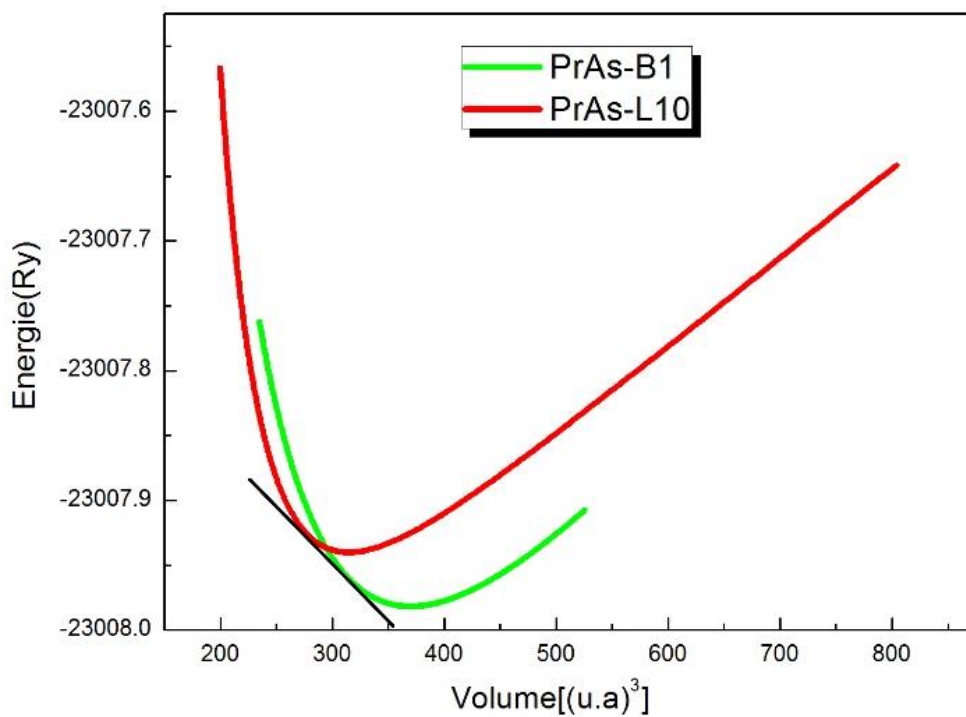
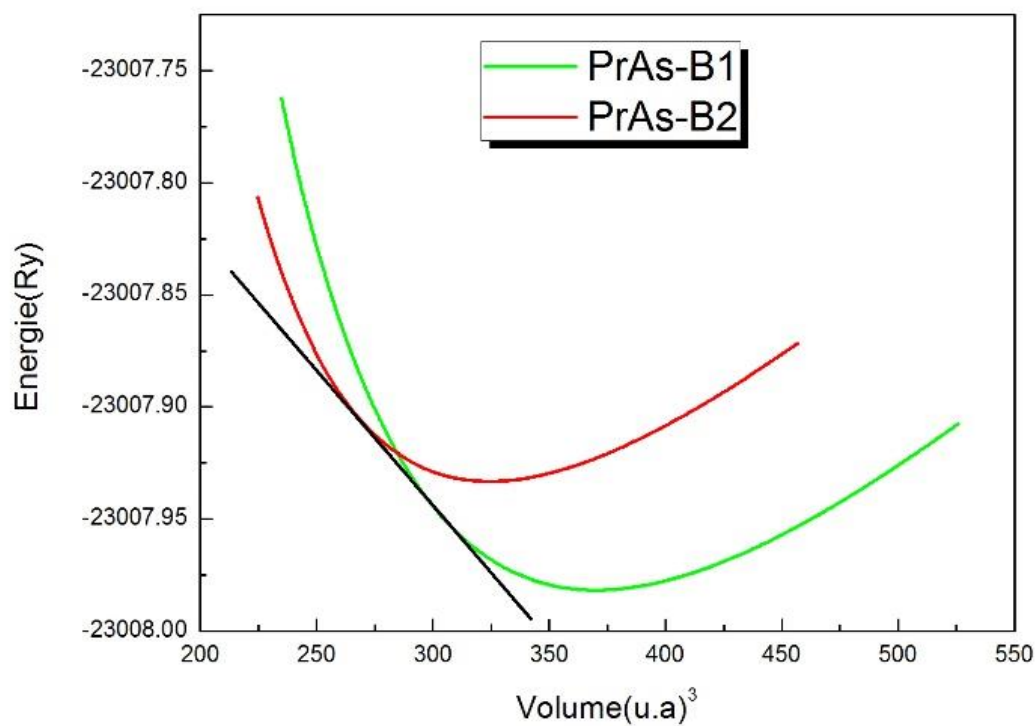


Figure. III.4.b : La variation de l'énergie en fonction du volume du composé PrAs dans les phases B1, B2 et L10 calculée par GGA.

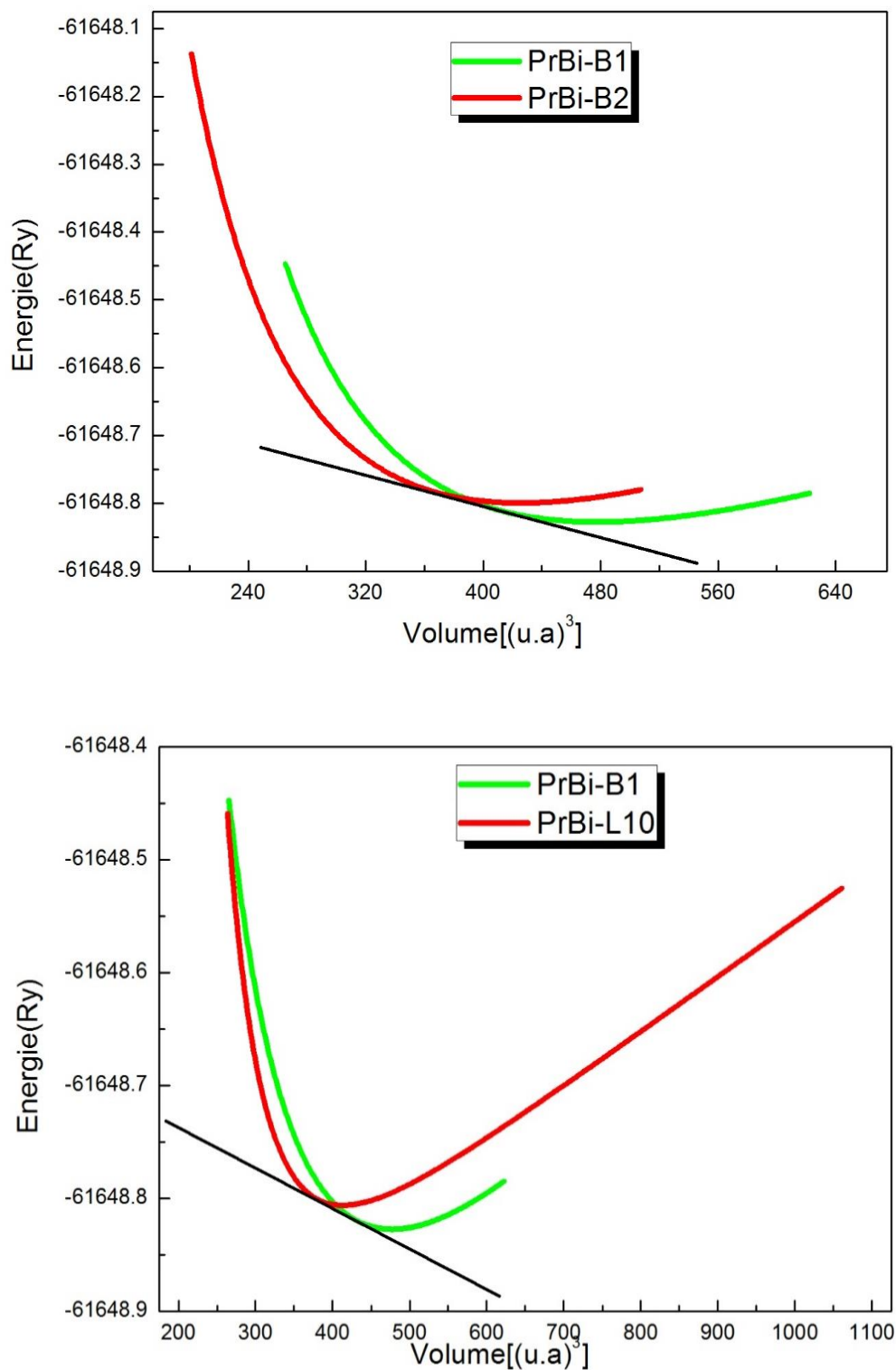


Figure. III.4.c : La variation de l'énergie en fonction du volume du composé PrBi dans les phases B1, B2 et L10 calculée par GGA.

b) La deuxième méthode:

La pression de transition P_t a été déterminée en calculant l'énergie libre de Gibbs :

$$G = E_0 + PV \quad (\text{III. 5})$$

Puisque les calculs théoriques sont exécutés à $T = 0$ K, l'énergie libre de Gibbs devient égale à l'enthalpie :

$$H = E_0 + PV \quad (\text{III. 6})$$

Où

E_0 : est l'énergie totale de l'échantillon (ici, la maille primitive).

V : est son volume.

P : pression appliqué.

T : température.

S : entropie.

Nous avons calculé la variation de l'enthalpie en fonction de la pression des composés PrX ($X=\text{P}$, As et Bi).

Nos valeurs obtenues sont représentées sur les figures **(III.5.a)**, **(III.5.b)** et **(III.5.c)**.

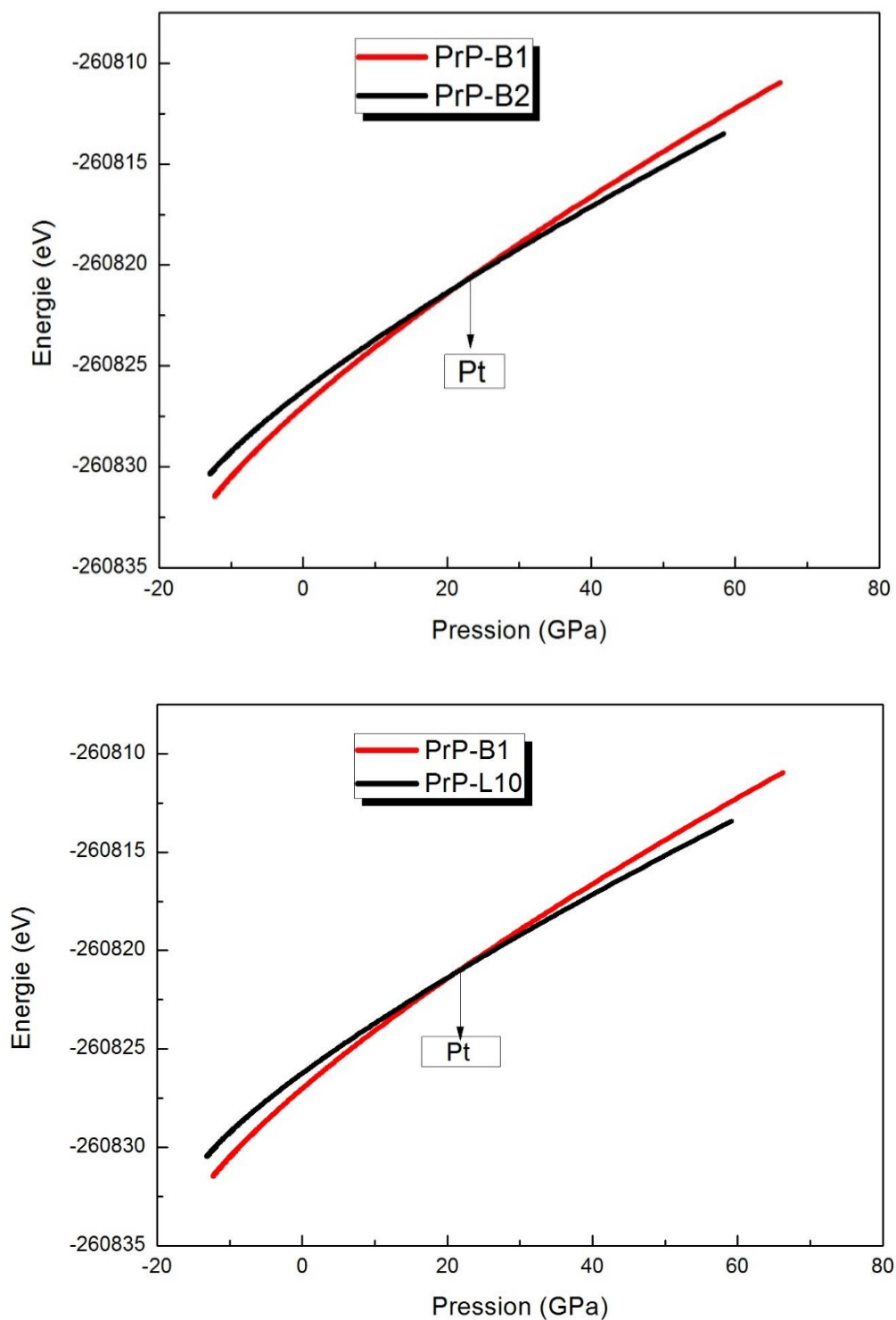


Figure.III.5. a : La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du composé PrP dans les phases B1, B2 et L10 calculée par GGA.

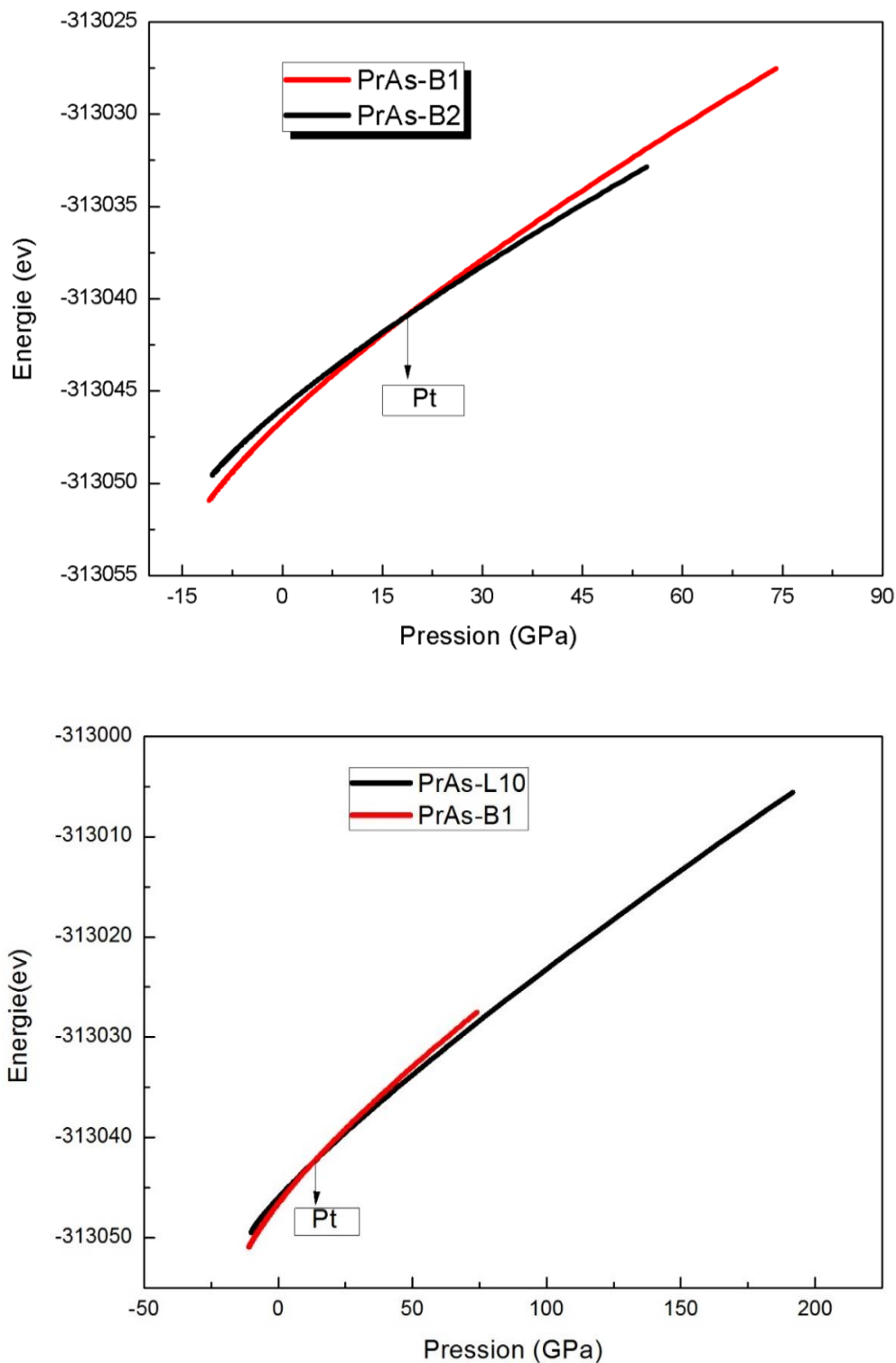


Figure.III.5. b : La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du composé PrAs dans les phases B1, B2 et L10 calculée par GGA.

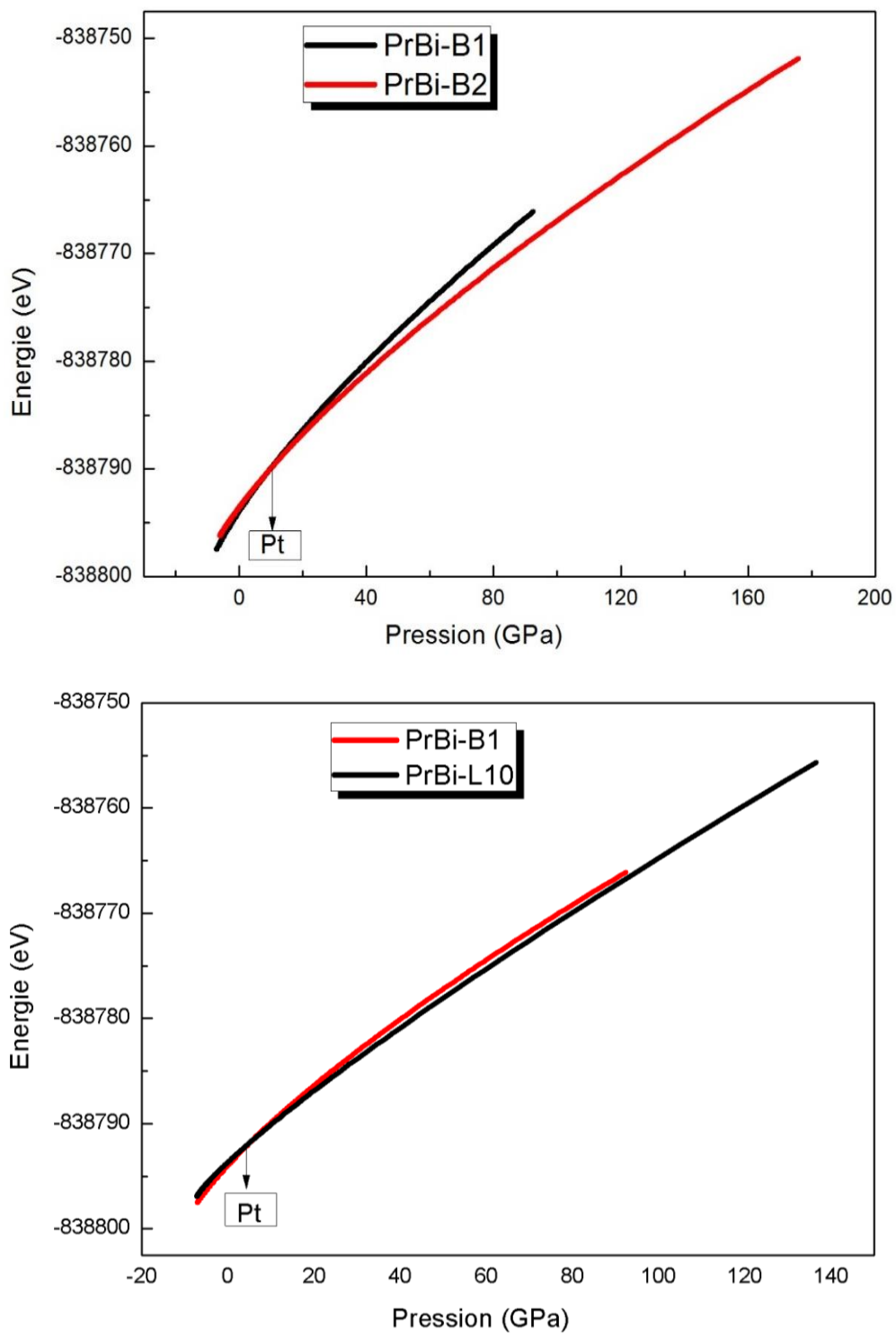


Figure.III.5.c : La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du composé PrBi dans les phases B1, B2 et L10 calculée par GGA.

Les valeurs de la pression de transition pour les composés PrX ont été calculées et sont rapportées dans le Tableau (III.3).

Le composé	Transition de phase	Nos calculs P_t (GPa)		Autre calculs P_t (GPa)
		(1 ^{ère} méthode)	2 ^{ème} méthode	
PrP	B1-B2	17.74	18.05	36^[10] ; 26^[8] ; 16^[16]
	B1-L10	13.62	13.42	/
PrAs	B1-B2	21.48	21.82	30^[10] ; 27^[9]
	B1-L10	20.80	21.13	/
PrBi	B1-B2	8.88	8.85	16^[10] ; 8^[16]
	B1-L10	5.46	5.40	14.4^[13] ; 14^[17]

Tableau.III.3 : Les valeurs de la pression de transition (P_t) en GPa calculées par les deux méthodes.

Nos calculs nous a permis de retirer les conclusions suivantes :

- ✓ On remarque un bon accord avec les résultats théoriques.
- ✓ La méthode de l'enthalpie nous donne de bons résultats mieux que la méthode de la tangente

III.5. Les propriétés électroniques des PrX (X=P, As, Bi) :

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités de charges et les densités d'états.

III.5.1. La structure des bandes d'énergie:

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites.

Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes.

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

La première zone de Brillouin de la structure CFC est illustrée dans la Figure (III.6).

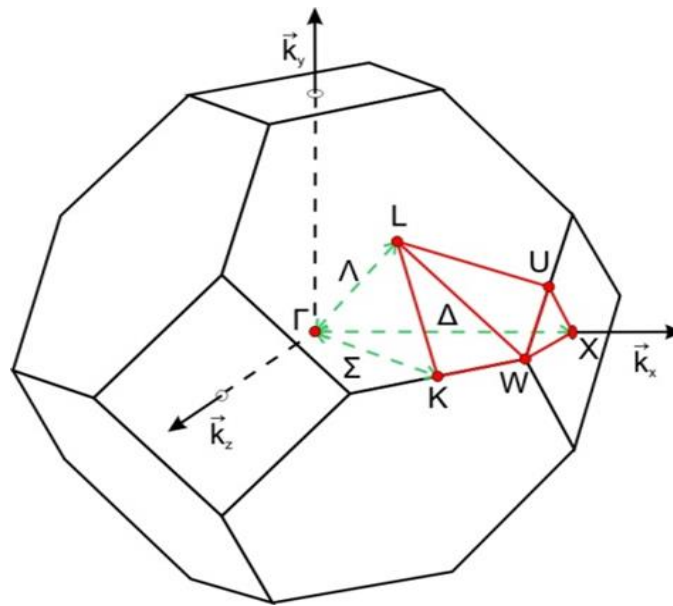


Figure.III.6: La première zone de Brillouin des structures CFC

Pour calculer les bandes d'énergie des composés PrX (X= P, As, Bi) le long des lignes de hautes symétries de la première zone de Brillouin, Nous avons injecté les paramètres structuraux trouvés auparavant en utilisant l'approximation GGA, mBJ dans la phase la plus stable (phase B1).

Les figures (III.7.a), (III.7.b) et (III.7.c): représentent l'énergie le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

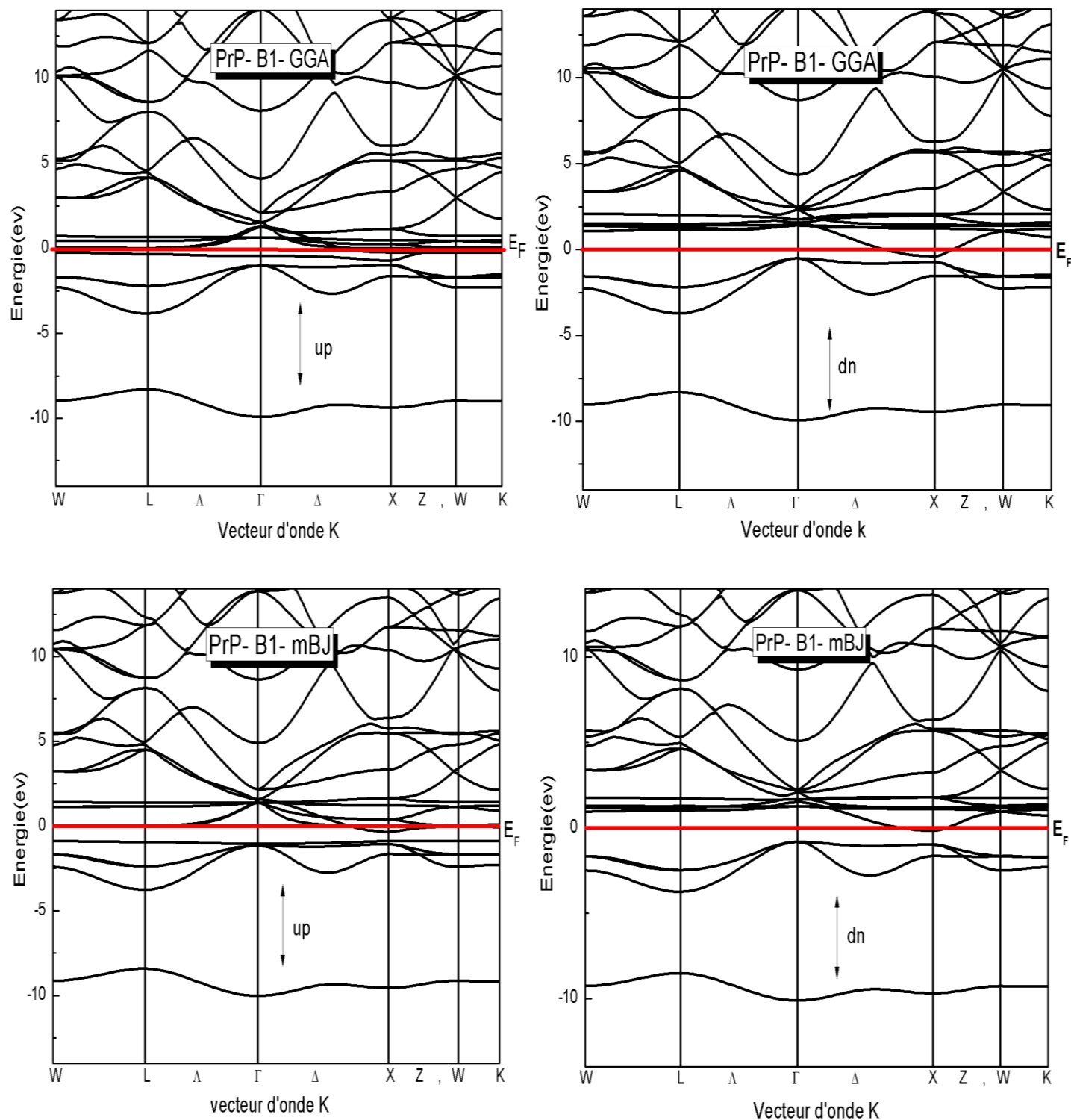


Figure. III.7.a : La structure de bandes du composé PrP dans la phase B1 calculée par GGA et mBJ.

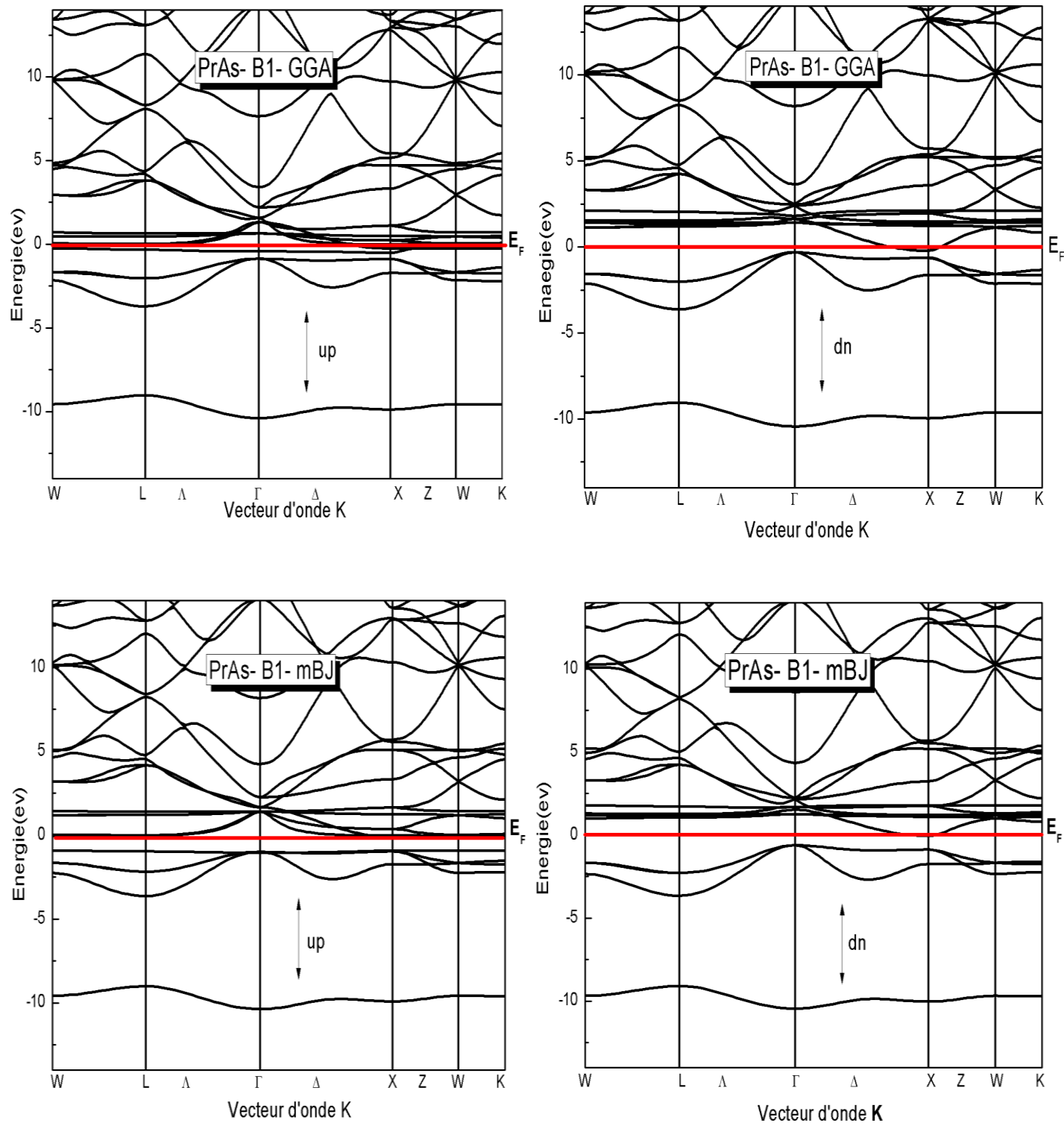


Figure. III.7.b : La structure de bandes du composé PrAs dans la phase B1 calculée par GGA et mBJ.

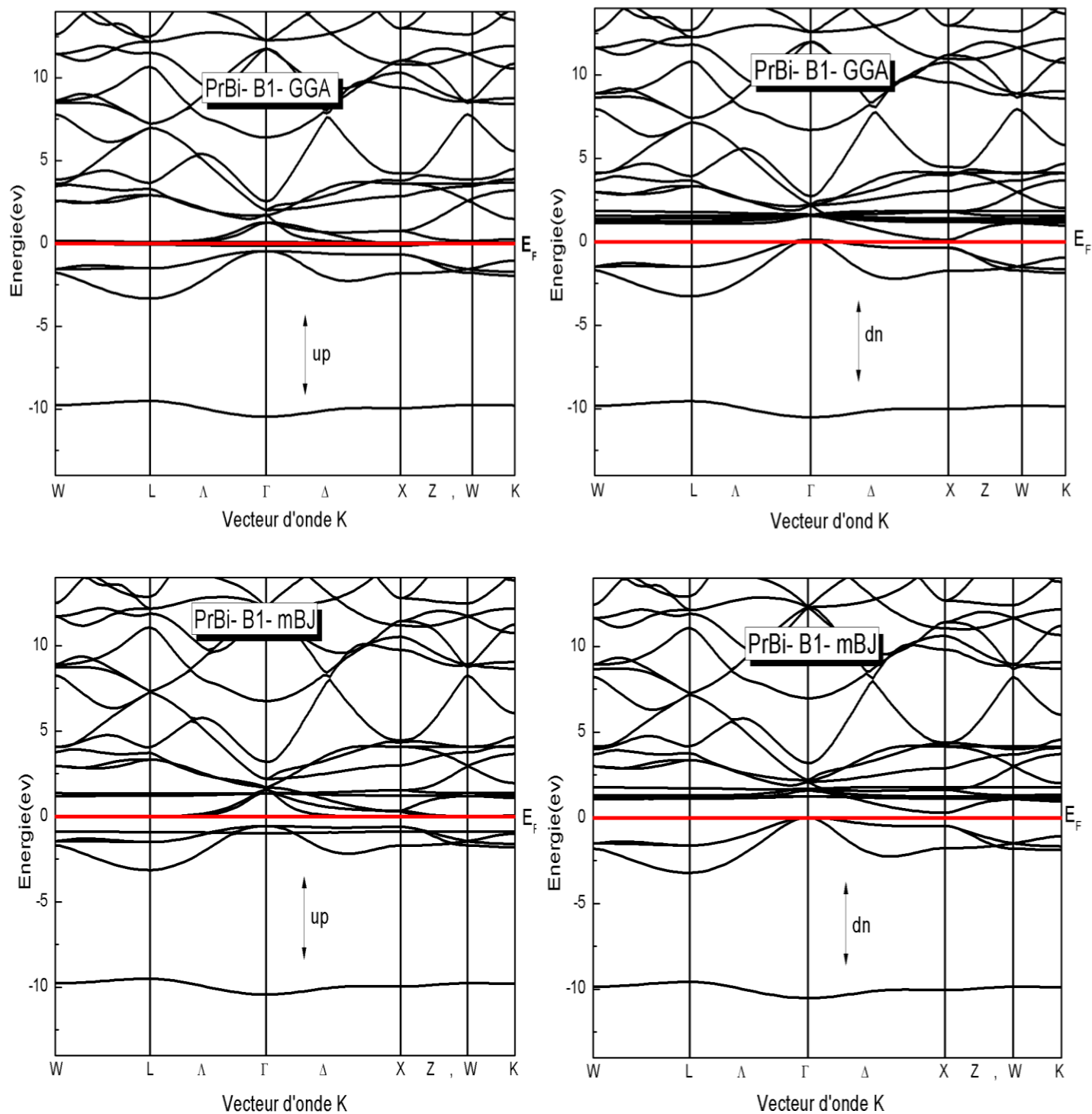


Figure. III.7.c : La structure de bandes du composé PrBi dans la phase B1 calculée par GGA et mBJ.

Le composé	Les spins	E _g (eV)	
		GGA	mBJ
PrP	Up	0	0
	Down	0	0.7
PrAs	Up	0	0
	Down	0	0.621
PrBi	Up	0	0
	down	0.189	0.30

Tableau.III.4 : Les valeurs des gaps d'énergie E_g (eV) pour les composés PrX (X=P, As, Bi) dans la phase B1 calculées par GGA et mBJ.

- ❖ **Les figures III. 7.a et III. 7.b :** A partir de la structure de la band des composés PrP et PrAs dans l'approximation GGA on remarque l'absence du gap énergétique pour les deux cas spin majoritaire(up) et minoritaire(down), par contre dans l'approximation mBJ pour les spins minoritaires (down) le niveau de Fermi traverse la bande de conduction qui est décaler vers le bas avec l'existence d'un gap énergétique indirect (Γ -X), mais les spins majoritaires on n'a pas un gap énergétique.
- ❖ **La figure. III. 7.c :** A partir de la structure de la band du composé PrBi on remarque dans l'approximation GGA ou mBJ pour les spins minoritaire (down) le niveau de Fermi traverse la bande de conduction qui est décalé vers le bas avec l'existence d'un gap énergétique indirect (Γ -X), mais les spins majoritaires on n'a pas un gap énergétique, donc les composés PrP, PrAs et PrBi sont presque un demi-métal, ou on peut dire un demi-métal non idéal.

III.5.2. La densité d'états électronique :

La densité d'états électroniques est une grandeur essentielle pour calculer la distribution d'énergie d'électrons dans les bandes de valence et de conduction [18].

Le DOS est utilisé pour l'analyse visuelle rapide de la structure des bandes d'énergie et peut également aider à comprendre les changements de la structure électronique, lorsque la maille primitive est sous une contrainte externe.

Il est souvent utile de savoir si les crêtes principales dans le DOS sont de caractère de s de p, ou de d. Les analyses de PDOS peuvent résoudre ce problème et permettant de calculer la contribution de chaque orbitale atomique à une bande d'énergie donnée.

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles de la phase B1, en utilisant l'approximation GGA et mBJ.

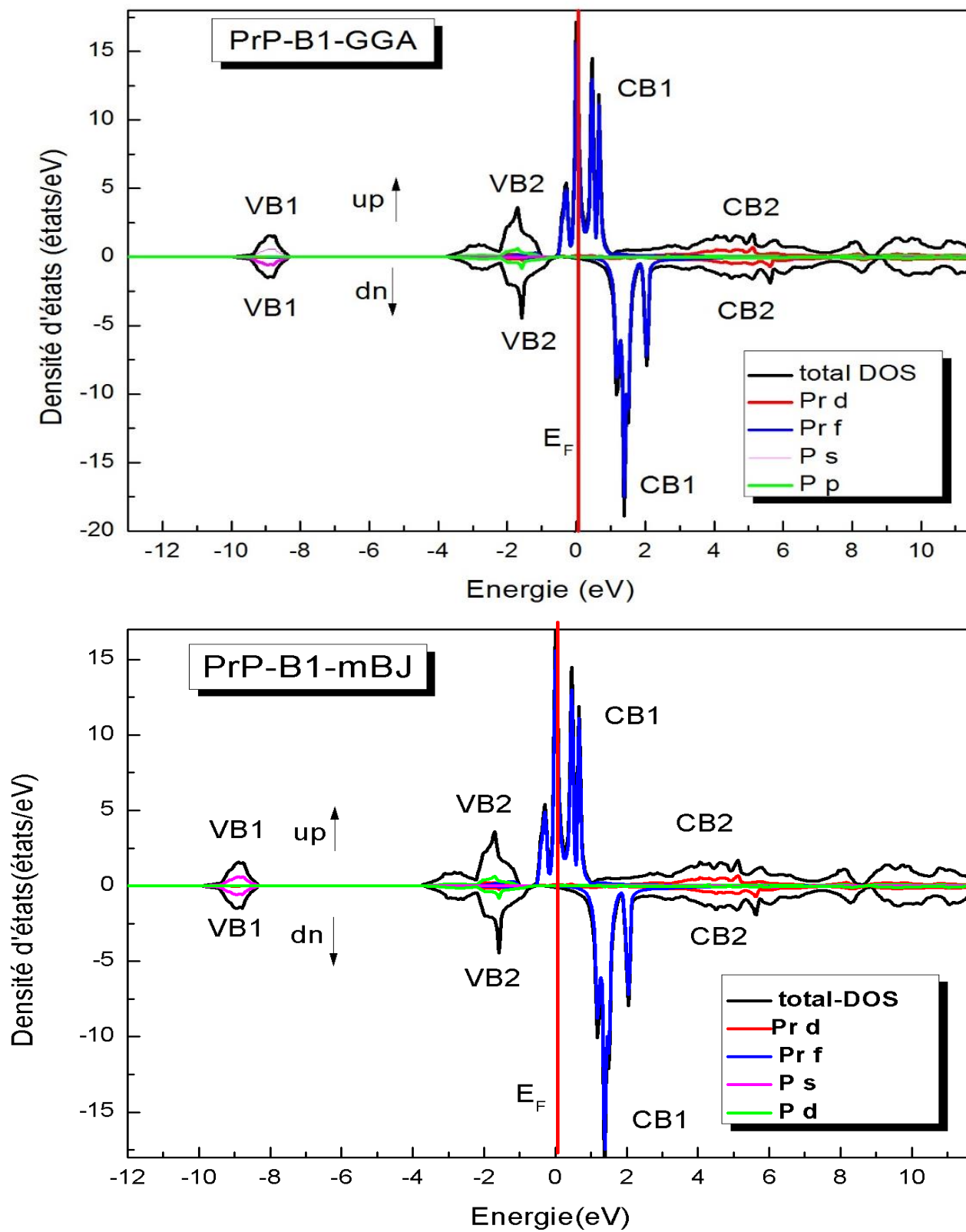


Figure.III.8. a : La densité d'états de PrP dans la phase B1 calculée par GGA et mBJ.

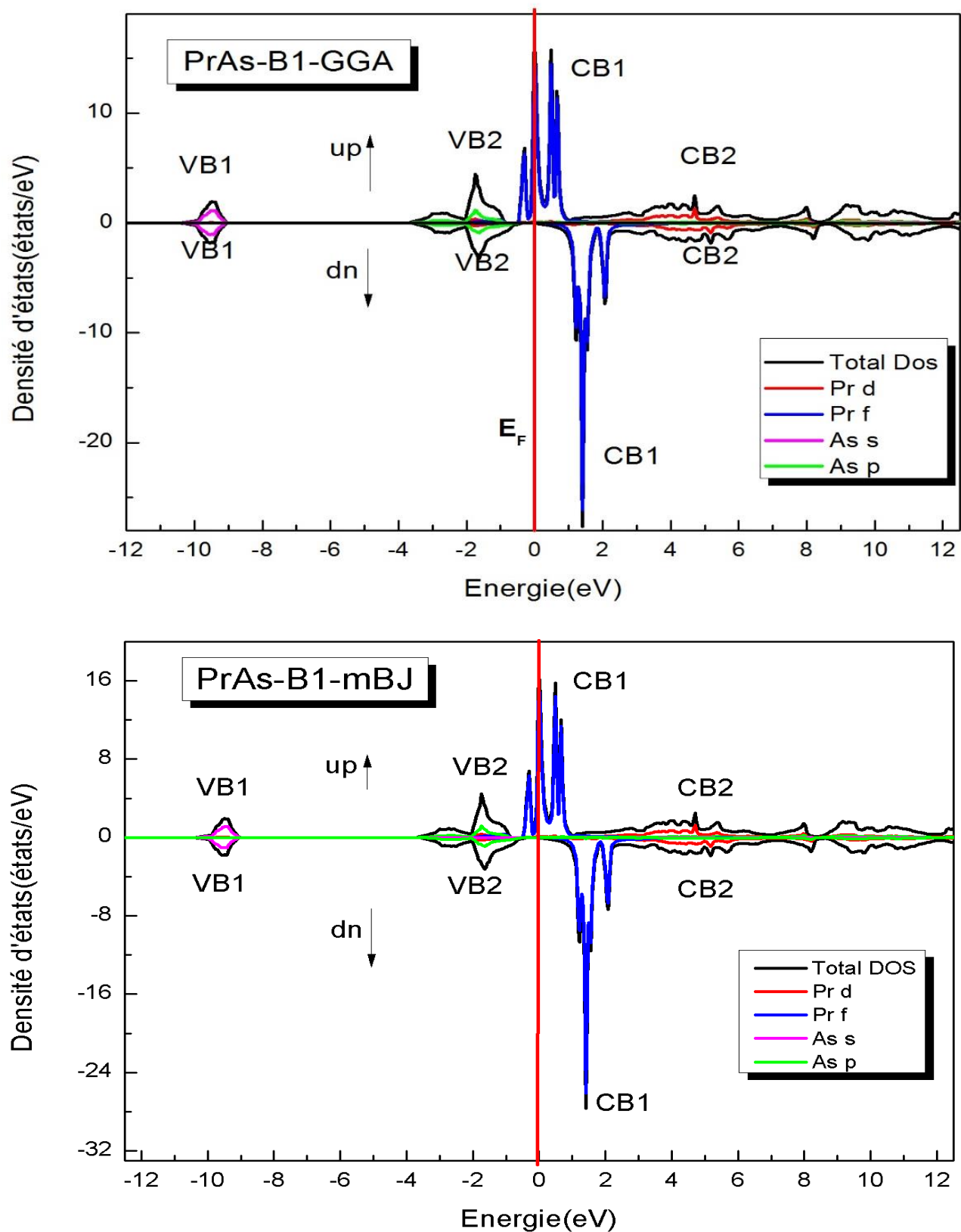


Figure.III.8.b: La densité d'états de PrAs dans la phase B1 calculée par GGA et mBJ.

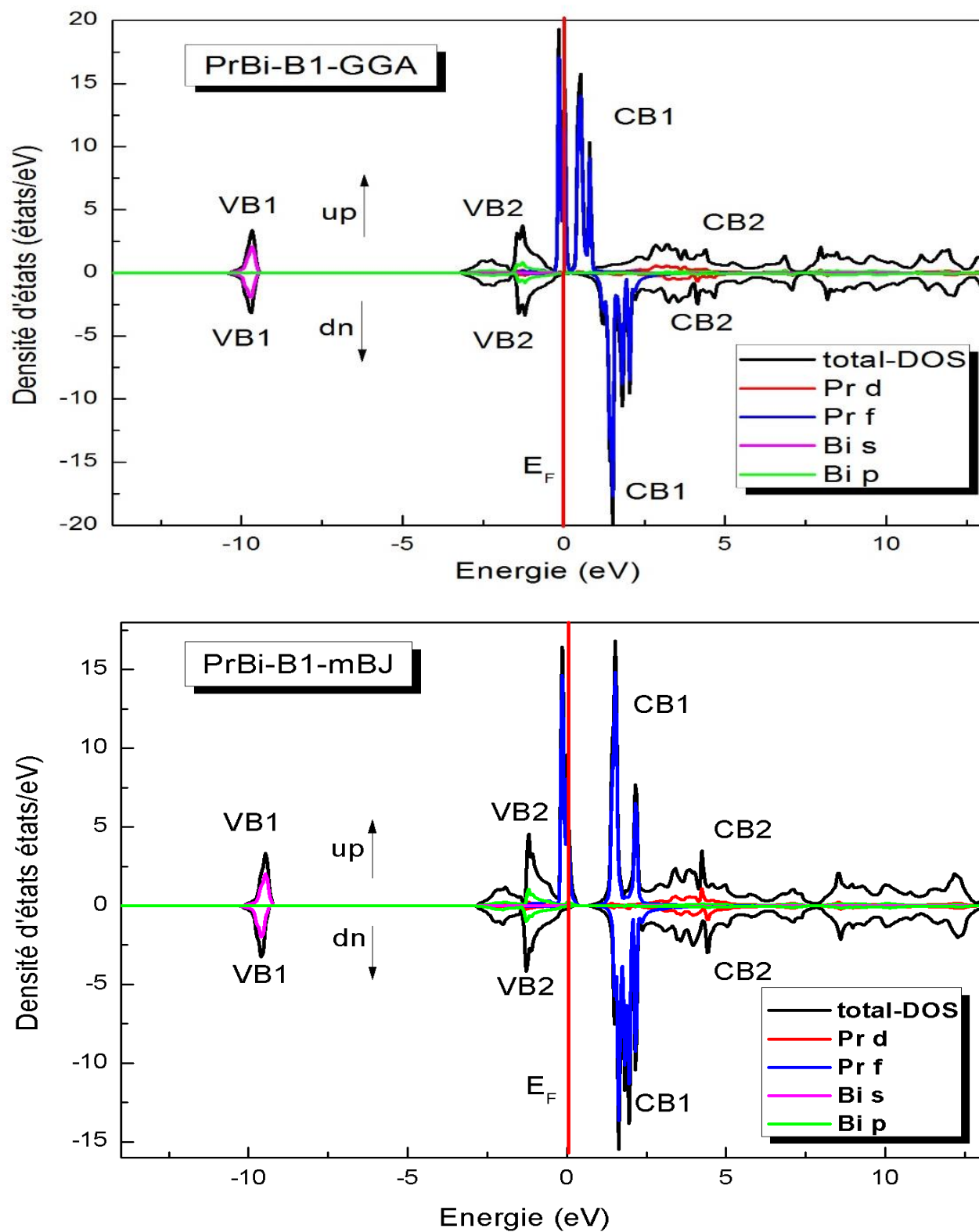


Figure.III.8.c : La densité d'états de PrBi dans la phase B1 calculée par GGA et mBJ.

- ❖ **La figure. III. 8.a :** représente la densité d'états totale et partielle de PrP dans la phase B1 calculée par GGA et mBJ. A partir de la figure:
 - ✓ La partie entre (-11 eV et -7 eV) nous pouvons constater que les bandes sont principalement dominées par la contribution de l'orbitale s du P pour les 2 spins up et down.
 - ✓ La partie entre (-4 eV et E_F), pour les spins up et down montrent une intensité faible dominée principalement par la contribution d'orbitale p du P.
 - ✓ La bande de conduction entre (E_F et 3 eV). On note que ces bandes sont les contributions fortes de l'orbitales f de l'atome Pr.
 - ✓ La bande de conduction entre (3 et 10 eV). On note que ces bandes sont les contributions de l'orbitales d de l'atome Pr.
- ❖ **La figure. III. 8.b :** représente la densité d'états totale et partielle de PrAs dans la phase B1 calculée par GGA et mBJ. A partir de la figure:
 - ✓ La partie entre (-11 eV et -8 eV) nous pouvons constater que les bandes sont principalement dominées par la contribution de l'orbitale s du As pour les 2 spins up et down.
 - ✓ La partie entre (-4 eV et E_F), pour les spins up et down montrent une intensité faible dominée principalement par la contribution d'orbitale p du As.
 - ✓ La bande de conduction entre (E_F et 3 eV). On note que ces bandes sont les contributions de l'orbitales f de l'atome Pr.
 - ✓ La bande de conduction entre (3 et 10 eV). On note que ces bandes sont les contributions de l'orbitales d de l'atome Pr.
- ❖ **La figure. III. 8.c** représente la densité d'états totale et partielle de PrBi dans la phase B1 calculée par GGA et mBJ. A partir de la figure:
 - ✓ La partie entre (-11 eV et -8 eV) nous pouvons constater que les bandes sont principalement dominées par la contribution de l'orbitale s du Bi pour les 2 spins up et down.
 - ✓ La partie entre (-4 eV et E_F), pour les spins up et down montrent une intensité faible dominée principalement par la contribution d'orbitale p du Bi.
 - ✓ La bande de conduction entre (E_F et 3 eV). On note que ces bandes sont les contributions de l'orbitales f de l'atome Pr.
 - ✓ La bande de conduction entre (3 et 10 eV). On note que ces bandes sont les contributions de l'orbitales d de l'atome Pr.

Pour confirmer l'existence du gap énergétique on a calculé la densité totale au niveau de Fermi, avec la polarisation en spin qui donne une idée sur le type de matériau par la relation suivante :

$$P = \frac{N(E_F)^\uparrow - N(E_F)^\downarrow}{N(E_F)^\uparrow + N(E_F)^\downarrow} \quad (III.7)$$

On a trois cas pour la polarisation en spin :

Non ferromagnétique	Ferromagnétique	Demi-métallique
P=0%	P<50%	P=100%

Tableau.III.5: Les différents types de polarisation en spin.

Les valeurs de la densité d'états électronique totale au niveau de Fermi calculée pour les composés PrX (X=P, As, Bi) dans le cas spin up et spin down sont rassemblées dans le tableau suivante :

Approximation	Composé	$N(E_F)$		P
		$N(E_F)^\uparrow$	$N(E_F)^\downarrow$	
GGA	PrP	245.88	1.41	99.56%
	PrAs	227.78	0.58	99.57%
	PrBi	214.67	1.65	98.60%
mBJ	PrP	329.21	0.72	98.85%
	PrAs	227.76	0.58	99.46%
	PrBi	161.50	2.09	97.45%

Tableau.III.6: La densité électronique totale $N(E_F)$ up et down de Fermi par les deux approximations GGA et mBJ avec la polarisation P pour les composés PrX (X=P, As, Bi).

III.6. Les propriétés magnétiques des PrX (P, As, Bi) :

III.6.1. Rappel de magnétisme :

Le ferromagnétisme se définit comme la capacité d'un matériau à s'aimanter très fortement sous l'action d'un champ magnétique extérieur. Afin de comprendre comment certains éléments chimiques ou certains alliages peuvent posséder cette faculté si particulière, il faut tout d'abord s'intéresser au magnétisme à l'échelle atomique.

Pour certains atomes, ce moment magnétique atomique est non-nul. Ainsi sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, le moment magnétique de ces atomes va s'orienter selon la direction du champ appliqué [19]. On appelle ce phénomène le paramagnétisme.

Dans l'image planétaire de l'atome, les éléments sont soumis à deux mouvements : Une révolution autour du noyau auquel correspond le moment orbital et une rotation sur lui-même auquel correspond le moment de spin. Seules les couches incomplètes ont des moments résultants orbitaux (\vec{L}) ou de spin (\vec{S}) non nuls.

Les propriétés magnétique des composés résultent des interactions agissant sur les moments (\vec{L}) et (\vec{S}) associés à chaque atome magnétique. D'après la mécanique quantique, le moment magnétique total (somme des moments magnétiques orbital et de spin) s'écrit :

$$\vec{m} = \vec{m}_0 + \vec{m}_s = -\mu_B \vec{L} - 2\mu_B \vec{S} \quad (\text{III.8})$$

Où μ_B est le magnétique de Bohr.

III.6.2. Moment magnétique des composés PrX (X=P, As et Bi) :

Nous avons calculé le moment magnétique totale ainsi que ceux des atomes Pr, P, As, Bi

Le tableau (III.7) montre les moments magnétiques (m_0) calculées pour PrX (X= P, As, Bi) par l'approximation GGA et mBJ.

Le composé	Approximation	m_0 totale	m_0	m_0 (Pr)	m_0 (X)
		(μ_B /atom)	interstitielle	(μ_B /atom)	(μ_B /atom)
PrP	GGA	1.96976	0.13701	1.88078	-0.04803
	mBJ	1.99423	0.11843	1.90998	-0.03417
PrAs	GGA	1.99318	0.09738	1.96352	-0.06772
	mBJ	1.99973	0.06125	1.98045	-0.04196
PrBi	GGA	2.02825	0.14706	1.93673	-0.05553
	mBJ	2.04447	0.10203	1.99924	-0.05680

Tableau.III.7 : Les valeurs théoriques du moment magnétique (m_0) calculées pour les PrX (X= P, As, Bi) par l'approximation GGA et mBJ.

On note que le moment magnétique totale est égal à $2 \mu_B$ pour les composés PrX (X= P, As, Bi). On conclut que l'atome X n'a aucun effet sur le moment magnétique total. On constate toujours du tableau (III.6) que la contribution de l'atome Pr est beaucoup plus grande que celle de l'atome X au niveau de fermi.

Références

- [1] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, WIEN97, Vienna University of Technology (1997).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [3] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [4] A. D. Becke and E. R. Johson, J. chem. Phys.124, 221101 (2006).
- [5] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev, B 13, 5188 (1976).
- [6] J.D. Pack, H.J. Monkhorst, Phys.Rev.B16, 1748 (1977).
- [7] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944).
- [8] P. Soni, G. Pagare, V. Srivastava, S.P. Sanyal, Phase Transitions 82, 519–530 (2009)
519–530
- [9] P.K. Jha, S.P. Sanyal, Phys. Status. Solidi B 205, 465 (1998).
- [10] B. Kocak, Y. O. Ciftci, K. Colakoglu, E. deligoz, Phys. Rev, B 407, 316 (2011).
- [11] M. De, P.K. Sinharoy, S.K. De, Phys. Lett. A 249, 147 (1998).
- [12] M.A. Blanco, A.M. Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franko, J. Mol. Struct. (Theochem) 368, 245 (1996).
- [13] B. Kocak, Y. O. Ciftci, K. Colakoglu, E. deligoz, Int. J. Mater. Res. (formerly Z. Metallkd.) 104 (2013).
- [14] I. Shirotnani, J. Hayashi, K. et al. Phy. B 334,167(2003).
- [15] G. Pagare, S.P. Sanyal: Phase Transitions 79, 935 (2006).
- [16] G. Vaitheeswaran, L. Petit, A. Svane, V. Kanchana, M. Rajagopalan, J. Phys. Condens. Matter 16,4429 (2004).
- [17] I. Shirotnani, K. Yamanashi, J.Hayashi, Phys. Condens. Matter 13, 1939 (2001).

- [17] I. Shirovani, K. Yamanashi, J. Hayashi et al, *Phy. Conens. Matter.* 13, 1939 (2001)
- [18] R. Ahuja, L. Fast, O. Eriksson, J. M. Wills, and B. Johansson, *J. Appl. Phys.* 83, 8065 (1998).
- [19] Tomonoga, S.I. university of Chicago press, 1997. ISBN 0-226-80794-0 (1997).

Conclusion générale :

Dans ce mémoire, nous avons étudié les propriétés structurales, transition de phases, les propriétés électroniques et magnétiques des composés PrX (X=P, As, Bi) à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité DFT. Les effets d'échange-corrélation quant à eux étant traités dans le cadre des approximations suivantes : GGA et mBJ.

Nos résultats concernant les propriétés structurales telles que la constante de réseau, le module de compressibilité, et l'énergie totale d'équilibre, qui sont obtenus par l'approximation GGA dans le cas magnétique, sont en excellent accord avec les résultats théoriques.

Nos résultats montrent que la phase la plus stable des composés PrX (X=P, As, Bi) est la phase B1 (type NaCl) et subissent une transition de phase vers la phase (B2) et L10 sous l'effet de la pression et on remarque la phase B3 (zinc blende) est une phase instable pour les composés PrX (X=P, As, Bi).

Pour déterminer la pression de transition, on a utilisé deux méthodes différentes, la première est celle de la tangente, et la deuxième est l'énergie libre de Gibbs, les résultats obtenus des deux méthodes sont en accord avec les résultats théoriques et expérimentales.

Nous utilisons les approximations GGA et mBJ pour le calcul des propriétés électroniques dans la phase la plus stable B1 (type NaCl).

Tous les composés PrX (X=P, As, Bi) sont des demi-métaux :

- Les composés PrP et PrAs sont des métaux dans l'approximation GGA et des demi-métaux dans l'approximation mBJ.
- Le composé PrBi est un demi-métal dans les deux approximations GGA et mBJ.
- Les composés PrX (X=P, As, Bi) sont des métaux pour le spin up et un semi-conducteur pour le spin down.

Parmi les grandeurs que nous avons calculées figurent les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS). Nous avons remarqué que les courbes des densités d'états obtenus sont presque similaires pour les composés PrX (X=P, As, Bi) et que la contribution de l'atome Pr (précisément l'orbital f) est majoritaire au niveau de Fermi.

On a utilisé les approximations GGA et mBJ pour calculer le moment magnétique. Le moment magnétique trouvé est égal à $2 \mu_B$ pour les composés PrX (X= P, As, Bi) et il a été conclu que l'atome X n'a aucun effet sur le moment magnétique.

ملخص

هذا العمل يتمثل في الدراسة النظرية للخصائص البنيوية والإلكترونية للعناصر PrX (P , As , Bi) بطرق Ab-initio المعتمدة على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW) والتي تركز على نظرية كثافة الدالة (DFT) استعملنا تقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حساب كمون التبادل-الارتباط (XC). قمنا بحساب الخواص البنيوية حيث كانت النتائج المحصل عليها متوافقة مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة و لدراسة الخصائص الإلكترونية استخدمنا أيضاً التقريب المعدل mBJ .

نتائج دراستنا بينت ان المركب PrX ($\text{X}=\text{P}$, As , Bi) يكون مستقراً في الطور B1 (NaCl), يتعرض لتحول طوري من البنية ذات الشكل B1 (NaCl) الى البنية B2 (CsCl) و تحول من البنية B1 (NaCl) الى البنية L10 (tétraagonal) تحت تأثير الضغط. وفي الأخير قمنا بدراسة الخواص الإلكترونية في البنية B1 (NaCl) حيث بينت تميز هذه المركبات بالخاصية Demi-métallicité . ووجدنا العزم المغناطيسي لهذه لمركبات حوالي $2\mu_B$.

كلمات مفتاحية : دالية الكثافة ، تحول طوري، سبينوترونك، براسوديميوم شالكوجينيد.

Abstract

This work relates to the theoretical study with ab-initio method of the structural and electronic properties of the praseodymium chalcogenides family PrX ($\text{X}=\text{P}$, As , Bi), we have used the FP-LAPW based on density functional theory DFT . We employed the generalized gradient approximation (GGA) for the exchange-correlation (XC) potential to calculate structural proprieties. The obtained results are in agreement with the available experimental and theoretical data. We used mBJ -modified approximation to calculate the electronic properties.

The results of this study indicated that PrX ($\text{X}=\text{P}$, As , Bi) compounds are stable in the Phase B1 (NaCl), and undergo a phase transition under hydrostatic pressure to CsCl (B2) phase and a transition of the phase B1 (NaCl) to the phase L10 (tétraagonal). The electronic properties show that these materials are half-metals in the phase study B1 (NaCl). The magnetic moment is equal to $2\mu_B$.

Keys-words: DFT , phase transition, spintronic, Chalcogénides praseodymiums.

Résumé

Le présent travail concerne l'étude théorique par des méthodes ab-initio des propriétés structurales et électroniques de la famille des praséodymes chalcogénides PrX ($\text{X}=\text{P}$, As , Bi). On a utilisé la méthode (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour calculer les propriétés structurales nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). Les valeurs obtenues sont en accord avec les résultats expérimentaux et théoriques. Aussi nous avons utilisé l'approximation modifiée mBJ pour calculer les propriétés électroniques.

Les résultats de cette étude ont indiqué que PrX ($\text{X}=\text{P}$, As , Bi) sont stables dans la phase B1 (NaCl) et ils subissent une transition de phase sous la pression hydrostatique à la phase B2 (CsCl) et une transition de la phase B1 (NaCl) vers la phase L10 (tétraagonal). Les propriétés électroniques montrent que ces matériaux sont des demi-métaux dans la phase étudié B1 (NaCl), Le moment magnétique est égal à $2\mu_B$.

Mots-clés : DFT , transition de phase, spintronique, praséodymes chalcogénides.