



N° d'ordre :/2016

République Algérienne Démocratique et Populaire

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique**

Université Mohamed Boudiaf - M'sila

Faculté des Sciences

Département de Physique

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Sciences des Matériaux**

Par

DJELID Zahia

THEME

La demi métallicité dans les matériaux: Une étude théorique

Soutenu le : 06/05/2016

Devant le jury composé de :

H. BAAZIZ	Prof Univ. de M'sila	Président
Z. CHARIFI	Prof Univ. de M'sila	Rapporteur
S. BOUNAB	MA Univ. de M'sila	Examineur

Remerciements

Avec l'aide de Dieu tout puissant, j'ai pu accomplir ce modeste travail qui a été réalisé au sein de département de physique de l'université de M'sila.

Il m'est très difficile d'exprimer en ces quelques lignes toute ma gratitude et reconnaissance à mon encadreur Mme Pharifi Zoulikha, professeur à l'université de M'sila, qui a dirigé ce travail, de m'avoir encadré et proposé un sujet aussi passionnant et intéressant. Sa disponibilité permanente et son aide m'ont été d'un soutien dont je lui suis particulièrement reconnaissant.

Sa compétence et ses conseils m'ont été d'un grand secours.

Je tiens vivement à exprimer ma profonde reconnaissance au professeur Baaziz Hakim, pour m'avoir guidé tout au long de ce travail et accepté de présider le jury de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent également à Madame Bounab Sabrina membre de jury ; qui ont apporté tous leurs soins dans l'évaluation de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Guendouz Djamaa, Moukhtari djihad et M Saad Saoud Saber pour leur aide et leurs conseils sur cet œuvre.

Je tiens à adresser tous mes remerciements à ma famille, mes collègues et amis, ainsi qu'à tous les professeurs de département de physique, sans oublier ceux qui ont participé de loin où de près pour la réalisation de ce mémoire.

Dédicace

*Merci Allah (mon dieu) de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve et le bonheur de lever mes mains vers le ciel et de dire " *Ala Allah*".*

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère ... À mon père, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.

Que dieu les gardes et les protège.

À mon encadreur Pharifi Zoulikha.

À mes frères.

À mes sœurs

À mes amies.

À tous ceux qui me sont chères.

À tous ceux qui m'aiment.

À tous ceux que j'aime.

Je dédie ce travail.

- Zahia. -

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	01
<i>Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</i>	
I.1. Introduction.....	04
I.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin.....	04
I.3. L'approximation de Born- Oppenheimer.....	05
I.4. L'approximation à un électron.....	06
I.5. Le principe variationnel.....	07
I.6. L'approximation de Hartree	08
I.7. L'approximation de Hartree - Fock.....	9
I.8. La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	9
I.8.1. La densité électronique et le modèle de Thomas-Fermi.....	10
I.8.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	10
I.8.2.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn	10
I.8.2.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	12
I.8.3. Les équations de Kohn- Sham.....	12
I.8.4. L'énergie d'échange et corrélation.....	13
I.9. L'approximation de la densité locale (LDA).....	13
I.9.1. La méthode $X\alpha$	15
I.9.2. L'approximation de Ceperley et Alder	15
I.9.3. L'approximation de Hedin et Lunqvist.....	16
I.10. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	17
I.11. L'auto-cohérence dans les calculs.....	18
<i>Chapitre II : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)</i>	
II.1. Introduction.....	20
II.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	21
II.3 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	21
II.4. Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	23
II.5. Les rôles des énergies de linéarisation E_l	25
II.6. Constructions des fonctions radiales	26
II.6.1. Les fonctions radiales non relativistes.....	26
II.6.2. Les fonctions radiales relativistes.....	27

II.7. Résolution de l'équation de Poisson.....	29
II.8. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)	30
II.8.1. Les fenêtres d'énergie multiples.....	30
II.8.2. Développement en orbitales locales.....	31
II.8.2.1. La méthode LAPW+LO.....	32
II.8.2.2. La méthode APW+lo.....	32
II.9. Le concept de la méthode FP-LAPW	33
II.10. le code de calcul Wien2k.....	34
<i>Chapitre III : Résultats et discussions</i>	
III.1. Introduction.....	36
III.2. Détails de calculs	36
III.3. Les propriétés structurales des composés CrX (X=As, Sb et Bi)	41
III.3.1. Détermination des paramètres structuraux des composés CrX (X=As, Sb et Bi).....	41
III.3.2. Etude de la stabilité des phases des composés CrX (X=As, Sb)	44
III.4. Propriétés électroniques.....	49
III.4.1. La structure de bandes d'énergie.....	49
III.4.1.1. Half-metal (demi-metal).....	57
III.4.1.2. L'approximation EV-GGA (Engel-Vosko).....	57
III.4.2. Les densités d'états totales et partielles (DOS).....	61
III.5. Les propriétés magnétiques.....	71
III.5.1. Rappel de magnétisme.....	71
III.5.2. Différents types de magnétisme.....	72
III.5.2.1. Diamagnétisme.....	72
III.5.2.2. Paramagnétisme.....	72
III.5.2.3. Ferromagnétisme.....	72
III.5.2.4. Antiferromagnétisme.....	73
III.5.3. Moment magnétique des alliages CrX (X=As, Sb).....	73
Conclusion générale	75
Références	76

Introduction générale:

Actuellement, le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'avancement des matériaux. Pour cela, la science des matériaux apparus et développés comme une science qui s'intéresse à l'étude des relations qui existent entre les structures (la façon dont s'organisent les éléments constituant un matériau) et les propriétés des matériaux, tandis que le génie des matériaux est axé sur la mise au point et la conception des matériaux ayant des structures et des propriétés déjà connues.

Mais la question posée quel est l'outil qui permet à nous à étudier ces derniers surtout à l'échelle microscopique (atomique). Le premier pas vers une bonne description des propriétés physiques de l'état solide fut la découverte au début du XXIème siècle, par la diffraction de rayons X. Celle-ci a permis ensuite d'analyser les positions atomiques dans les cristaux. Depuis, des techniques expérimentales de plus en plus sophistiquées ont facilité l'observation des phases solides des éléments.

Aujourd'hui, il est possible d'analyser expérimentalement les propriétés structurales des cristaux dans des conditions de la pression et de la température ambiante par contre, le domaine en haute pression reste limité par le dispositif expérimental.

Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques, magnétique...etc. Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent des propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes à un grand nombre d'approches classiques empiriques, semi-empiriques ou ab-initio. Cependant, si le but est de déterminer les propriétés électroniques et optiques, le cristal ne doit pas être décrit par un simple système d'atomes, mais il s'avère indispensable de tenir compte des électrons, et ainsi de traiter un système d'ions et d'électrons en interaction. Toute la difficulté réside dans le fait qu'un tel système ne peut être décrit par les lois de Newton classiques, mais il est régi par la mécanique quantique, autrement dit par l'équation de Schrödinger.

Les premières méthodes quantiques développées dans ce but sont celles de Hartree – Fock [1-2]. Moyennant certaines approximations, la fameuse équation de Schrödinger se transforme 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 fondée sur les deux théorèmes d'Hohenberg et Kohn [3] résout 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, a revoir techniques de calcul de la structure des bandes [4].

L'approximation de la densité locale LDA [5], avec ses extensions relativement récentes GGA [6] et EV-GGA [7], a apporté la solution qui permet aux méthodes quantiques, dites aussi méthodes du premier-principe, de se développer et d'arriver à un stade très élaboré. Il est possible actuellement de calculer l'énergie totale, la structure de bandes et toutes les propriétés qui en découlent, avec une précision très satisfaisante. Dans la pratique, pour déterminer l'énergie totale dans le cadre de la DFT, il est nécessaire de passer par la résolution auto-cohérente et d'une forme approximative du potentiel d'échange-corrélation d'un système d'équations, dites équations de Kohn et Sham [8]. La procédure nécessite le choix d'un potentiel ionique et d'une base de fonctions d'onde et une forme approximative du potentiel d'échange-corrélation qui serviront à développer les fonctions propres de l'hamiltonien lors de la résolution du système d'équations.

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 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 CrX (X=As,Sb).

Objectifs et plan du mémoire:

Ce mémoire a pour objectif principal de comprendre et de se familiariser avec l'outil théorique et d'investir les systèmes proposés. En premier lieu, nous avons commencer par

maîtriser et comprendre les méthodes théoriques basées sur les concepts de la mécanique quantique. Ayant maîtrisé les fondements de ces théories, nous avons étudié et déterminé les propriétés physiques des composés magnétiques à base de chrome des différentes phases cristallines.

Dans ce mémoire nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et la stabilité structurale des composés binaires à base de chrome de type CrX (X=As, Sb).

Le travail est divisé en trois chapitres après une introduction générale:

Dans le premier chapitre nous présenterons un aperçu de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), qui est à la base des méthodes modernes de calculs de structures électroniques. Les différentes approximations associées à cette théorie seront exposées à savoir : L'approximation de la densité locale LDA [5] et la densité du gradient généralisé GGA [6].

Dans le deuxième chapitre une étude plus au moins détaillée de la méthode de calcul FP-LAPW est présentée.

Le troisième chapitre, est consacré à l'étude des propriétés structurales et électroniques (la structure de bandes et la densité d'états) et magnétiques des composés CrX (X=As, Sb).

Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale.

Chapitre I

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

I.1. Introduction:

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (*Density Functional Theory*) Constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la Structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique.

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par L'ewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920 [3-9].

Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique.

L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (ou N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables, il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement.

Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorp (ou, à la rigueur, bicorps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme par exemple l'énergie. La théorie DFT a été à l'origine principalement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

I.2. Équation de Schrödinger:

Pour une description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin, on écrit l'équation de Schrödinger. La résolution de cette équation dépend des approximations utilisées. Il s'agit de rechercher les solutions de l'équation suivante:

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

C'est une équation aux valeurs propres, dont H est l'opérateur Hamiltonien, Ψ représente la fonction d'onde du système et E est l'énergie totale du système. L'Hamiltonien H associé à un système à plusieurs particules en interaction (N noyaux et n électrons) est

défini par la somme de cinq termes (terme relatif à l'énergie cinétique des noyaux, terme relatif à celle des électrons, terme d'attractions électrons-noyaux, terme de répulsions électron-électron et terme de répulsions noyaux-noyaux).

Soit:

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

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2M_K} \sum_k^N \Delta_k: \text{Énergie cinétique des } N \text{ noyaux de masse } M_k.$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \Delta_i: \text{Énergie cinétique des } n \text{ électrons de masse } m_e.$$

$$V_{n-e} = -\sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_k e^2}{\bar{R}_{ki}}: \text{Énergie potentielle attractive noyau-électron.}$$

$$V_{e-e} = \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{\bar{r}_{ij}}: \text{Énergie potentielle répulsive électron-électron.}$$

$$V_{n-n} = \sum_{k>L}^n \frac{Z_k Z_L e^2}{\bar{r}_{kL}}: \text{Énergie potentielle répulsive noyau-noyau.}$$

Soit:

$$H = -\sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_k e^2}{\bar{R}_{ki}} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \Delta_i - \frac{\hbar^2}{2M_K} \sum_k^N \Delta_k + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{\bar{r}_{ij}} + \sum_{k>L}^n \frac{Z_k Z_L e^2}{\bar{r}_{kL}} \quad (I.3)$$

Pour un système possédant N noyaux et n électrons, le problème à traiter est un problème à $(N+n)$ particules en interaction. La résolution exacte de l'équation (I.1) n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. Pour les systèmes poly-électroniques, la complexité du problème serait trop importante, elle provient du terme d'interaction inter électronique $\left(1/\bar{r}_{ij}\right)$ qui impose la non séparabilité des variables, c'est dire que le problème n'a pas de solution mathématiquement rigoureuse.

Il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée. Il existe deux ensembles d'approches approximatives utilisées en physique: les méthodes semi-empiriques et les méthodes ab initio.

I.3. Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique):

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, ce qui est justifiée par le fait que la masse des noyaux est bien supérieure à celle des électrons [10-12].

Ces électrons se trouvent à tout moment dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux, c'est-à-dire pour des particules aussi rapides que le sont les électrons, ce sont les positions instantanées des noyaux qui importent. Quant aux noyaux, leur

mouvement ne pourra être affecté par la position instantanée de chacun des électrons, ce n'est que la moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons qui peut avoir de l'importance. L'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle qui imposerait que les noyaux atomiques soient immobiles. En adoptant cette hypothèse on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante, mais que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine.

Compte tenu de ce que $T_z = 0$ et $U_z = 0$, nous pouvons définir une fonction d'onde Ψ_e comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons qui est donnée par:

$$H_e = T_e + V_{ez} \quad (\text{I.4})$$

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

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I.5})$$

$$\left[\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_i^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha^0|} \right] \Psi_e(r; R_\alpha^0) = E_e(R_\alpha^0) \Psi_e(r; R_\alpha^0) \quad (\text{I.6})$$

Dans cette équation comme dans l'expression de Ψ_e le R_α^0 apparaît non plus comme une variable mais plutôt comme un paramètre. E_e représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ électrique créé par les noyaux fixes. Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction Ψ . En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree.

I.4. Approximation à un électron:

Dans le cadre de l'approximation adiabatique, l'approximation à un électron consiste à globaliser les interactions individuelles électron-électron et à écrire que chaque électron évolue dans un potentiel moyen (ou champ moyen) résultant de la présence de l'ensemble des autres électrons. Cette approximation donc ramène le problème de plusieurs électrons (N électrons) en interaction à celui d'un seul électron. Le modèle est qualifié de particules indépendantes car l'interaction entre deux particules (électrons) n'existe plus [13]. Toutes les méthodes qui adoptent l'approximation à un électron s'appuient sur le modèle de particules

indépendantes pour écrire l'équation de Schrödinger à un seul électron (mono-électronique) [14].

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}_i) \right\} \phi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.7})$$

Où $V_{eff}(\vec{r}_i)$ est un potentiel effectif qui tient compte de l'interaction de l' $i^{\text{ème}}$ électron avec les noyaux et de l'interaction moyenne avec les autres électrons et $\phi_i(\vec{r}_i)$ est la fonction d'onde mono-électronique.

I.5. Le principe variationnel:

Le principe variationnel est un moyen traditionnel employé pour dériver l'équation de Schrödinger mono-électronique (I.7) dans les approximations à un électron, telle que: les équations de Hartree, Hartree-Fock et Kohn-Sham dans la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Prenons un ket quelconque $|\Psi\rangle$ de l'espace des états du système. La valeur moyenne de l'hamiltonien H dans l'état $|\Psi\rangle$ est telle que:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0 \quad (\text{I.8})$$

Où E_0 est la plus petite des valeurs propres de H , l'égalité se produisant si et seulement si $|\Psi\rangle$ est vecteur propre de H avec la valeur propre E_0 [15].

Le principe variationnel consiste à rechercher la meilleure fonction d'onde qui minimise l'énergie du système à partir d'une fonction d'onde d'essai. Le problème de la recherche de l'état fondamental Ψ_0 d'énergie fondamentale E_0 revient ainsi à déterminer parmi des fonctions d'onde d'essai judicieusement choisies, celle qui minimise l'énergie totale:

$$E_0 = E[\Psi_0] = \min_{\Psi} \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (\text{I.9})$$

Pour chercher un minimum de $E(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N)$, sachant que $\phi_i(\vec{r})$ liée à la condition:

$$\int |\phi_i(\vec{r})|^2 d^3r = 1 \quad (\text{I.10})$$

On introduit N paramètres de Lagrange $\{\varepsilon_i\}$, et on minimise la quantité:

$$E' = E - \sum_i \varepsilon_i \int |\phi_i(\vec{r})|^2 d^3r \quad (I. 11)$$

Les meilleurs ϕ_i conduisent à $dE' = 0 \rightarrow \frac{\partial E'}{\partial \phi_i} = 0$.

Les paramètres $\{\varepsilon_i\}$ sont des énergies propres apparaissant dans l'équation (I.7).

I.6. Approximation de Hartree:

En 1928, Hartree considère que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les noyaux et l'ensemble des autres électrons [16]. L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltonien chacun décrit le comportement d'un seul électron.

$$H = \sum_i H_i \quad (I. 12)$$

$$\text{Avec: } H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \quad (I. 13)$$

Tel que:

$$U_i(\vec{r}_i) = - \sum_k \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k^0|} \quad (I. 14)$$

C'est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k).

R_k^0 : est la position fixe des noyaux (k).

$$V_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (I. 15)$$

C'est le champ effectif de Hartree.

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions:

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \quad (I. 16)$$

$V_H(\vec{r})$: Le potentiel de Hartree

$V_N(\vec{r})$: Le potentiel d'interaction électron-toutes autres noyaux

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger.

On trouve:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_i(\vec{r}) + V_{\text{eff}}(\vec{r})\Psi_i(\vec{r}) = E_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I. 17})$$

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'ondes des électrons, et l'énergie de ce système égale à la somme des énergies de tous les électrons [17].

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_n(\vec{r}_n) \quad (\text{I.17})$$

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_n \quad (\text{I.18})$$

I.7. L'approximation de Hartree – Fock:

En 1930, Fock a démontré que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique [18]. Pour corriger ce défaut, Fock a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [17]:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_n) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_n) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Psi_n(\vec{r}_1) & \dots & & \Psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I.19})$$

I.8. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT):

Dans toutes les méthodes ab initio décrivant un système à N électrons, on recherche une approximation de la fonction d'onde exacte qui contient toutes les informations accessibles du système. Toute fois ces calculs sont très coûteux en temps et en mémoire (CPU), notamment lorsqu'on souhaite étudier des systèmes relativement grands. Par conséquent, il est légitime d'essayer de développer des théories moins coûteuses même en risque de perdre une partie de l'information. La théorie de la densité fonctionnelle a pour objet de décrire un système en considérant la densité $\rho(\mathbf{r})$ comme une variable de base.

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent Thomas [19] et Fermi [20]. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. Ce modèle amélioré par Dirac [21] avec un terme d'échange, ne permet pas de rendre compte la stabilité des molécules vis-à-vis des dissociations. Un peu plus tard, Slater [22] proposa un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme amélioré avec un potentiel local. Cette méthode appelée méthode de Hartree-Fock-Slater.

La DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [3] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité.

I.8.1. La densité électronique et le modèle de Thomas-Fermi:

Ce modèle de Thomas-Fermi, laquelle considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité de ces électrons $\rho(r)$. Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi (1927), utilise l'expression locale de l'énergie cinétique et l'énergie d'échange du gaz d'électrons homogène considéré comme un ensemble de fermions indépendants à la température $T=0^{\circ}\text{k}$ pour construire la même quantité pour le système inhomogène sous cette façon:

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(r)]dr \quad (\text{I. 20})$$

$$\text{La densité du gaz homogène: } \rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{2}{3}} E_f^{\frac{3}{2}} \quad (\text{I. 21})$$

Avec: E_f est l'énergie de Fermi.

$$\text{L'énergie cinétique du gaz homogène: } T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (\text{I. 22})$$

De (1.17) et (1.18), on obtient la densité d'énergie cinétique comme suit:

$$T = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad (\text{I. 23})$$

L'énergie cinétique de Thomas-Fermi par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité ρ des électrons donnée comme suit:

$$T_{\text{TF}} = \int T dr \Rightarrow T_{\text{TF}} = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr \quad (\text{I. 24})$$

Donc l'énergie totale d'un système d'électrons:

$$E = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr + \int V(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{I. 25})$$

I.8.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn:

I.8.2.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn:

Ce théorème de Hohenberg et Kohn montre que la densité électronique est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système. Si on considère un gaz d'électrons, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante [1]. Ainsi, toutes les propriétés concernant cet état sont des fonctionnelles du potentiel externe. Comme cela a été démontré initialement par Hohenberg et Kohn, en raison de la correspondance biunivoque

existant entre le potentiel externe v_{ext} et la densité électronique $\rho(\vec{r})$. L'expression de l'hamiltonien électronique d'un système poly électronique est:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} + v_{ext}(\vec{r}_i) \quad (I.26)$$

$$v_{ext}(\vec{r}_i) = - \sum_{K=1}^N \frac{Z_K}{R_{Ki}} \quad (I.27)$$

$v_{ext}(\vec{r}_i)$: Potentiel externe de l'électron i .

$\rho(\vec{r})$: La densité électronique. Elle est égale à n , le nombre totale des électrons, lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\int_0^\infty \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n \quad (I.28)$$

L'énergie totale du système peut s'écrire comme la somme de trois fonctionnelles: celle de l'énergie potentielle noyau-électron, de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle électron-électron.

$$E[\rho] = V_{ne}[\rho] + T[\rho] + V_{ee} \quad (I.29)$$

En posant:

$$V_{ne}[\rho] = \int \rho(r) v_{ext} \quad (I.30)$$

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (I.31)$$

La fonctionnelle d'énergie s'écrit alors:

$$E[\rho] = \int \rho(r) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho] \quad (I.32)$$

Où $F[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et qui regroupe tous les termes indépendants du potentiel externe. Cette fonctionnelle contient l'énergie cinétique électronique et l'énergie potentielle répulsive électron-électron.

I.8.2.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn:

Ce second théorème stipule que la fonctionnelle de la densité qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental donne la plus basse énergie si la densité est celle de l'état fondamental. Ce théorème se base sur le principe variationnel analogue à celui proposé dans l'approche de Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde, mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique:

$$\frac{\partial E[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = 0 \quad (\text{I. 33})$$

Ce deuxième théorème peut être énoncé de la façon suivante:
L'énergie associée à toute densité d'essai satisfaisant aux conditions aux limites, et à un potentiel $\mathbf{v}_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental.

I.8.3. Les équations de Kohn- Sham:

En 1965, Kohn et Sham ont décrit la densité électronique comme une somme de densités à une particule, et pour déterminer l'état fondamental de n'importe quel système, ils ont utilisé un principe variationnel [23].

Ils ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto-cohérente (self consistent) d'un ensemble d'équations de Schrödinger à une particule [24]. Une équation est donnée par :

$$H_{\text{KS}} \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (\text{I. 34})$$

$\Phi_i(\vec{r})$: Fonction d'onde à une particule.

ε_i : Énergie d'une particule.

$$H_{\text{KS}} = T_0 + V_H + V_{\text{XC}} + V_{\text{ext}} \quad (\text{I. 35})$$

$$H_{KS} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (\text{I. 36})$$

T_0 : Opérateur de l'énergie cinétique d'un électron.

V_H : Opérateur du potentiel de Hartree-Fock d'un électron.

V_{XC} : Opérateur du potentiel d'échange et corrélation où l'expression de l'énergie d'échange et corrélation est donnée comme suit [25]:

$$E_{xc}[\rho] = F_{HK}[\rho] - T_0[\rho] - V_H[\rho] \quad (\text{I. 37})$$

La densité d'électrons est donnée pour la somme (l'ensemble) de tous les états occupés [23]:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{OCC} \Phi_i^*(\vec{r}) \Phi_i(\vec{r}) \quad (\text{I. 38})$$

I.8.4. L'énergie d'échange et corrélation:

Comme il est décrit au-dessus, la DFT est au stade des équations de Khon-Sham, une théorie parfaitement exacte (mises à part l'approximation de Born-Oppenheimer et les approches numériques discutées précédemment) dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de n électrons en interaction.

Cependant, la DFT reste inapplicable car la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ reste inconnu. Seule la fonctionnelle du système d'un gaz uniforme d'électrons était bien connue. Il est donc nécessaire d'approximer cette fonctionnelle d'échange-corrélation. Deux types d'approximations existent: l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

I.9. L'approximation de la densité locale (LDA):

L'approximation de la densité locale LDA (local density approximation), est basée sur le modèle du gaz uniforme d'électron de Tomas et Fermi. Elle constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et corrélation. Elle énonce que la densité

électronique d'un gaz d'électrons inhomogène est localement identique à celle d'un gaz uniforme (homogène) d'électrons de même densité.

La fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ est décrite comme:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{I. 39})$$

Où la fonction $\varepsilon_{xc}[\rho]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation par électron de densité $\rho(\vec{r})$ d'un gaz homogène d'électrons. Elle peut être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_x[\rho]$ et de corrélation $\varepsilon_c[\rho]$:

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (\text{I. 40})$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans cette approximation est donnée par la formule de Dirac [21]:

$$\varepsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3} = -\frac{3}{4} \left(\frac{9}{4\pi^2} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s} \quad (\text{I. 41})$$

$r_s = \left(\frac{4\pi\rho}{3} \right)^{-1/3}$: est le rayon de Wigner-Seitz [26] (rayon de sphère qui contient un électron).

La contribution de corrélation pour les hautes densités ($r_s \rightarrow 0$), est donnée par la formule de Perdew et Zunger [27]:

$$\varepsilon_c[\rho] = C_0 \ln(r_s) - C_1 + C_2 r_s \ln(r_s) - C_3 r_s \quad (\text{I. 42})$$

Avec:

$$C_0 = 0.031091, C_1 = 0.046644, C_2 = 0.00664, C_3 = 0.01043.$$

Et pour les faibles densités (r_s), elle est donnée par la formule de Vosko, Wilk et Nusair [28]:

$$\varepsilon_c[\rho] = -\frac{d_0}{r_s} + \frac{d_1}{r_s^{3/2}} + \dots \quad (\text{I. 43})$$

Avec: $d_0 = 0,4335$, $d_1 = 1,4408$ [29].

À ce moment, on peut s'attendre que l'approximation LDA, ne donne des bons résultats que pour les systèmes ayant la densité qui varie lentement, or l'expérience montre que même pour

la plupart des autres cas, elle donne des résultats plus précises que celle de l'approximation de Hartree-Fock. Cependant, cette approximation atteint ses limites pour des systèmes où la densité électronique varie fortement et où les liaisons à longue portée (les liaisons hydrogène et les interactions de Vander Waals) sont présentées.

Les principales défaillances de l'approximation LDA sont d'une part, la tendance à surestimer l'énergie de liaison des systèmes stables et d'autre part, la sous-estimation de la bande interdite des systèmes cristallins [14].

I.9.1. La méthode $X\alpha$:

Cette approximation dite la méthode $X\alpha$ a été formulé par Slater [22] en 1951. Dans cette méthode l'énergie d'échange est donnée par:

$$E_{x\alpha}[\rho] = -\frac{9}{4}\alpha \left(\frac{3}{4\pi}\right) (\vec{r}) d\vec{r} \int \rho^{3/4}(r) d\vec{r} \quad (\text{I. 44})$$

L'énergie d'échange $E_{x\alpha}[\rho]$ est donnée ici comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ et contient un paramètre ajustable. Ce paramètre α a été optimisé empiriquement pour chaque atome [30] et sa valeur est entre 0.7 et 0.8 pour la plus part des atomes. Pour un gaz homogène, sa valeur est exactement 3/2 [31].

Avec la méthode $X\alpha$, Slater a pu exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction proportionnelle à la puissance 1/3 de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Le potentiel (dit de Kohn-Sham-Gaspàr ([31]), est donnée par:

$$V_x(\vec{r}) = -\frac{2}{3}6\alpha \left[\frac{3}{4\pi}\rho(\vec{r})\right]^{1/3} \quad (\text{I. 45})$$

I.9.2. L'approximation de Ceperley et Alder:

Dans cette approximation l'énergie d'échange $\epsilon_x(\vec{r})$ est considérée comme étant l'énergie de Dirac:

$$\epsilon_x[\rho(\vec{r})] = -C_X \rho(\vec{r})^{1/3} \quad (\text{I. 46})$$

Avec:

$$C_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \quad (\text{I. 47})$$

Ce qui donne [32]:

$$V_X = -\frac{C_X}{3}\rho^{-2/3} \quad (\text{I. 48})$$

L'énergie de corrélation $\varepsilon_c(\vec{r})$ est paramétrisée par Perdew et Zunger [27] par un calcul de Monté Carlo. Ainsi en posant:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3} \quad (\text{I. 49})$$

r_s : est le paramètre de séparation inter-électronique.

Pour $r_s < 1$:

$$V_c = (0.03) \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0012r_s \ln(r_s) - 0.084r_s \quad (\text{I. 50})$$

Et pour $r_s > 1$

$$V_c = -0.1423 \frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s + 0.4445r_s}}{(1 + 1.0529\sqrt{r_s + 0.3334})^2} \quad (\text{I. 51})$$

I.9.3. L'approximation de Hedin et Lunqvist (H-L):

L'approximation de H-L [33] est la plus utilisée, pour déterminer séparément les termes d'échange et de corrélation. Le terme d'échange est donné par:

$$\varepsilon_X = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2\rho)^{1/3} = -\frac{3e^2}{4\pi\alpha r_s} \quad (\text{I. 52})$$

Où r_s : est le paramètre d'un gaz d'électrons vérifiant la condition.

$$\frac{3\pi}{3} (r_s\alpha_B)^3 = \frac{1}{\rho} \quad (\text{I. 53})$$

Le terme du potentiel d'échange prend la forme suivante:

$$V_x(r_s) = \varepsilon_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_x(r_s)}{dx} = \frac{4}{3}\varepsilon_x(r_s) \quad (\text{I. 54})$$

L'énergie de corrélation de Hedin-Lunqvist est exprimée comme suit:

$$\varepsilon_x(r_s) = -\frac{C_e^2}{2} \left[(1 + X^3) \log(1 + 1/X) + \frac{X}{2} - X^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{I. 55})$$

$$A = 21, C = 0.045 \text{ et } X = \frac{r_s}{A}$$

Le potentiel de corrélation est donné par:

$$V_c(r_s) = \varepsilon_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s} = -\frac{ce^2}{2} [\log(1 + 1/X)] \quad (\text{I.56})$$

I.10. L'approximation du gradient généralisé (GGA):

L'approximation de LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (Generalized gradient approximation), parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla_{\beta\rho}] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla_{\rho}(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3r \quad (\text{I.57})$$

En pratique, les méthodes de GGA traitent séparément la partie d'échange et la partie de corrélation. Leur formulation est basée sur des principes mathématiques. Les méthodes plus utilisées sont celles proposées par Perdew, Becke, Perdew et Wang [34] (PW86 et PW91), et par Perdew, Burke et Ernzerhof [6] sous sa forme initiale (PBE) ainsi que sous sa forme modifiée (rPBE) [35].

Ces méthodes permettent d'améliorer dans de nombreux cas, des résultats de la liaison et donc de donner de meilleurs résultats sur les énergies totales et de meilleures géométries pour les liaisons faibles, et des bandes interdites plus importants que la LDA [36].

L'erreur commise en GGA est alors le plus souvent une sous-estimation des énergies de cohésion. L'amélioration est nettement moins flagrante du point de vue des propriétés structurales, déjà très bien décrites en LDA, et il apparaît même dans certains systèmes que la

GGA entraîne des erreurs plus élevées qu'en LDA. En règle générale, la correction entraînée par la GGA tend à surestimer légèrement les longueurs de liaison [37].

I.11. L'auto-cohérence dans les calculs:

Pour simplifier les calculs, En résolvant les équations de (K-S) pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations 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, on calcule 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:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (I.58)$$

i : représente la i^{eme} itération.

α : Un paramètre de mélange (mixage).

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

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

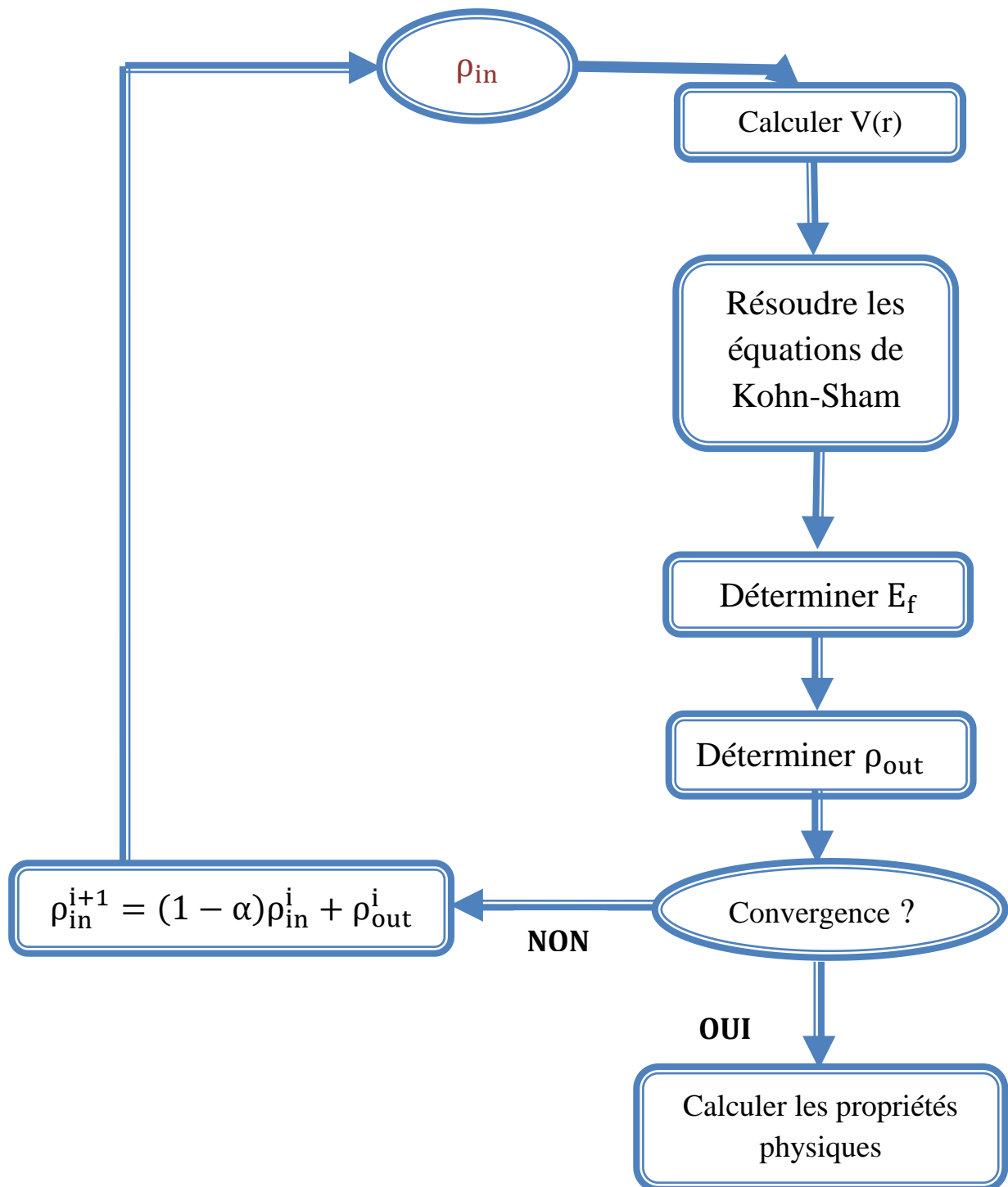


Figure.I.1: L'organigramme du calcul self consistant de la Théorie de la Fonctionnelle de la densité.

Chapitre II

La Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)

II.1. Introduction:

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales:

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitant à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCA [38, 39]. utilisables par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [39, 40] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [41] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [42, 43] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [44]: Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW):

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [45, 46]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

II.3. La méthode des ondes planes augmentées (APW):

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [47]. Il introduisit en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham.

Dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions:

- Des sphères (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_α .
- Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère (MT) de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée: solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (figure. II.1).

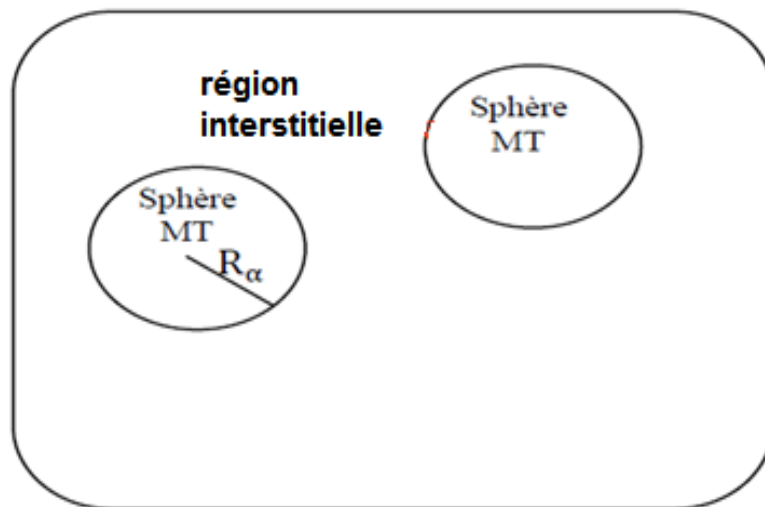


Figure. II.1: Potentiel « Muffin-Tin » (MT).

Ainsi la fonction d'onde est de la forme:

$$\Phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 1})$$

Où R_α est le rayon de la sphère (MT).

Ω : Volume de la cellule.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G : Coefficients de développement.

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme:

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

Où E_l : paramètre d'énergie.

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

Les fonctions radiales définies par (II.2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [48] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante:

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{d^2r} - U_1 \frac{d^2rU_2}{d^2r} \quad (\text{II. 3})$$

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.3) 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 potentielle est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsqu'el est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(\mathbf{r})$ à la surface de la sphère (MT), les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante:

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

J_l : La fonction de *Bessel* et C_G sont les coefficients des ondes planes existantes dans la région interstitielle.

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.4). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère (MT), entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [49] et par Andersen [44]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(\mathbf{r})$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.4. Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW):

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r) Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (II.3) et la fonction $\dot{U}_l(r) Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante:

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

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

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

Où

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

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

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction $U_l(r)$, peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$, et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (II.7)$$

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les

fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si $U_l(r)$ est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubet [50] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_l de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées.

Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [51] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II.5. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l):

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

Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

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

II.6. Constructions des fonctions radiales:

Dans la méthode (FP -LAPW) les fonctions de bases sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition que les fonctions radiales 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.

Ainsi, 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.

La condition aux limites permet de déterminer les moments angulaires de coupure l_{max} de la représentation des sphères dans les termes du coefficient des ondes planes G_{max} .

II.6.1. 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 .

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

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

La dérivée par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$:

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

L'orthogonalisation de $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ d'après refer 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 le quel 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 ranges d'énergie dans les fenêtres et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.
- 2- On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales.
- 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.

II.6.2. Les fonctions radiales relativistes:

Dans le cas des éléments lourds qui ont un nombre atomique élevé, on tient compte de l'effet relativiste.

Les effets relativistes concernent seulement les fonctions radiales dans les sphères (MT). Pour introduire cet effet, il faut remplacer les équations (II.8) et (II.9) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans le but de résoudre ces équations, Koelling et Harman trouvaient une technique qui néglige l'effet spin-orbit (Roskey, Wood et Boring Tekeda, Macdonald et Al).

Les solutions de l'équation de Dirac sont:

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

K : Le nombre quantique relativiste.

χ_{kv} : est le spin-orbit à deux composants et les coordonnées radiales a été supprimé.

Koelling et Harmon utilisent une nouvelle fonction:

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

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

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 lm s'écrit comme suit:

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

Où χ_s : est le spinor 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 prédicateur-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 $-\left(\frac{V'}{4M^2 C^2}\right) (k+1)P$. (au membre droit de l'équation (II.14)). La dérivée par rapport à l'énergie est similaire au cas non relativiste.

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

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

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

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.11) de normalisation par le terme $g^2 + f^2$.

II.7. Résolution de l'équation de poisson:

Dans l'équation de Kohn et Sham, le potentiel utilisé contient le potentiel d'échange-corrélation et le potentiel de coulomb (une somme du potentiel de Hartree et le potentiel nucléaire).

À l'aide de l'équation de poisson. On peut déterminer le potentiel coulombien.

On a:

$$\nabla^2 V_C(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (\text{II. 21})$$

On peut résoudre cette équation dans le réseau réciproque. Pour faire cela Hamann et Weinert ont proposé une méthode de résolution dite "pseudo-charge", elle est essentiellement basée sur les deux observations suivantes:

- 1- La densité de charge est continuée et varié lentement dans les régions interstitielles. par contre, elle varié rapidement dans la région de cœur.
- 2- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle ne dépend pas seulement des charges dans cette région, mais aussi, des charges dans la région de cœur.

La densité de charge est décrite par une série de Fourier dans la région interstitielle comme suit:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_G \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{II. 22})$$

Le développement de la fonction de Bessel j_l permet de calculer les ondes planes $e^{i\vec{G}\vec{r}}$

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(\vec{G}\vec{r}) d\vec{r} = \begin{cases} R^{l+3} \frac{J_l(\vec{G}\vec{r})}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II. 23})$$

Alors:

$$e^{i\vec{G}\vec{r}} = 4\pi e^{i\vec{G}\vec{r}} \alpha \sum_{lm} i^l J_l(|\vec{G}||\vec{r} - \vec{r}_\alpha| Y_{lm}^*(\vec{G}) Y_{LM}(\vec{r} - \vec{r}_\alpha)) \quad (\text{II. 24})$$

Où r: est la coordonnée radiale.

r_α : est la position de la sphère α .

Le potentiel coulombien devient:

$$V_c(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \quad (\text{II. 25})$$

En intégrant l'équation (II.25), on trouve:

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_V V_V^{PW}(r) K_v(r) \quad (\text{II. 26})$$

Où V_{PW} : le potentiel interstitiel.

Soit:

$$K_v(r) = \sum_m C_{lm} Y_{lm}(r) \quad (\text{II. 27})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère (MT) par l'utilisation de la fonction de *Green*.

$$V_V(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right] + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^x dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_x^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{R_x} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{II. 28})$$

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

II.8. Amélioration de la méthode (FP-LAPW):

L'énergie de linéarisation E_l est d'une grande importance dans la méthode (FP-LAPW), puisque, au voisinage de E_l , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable. Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'une des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergie multiples, ou le développement en orbite locales.

II.8.1. Les fenêtres d'énergies multiples:

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [31]. 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 FP-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.

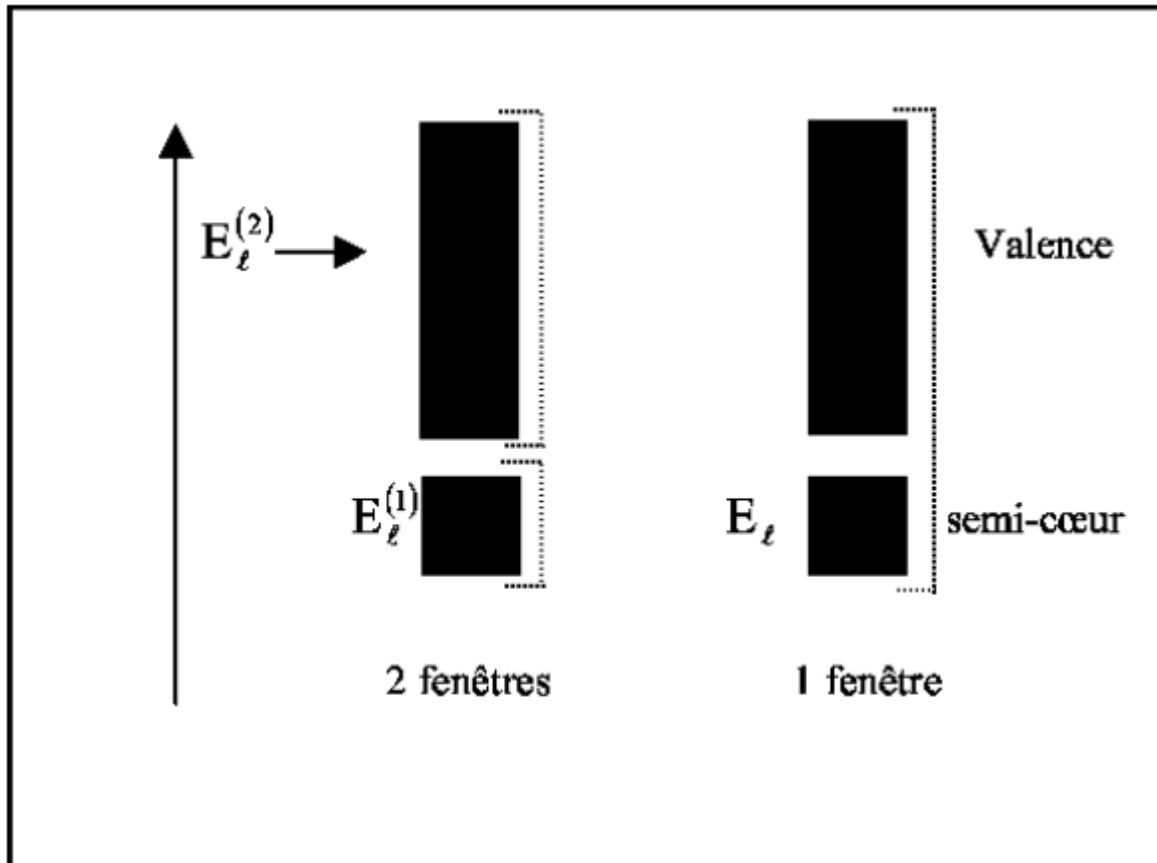


Figure. II.2: Les fenêtres d'énergie multiple.

II.8.2. Développement en orbitales locales:

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [44]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [51, 52] et les métaux de transition [51,53].

C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.8.2.1. La méthode 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 [51] 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.

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (II.29)$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.8.2.2. La méthode APW+lo:

Le problème rencontré dans la méthode APW consiste à la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode *LAPW+LO* mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes *APW* et *LAPW+LO* acquièrent toutes deux une limitation importante. Sjösted, Nordström et Singh [51] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode *APW* et ceux de la méthode *LAPW+LO*. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode *LAPW+LO*) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode *APW*. Elle consiste à utiliser une base *APW* standard

mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales. Une base « $APW+lo$ » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants:

Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (II.30)$$

Des orbitales locales différentes de celles de la méthode $LAPW+LO$ définies par:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (II.31)$$

Dans le calcul, une base mixte $LAPW$ et $APW+lo$ peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base $APW+lo$ et le reste avec une base $LAPW$ [51].

II .9. Le concept de la méthode FP-LAPW:

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [52] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

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

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (II.32)$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (II.33)$$

II.10. Le code de calcul Wien2k:

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k. Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants figure. II.3, qui sont liés par C. Shell Script:

NN: C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART: Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY: Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN: Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART: Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

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

LAPW0: Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1: Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2: Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE: Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER: Mélange les densités d'entrée et de sortie.

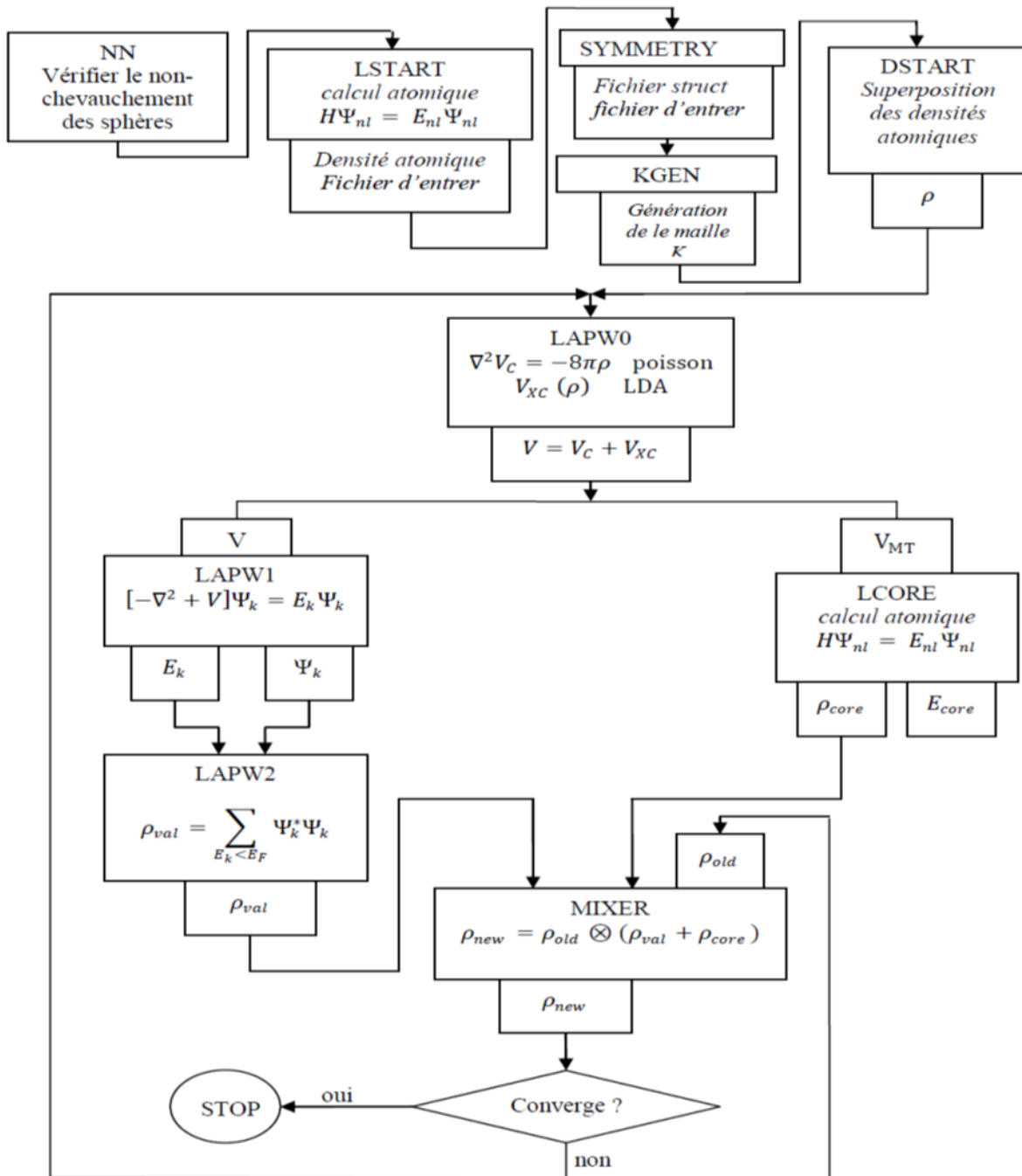


Figure. II.3: L'organigramme des programmes du code Wien2k.

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Introduction:

Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité) et les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle) des composés CrX (X=As, Sb), La réalisation de cette étude nécessite l'utilisation du code (WIEN2k), basé sur la méthode des ondes planes augmentées avec le potentiel total (FP-LAPW) et la théorie de la fonctionnelle de la densité.

On a utilisé plusieurs approximations assavoir l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA), l'approximation Engel-Vosko (EV-GGA) pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation.

III.2. Méthode de calcul:

Dans ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique ab initio WIEN2K [53]. 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) [29]. On a effectué des calculs semi-relativistes (l'effet de spin-orbit est négligé). Pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé les deux approximations suivantes:

- 1- L'approximation de la densité locale (LDA: Local Densité Approximation) paramétrisée par Perdew et Wang [29].
- 2- L'approximation du gradient généralisé (GGA: Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par Perdew, Burke et Enzerhof [31].

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cutoff (rayon de coupure), et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cutoff (rayon de coupure) $R_{MT}^{min} * K_{max}$ (où R_{MT}^{min} est le plus petit rayon de la sphère MT, K_{max} est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes).

La première étape dans ce genre de calculs consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul.

- Les rayons de Muffin-tin (R_{MT}), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de R_{MT}^{\min} que nous avons utilisées pour Cr, As et Sb représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères:

1- S'assurer de l'intégration de la majorité des électrons du cœur dans la sphère (Muffin-tin).

2- Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

- Le paramètre de coupure $RK_{\max} = R_{MT}^{\min} * K_{\max}$, R_{MT}^{\min} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{\max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

- G_{\max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.
- Le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

Les composés CrAs se cristallisent dans les conditions ambiantes dans la structure l'orthorhombique (Figure.III.1) avec un groupe d'espace (262-Pnma). La maille conventionnelle contient 8 atomes occupant les positions suivantes:

Cr: (0.0020, 1/4, 0.217); (0.9980, 3/4, 0.7830); (0.5020, 1/4, 0.2830); (0.4980, 3/4, 0.7170).

X: (0.2840, 3/4, 0.8100); (0.7160, 1/4, 0.9190); (0.784, 3/4, 0.4190); (0.2160, 1/4, 0.5810).

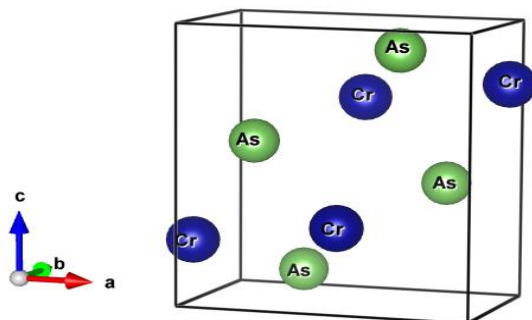
Une autre structure a été trouvée pour les composés CrX est la structure du zinc-blende avec le groupe d'espace (216-F-43m). Le réseau du zinc-blende est cubique à faces centrées (CFC). Une base de deux atomes Cr et X aux positions (0, 0, 0) et (1/4, 1/4, 1/4) est associée à chaque nœud (comme on peut le voir sur la Figure.III.1).

Une troisième structure a été trouvée pour les composés CrX (X=As, Sb). Cette phase est la structure NaCl (voir la Figure.III.1 et III.2), la maille conventionnelle est Fcc et la base contient 2 atomes occupant les positions suivantes:

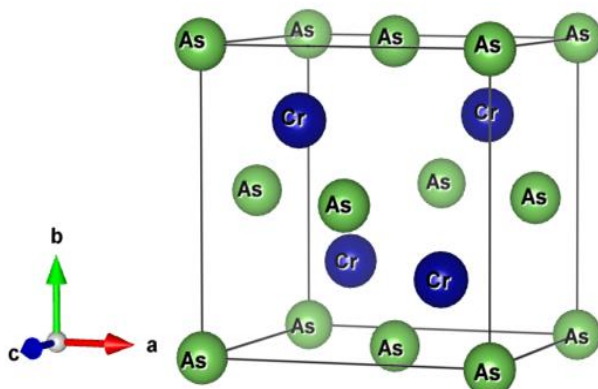
Cr: (0, 0, 0).

X: (As, Sb): (1/2, 1/2, 1/2).

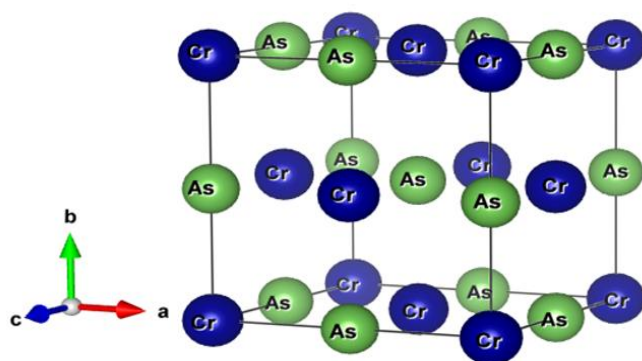
Les représentations schématiques de ces trois structures sont:



CrAs-orthorhombique

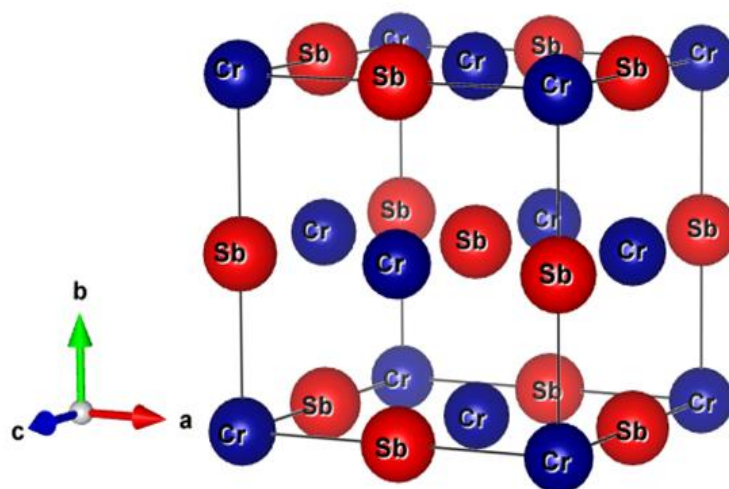


CrAs-Zinc blende

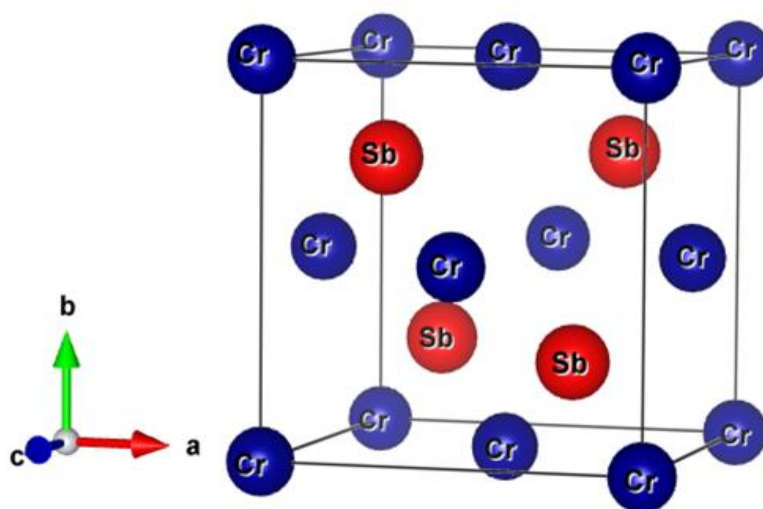


CrAs- NaCl

Figure. III. 1: Structures cristallines du composé CrAs, dans la phase orthorhombique, zinc-blende et NaCl.



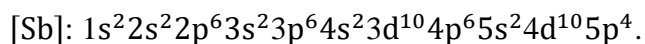
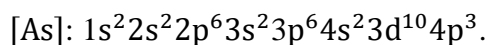
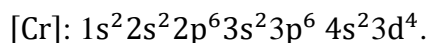
CrSb-NaCl



CrSb-ZB

Figure. III. 2: Structures cristallines du composé CrSb dans la phase zinc-blende et NaCl.

La configuration électronique de chaque élément est:



Sachant que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de points 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 [54, 55].

Le tableau ci-dessous représente les paramètres de convergence obtenus et utilisés pour calculer les propriétés physiques des composés CrX (X=As, Sb).

Les composés	approximation		$R_{mt} * K_{max}$	K_{point}	$R_{mt}(Cr)$	$R_{mt}(As.Sb)$
CrAs-NaCl	GGA	SNP	10	800	2.1	2.3
		SP	8.5	800	2.1	2.3
	LDA	SNP	10	800	2.1	2.3
		SP	10	800	2.1	2.3
CrAs-Ortho	GGA	SNP	8	1000	2	2
		SP	8	1000	2	2
	LDA	SNP	8	1000	2	2
		SP	8	1000	2	2
CrAs-ZB	GGA	SNP	8	800	1.5	1.9
		SP	8	800	2.1	2.3
	LDA	SNP	8	1000	2.1	2.3
		SP	9	900	1.5	1.9
CrSb-NaCl	GGA	SNP	8	1000	2.1	2.3
		SP	8	1000	2.1	2.3
	LDA	SNP	8	1000	2.1	2.3
		SP	8	1000	2.1	2.3
CrSb-ZB	GGA	SNP	10	800	2.1	2.3
		SP	10	800	2.1	2.3
	LDA	SNP	7	900	2.1	2.3
		SP	8	800	2.1	2.3

Tableau III.1: Les valeurs de $R_{MT} * K_{max}$, K_{points} , R_{MT} de Cr, As et Sb Pour la structure cristalline orthorhombique du composé CrAs et les Composés CrX (X=As, Sb) pour la structure cristalline zinc-blende et NaCl.

SNP: Sans Spin Polarisé.

SP: Spin Polarisé.

III.3. Les propriétés structurales des composés CrX (X=As, Sb):

III.3.1. Détermination des paramètres structuraux des composés

CrX (X=As, Sb):

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques et magnétiques ...).

Les calculs sont effectués en utilisant la méthode FP-LAPW avec les deux approximations LDA et GGA. La procédure utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs de a, c/a et b/a à volume constant.

Finalement, on calcule l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à l'équation d'état de Murnaghan qui est donnée par l'expression suivante [56]:

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

E_0 : représente l'énergie de l'état fondamental correspondant au volume V_0 .

V_0 : est le volume de l'état fondamental.

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

B: le module de compressibilité est déterminé par l'équation suivante:

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

B' : la dérivée du module de compressibilité:

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

Dans les tableaux (III.2), (III.3) nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau a, b et c, le module de compressibilité et sa dérivée B' , l'énergie totale calculée de façon ab- initio en utilisant la LDA et la GGA Pour la structure orthorhombique, zinc-blende et NaCl.

Nous avons aussi inclus dans les tableaux (III.2), (III.3) les valeurs expérimentales afin de faciliter la comparaison.

Les Composés		GGA-NSP	LDA-NSP	Résultats théoriques
CrAs-NaCl	a (Å)	4.950	4.843	
	B (GPa)	146.3	174.3	
	B'	5.0668	4.3904	
	E_{min} (Ry)	-6623.921790	-6613.861873	
CrAs-ZB	a (Å)	5.431	5.197	
	B (GPa)	95.07	128.2	
	B'	4.6659	6.7638	
	E_{min} (Ry)	-6623.876106	-6613.806238	
CrAs-ORTHO	a (Å)	5.619	5.495	5.649/3 [62]
	b	3.514	3.319	3.463 [62]
	c	6.109	6.150	6.212 [62]
	B (GPa)	162.2	212.4	
	B'	4.4770	6.2352	
	E_{min} (Ry)	-26495.9276	-26455.698189	
CrSb-NaCl	a (Å)	5.333	5.206	
	B (GPa)	106.4	130.8	
	B'	4.6069	4.9394	
	E_{min} (Ry)	-15068.94126	-15054.0091	
CrSb-ZB	a (Å)	5.915	5.787	
	B (GPa)	87.0819	82.7857	
	B'	5.5099	4.6231	
	E_{min} (Ry)	-15068.888371	-15053.935986	

Tableau III.2: Les propriétés structurales du CrX (X=As, Sb), constante du réseau a, b et c, le module de compressibilité B, sa dérivée B' pour les structures orthorhombique, zinc-blende et NaCl.

Les Composés		GGA-SP	LDA-SP	Résultats théoriques
CrAs-NaCl	a (A°)	5.1400	4.9774	
	B (GPa)	91.5	116.8	
	B'	4.4358	4.7998	
	E_{min} (Ry)	-6623.978722	-6613.890434	
CrAs-ZB	a (A°)	5.661	5.447	5.659 [63]
	B (GPa)	69.62	70.23	71.0 [63]
	B'	4.6320	3.7250	
	E_{min} (Ry)	-6623.93728	-6613.840625	
CrAs-ORTHO	a (A°)	5.778	5.539	5.741 [61]
	b	3.562	3.402	3.468 [61]
	c	6.263	6.122	6.22 [61]
	B (GPa)	101.4	130.6	
	B'	2.9429	5.5266	
	E_{min} (Ry)	-26496.00281	-26455.717792	
CrSb-NaCl	a (A°)	5.5411	5.3651	
	B (GPa)	73.7	90.0	
	B'	3.9714	4.3366	
	E_{min} (Ry)	-15069.020247	-15054.05628	
CrSb-ZB	a (A°)	6.139	5.955	6.14 [66]
	B (GPa)	53.49	61.07	
	B'	3.5339	3.7714	
	E_{min} (Ry)	-15068.981363	-15053.992168	

Tableau III.3: Les propriétés structurales du CrX (X=As, Sb), constante du réseau a, b et c, le module de compressibilité B, sa dérivée B' pour les structures orthorhombique, zinc blende et NaCl.

NSP: No spin polarisé.

SP: spin polarisé.

Nos calculs nous a permis de retirer les conclusions suivantes:

- ❖ Nous remarquons l'augmentation du paramètre du réseau à l'équilibre lors du changement de l'atome Sb par l'atome As quel que soit l'approximation utilisée. Les valeurs obtenues dans l'approximation LDA sont inférieures à celles trouvées dans l'approximation GGA.
- ❖ La diminution du module de compressibilité lorsque on remplace l'atome As par l'atome Sb.

III.3.2. Etude de la stabilité des phases des composés CrX (X=As, Sb):

Nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé CrX (X=As, Sb) dans la structure NaCl et la structure zinc-blende et le composé CrAs dans la structure orthorhombique, en utilisant les deux approximations GGA et LDA dans le cas spin et non spin polarisé.

A partir des figure. (III.3 - III.5), On constate que le cas le plus stable est le cas spin polarisé (magnétique) pour le composé CrX (X=As, Sb) quelques soit l'approximation appliquée (LDA ou GGA) dans les structures orthorhombique, zinc-blende et NaCl.

A partir de la figure III.6, on remarque que la phase plus stable pour CrAs est la phase orthorhombique et pour le composé CrSb c'est la phase zinc-blende.

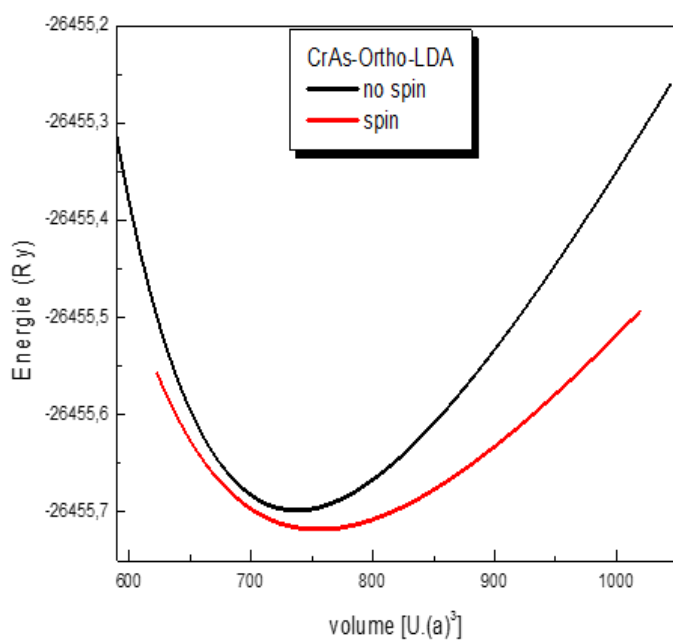
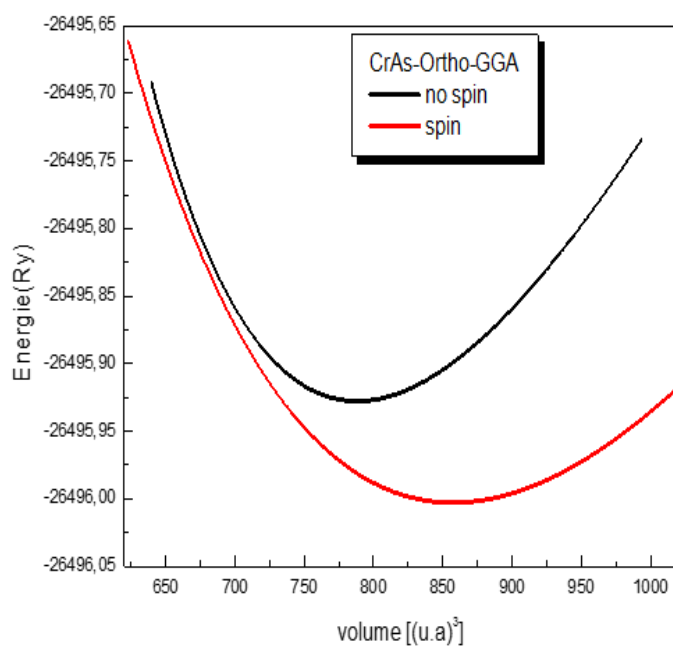


Figure.III.3: La variation de l'énergie en fonction du volume du CrAs dans la structure cristalline orthorhombique

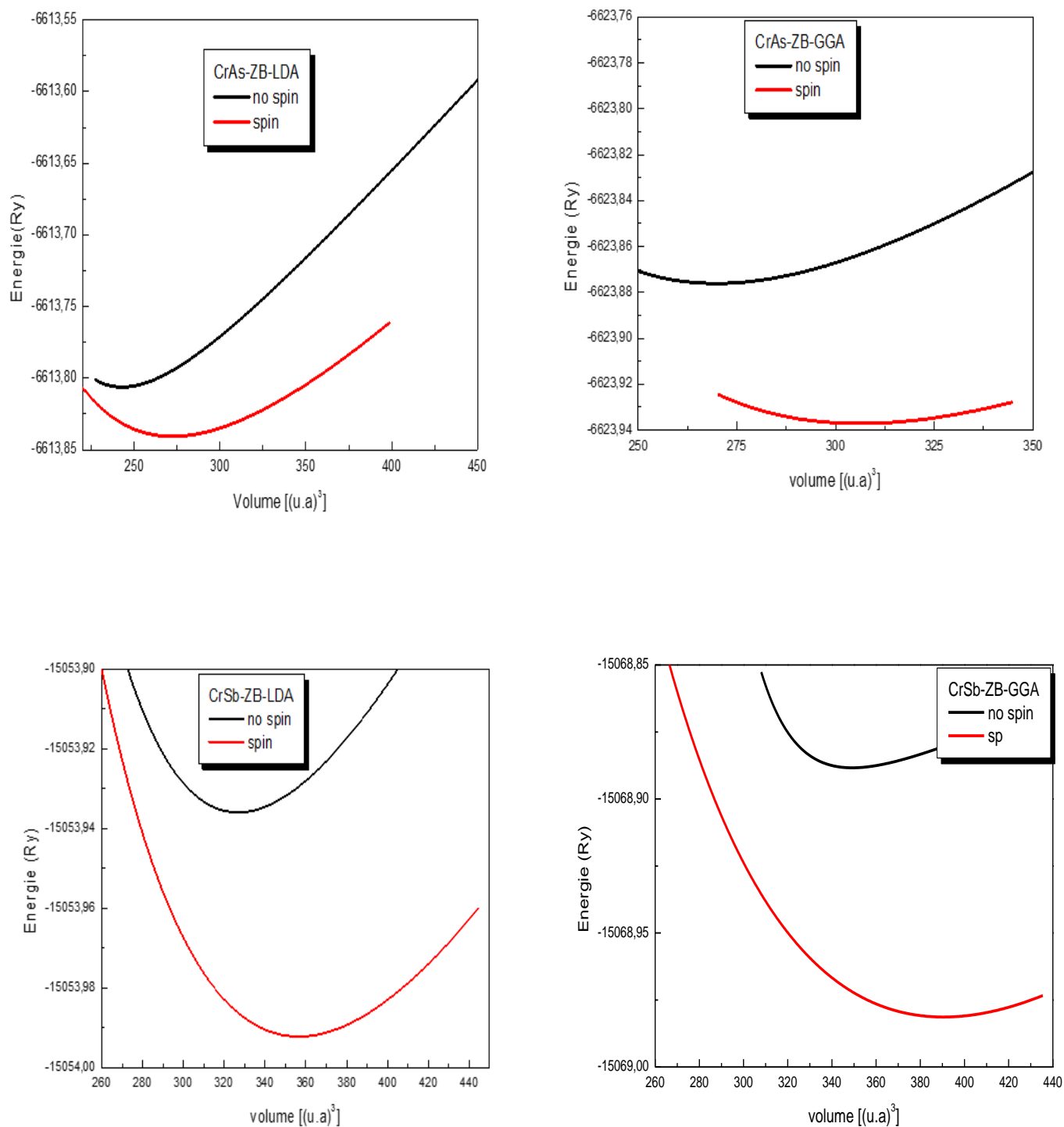


Figure.III.4: La variation de l'énergie en fonction du volume du CrX (X=As, Sb) dans la structure cristalline zinc-blende.

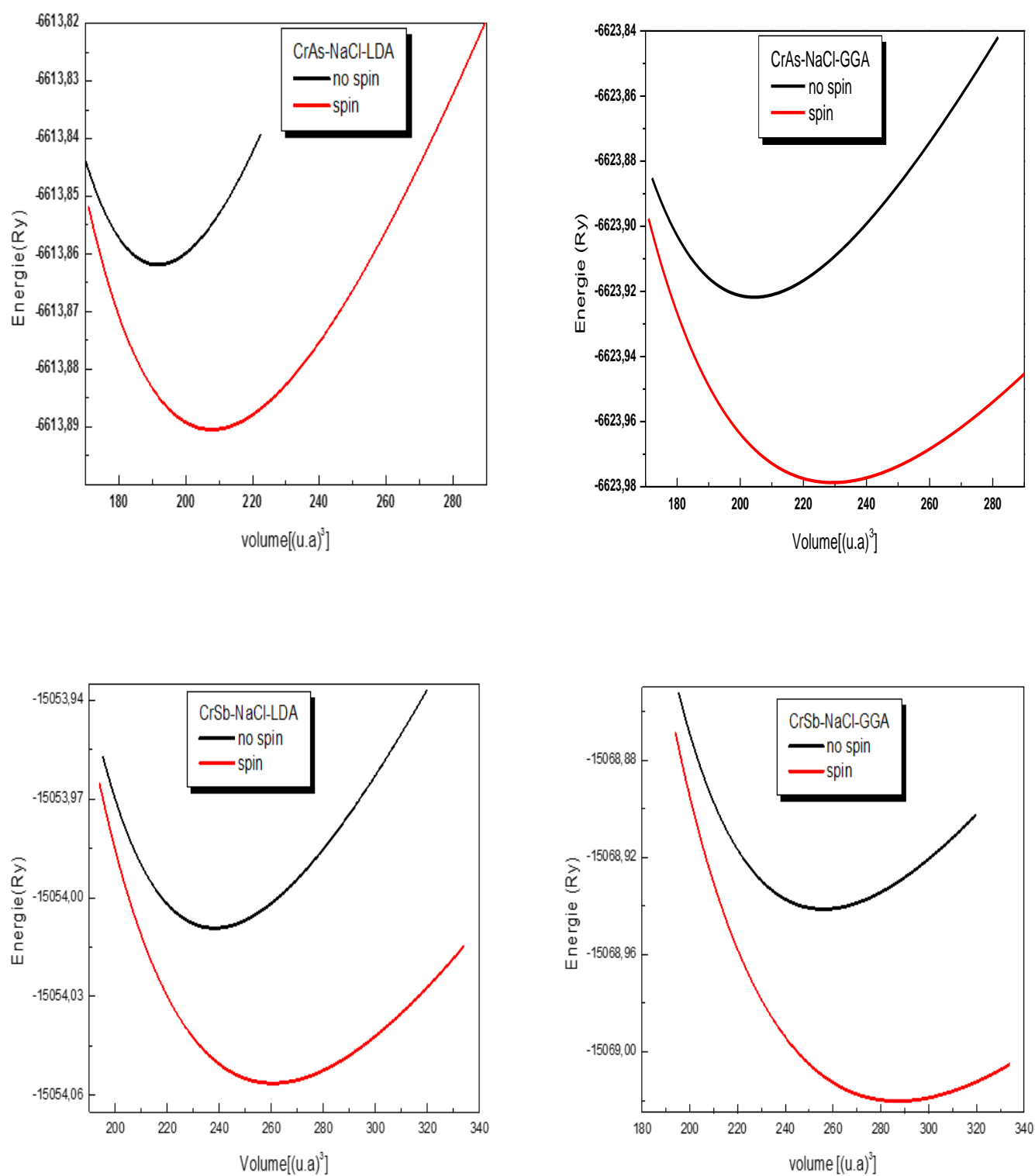


Figure.III.5: La variation de l'énergie en fonction du volume du CrX (X= As, Sb) dans la structure cristalline NaCl.

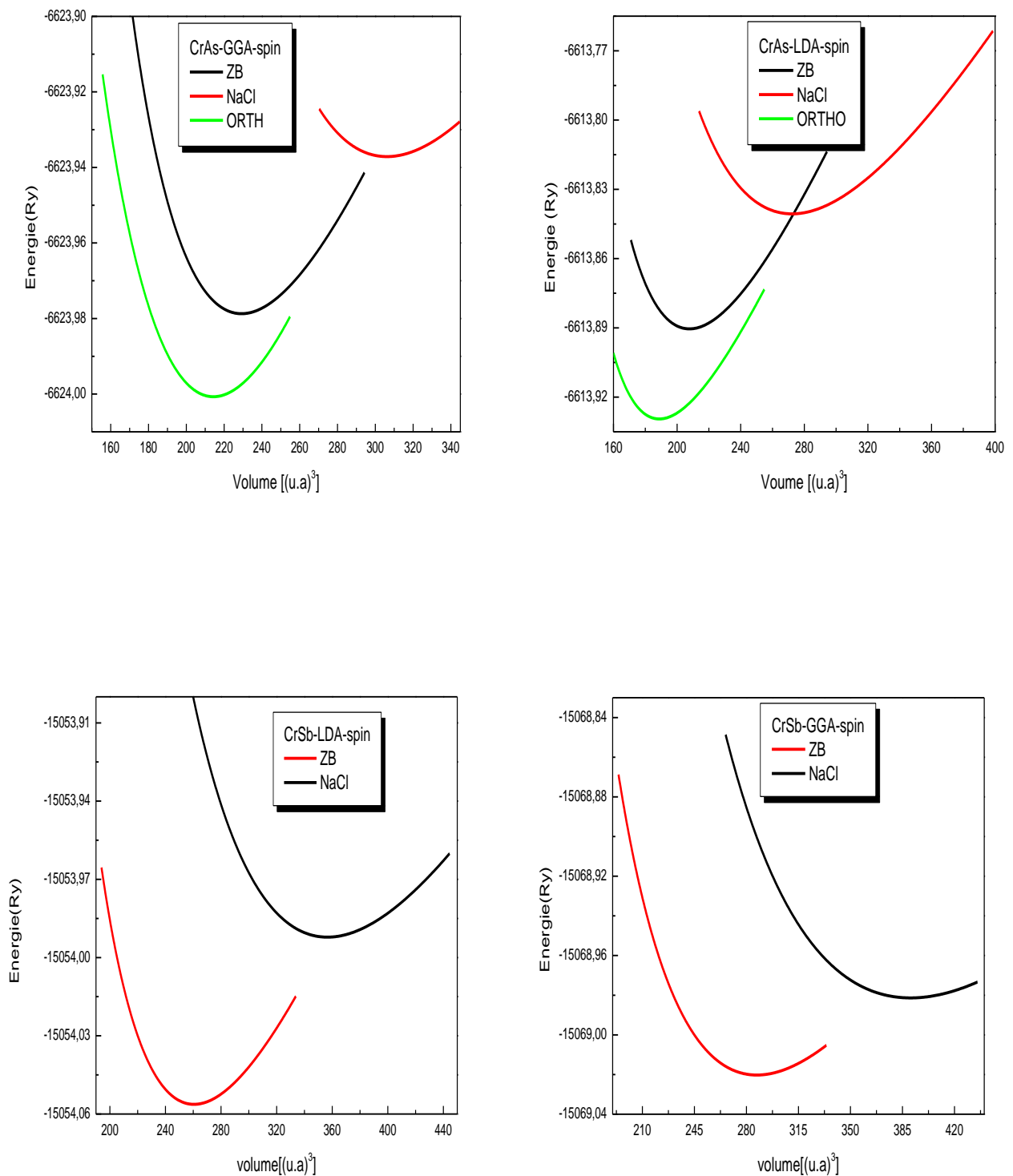


Figure.III.6: La variation de l'énergie en fonction du volume du CrX (X=As, Sb) dans la phase orthorhombique, zinc blende et NaCl.

III.4. Propriétés électroniques:

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.4.1. La structure de 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 orthorhombique, zinc-blende et NaCl est illustrée dans les Figures. III.7, III.8.

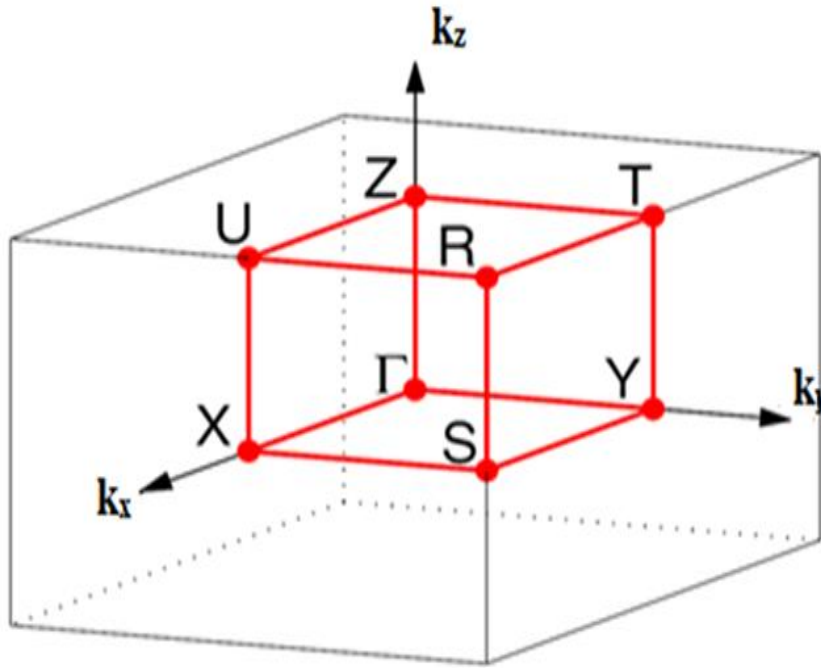


Figure. III.7: Représentation graphique de la première Zone de Brillouin (orthorhombique).

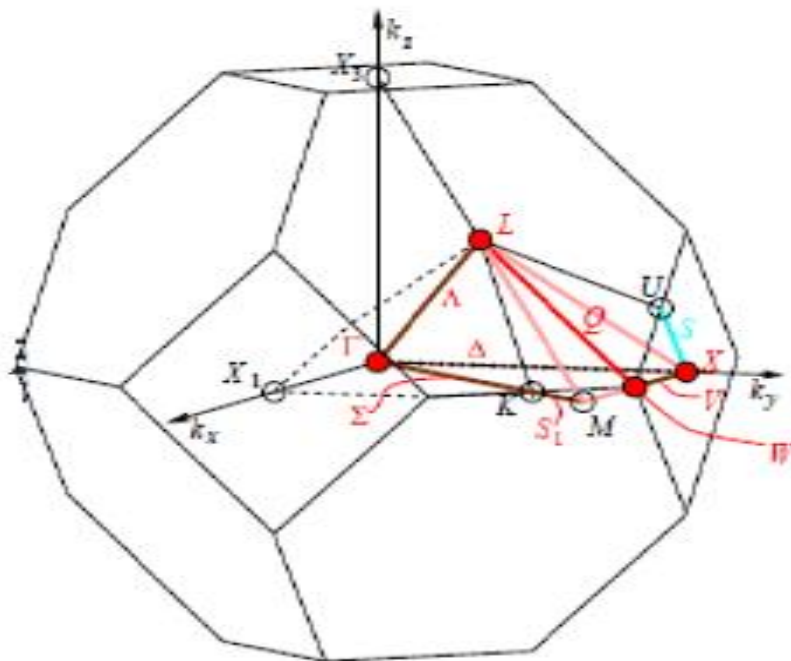


Figure. III.8: Représentation graphique de la première Zone de Brillouin (Zinc blende et NaCl).

Nous avons calculé la structure de bandes pour les composés CrX (X=As, Sb) dans les trois phases orthorhombique, zinc-blende et NaCl en utilisant les trois approximations LDA et GGA et EV-GGA pour le terme exchange- corrélation suivant les principaux axes dans la première zone de Brillouin sur la figure.(III.7-III.8).

En analysant les courbes de la structure du bandes de composé CrAs dans la structure orthorhombique, le matériau se comporte comme un métal (figures. III.9).

D'après la structure de bande de composés CrX (X=As, Sb) dans la structure NaCl, les matériaux sont des métaux (figures. III.11-III.13).

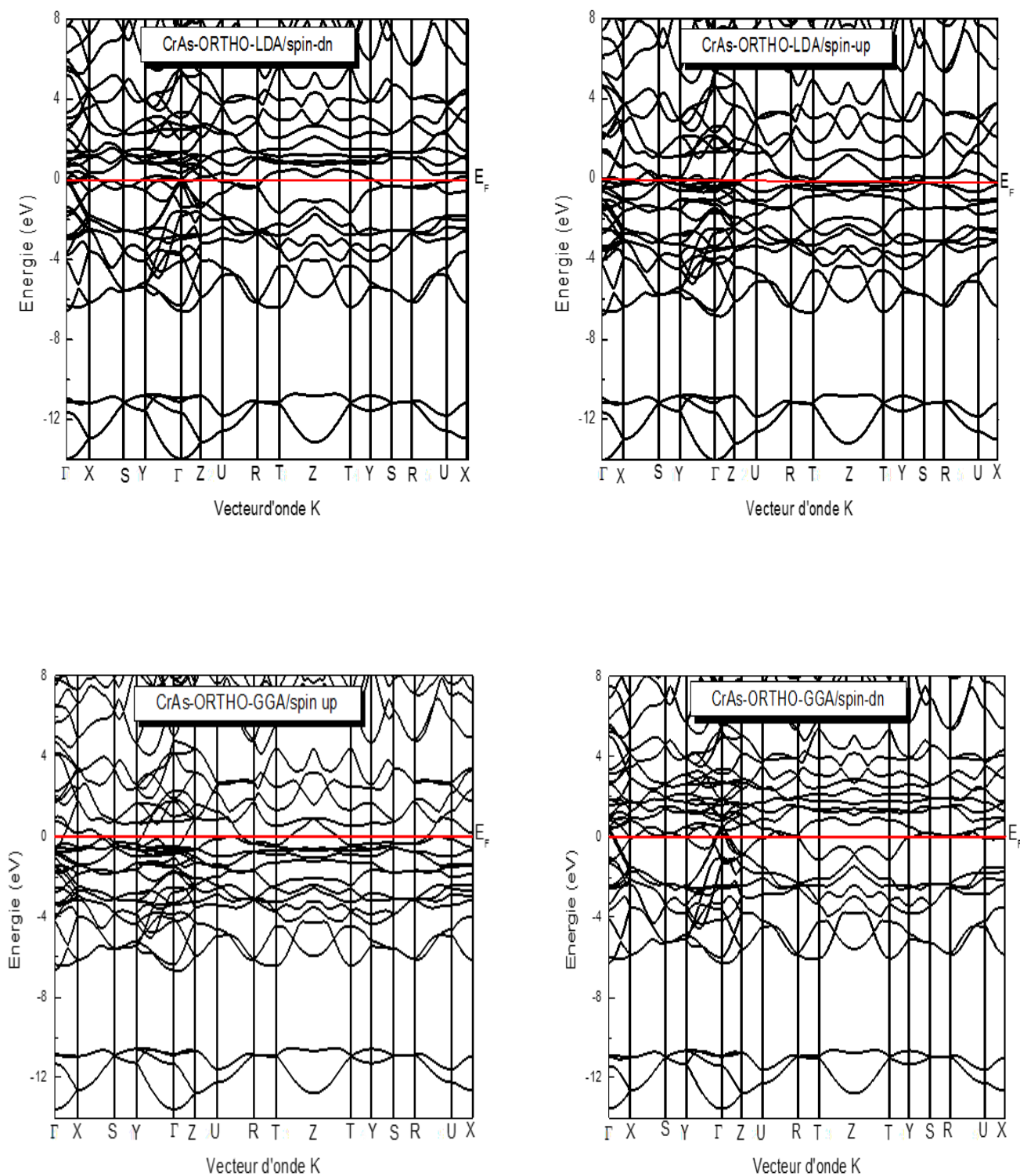


Figure. III.9: La structure de bandes de CrAs dans la phase orthorhombique calculée par LDA et GGA.

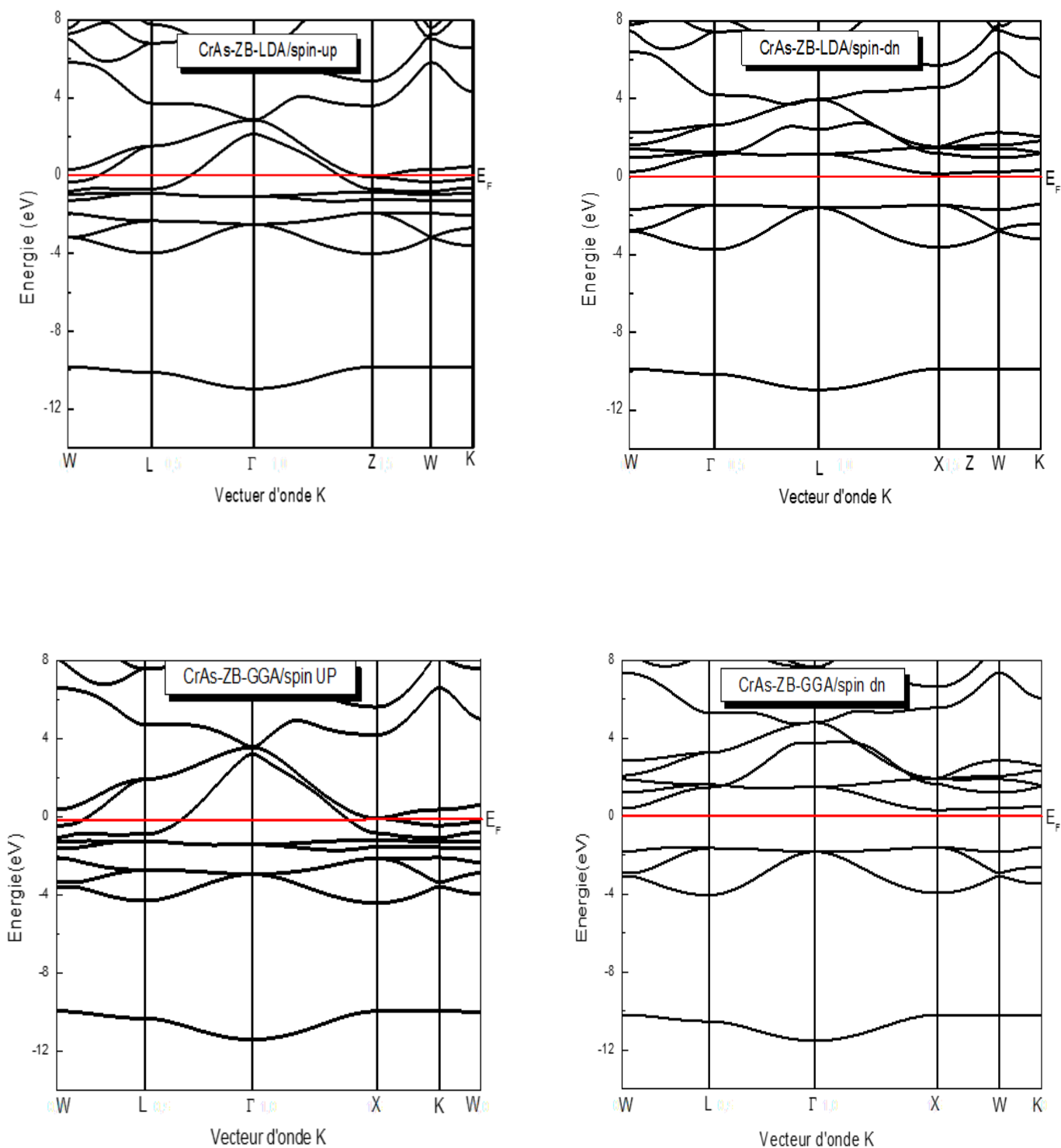


Figure. III.10: La structure de bandes de CrAs dans la phase zinc blende calculée par LDA et GGA.

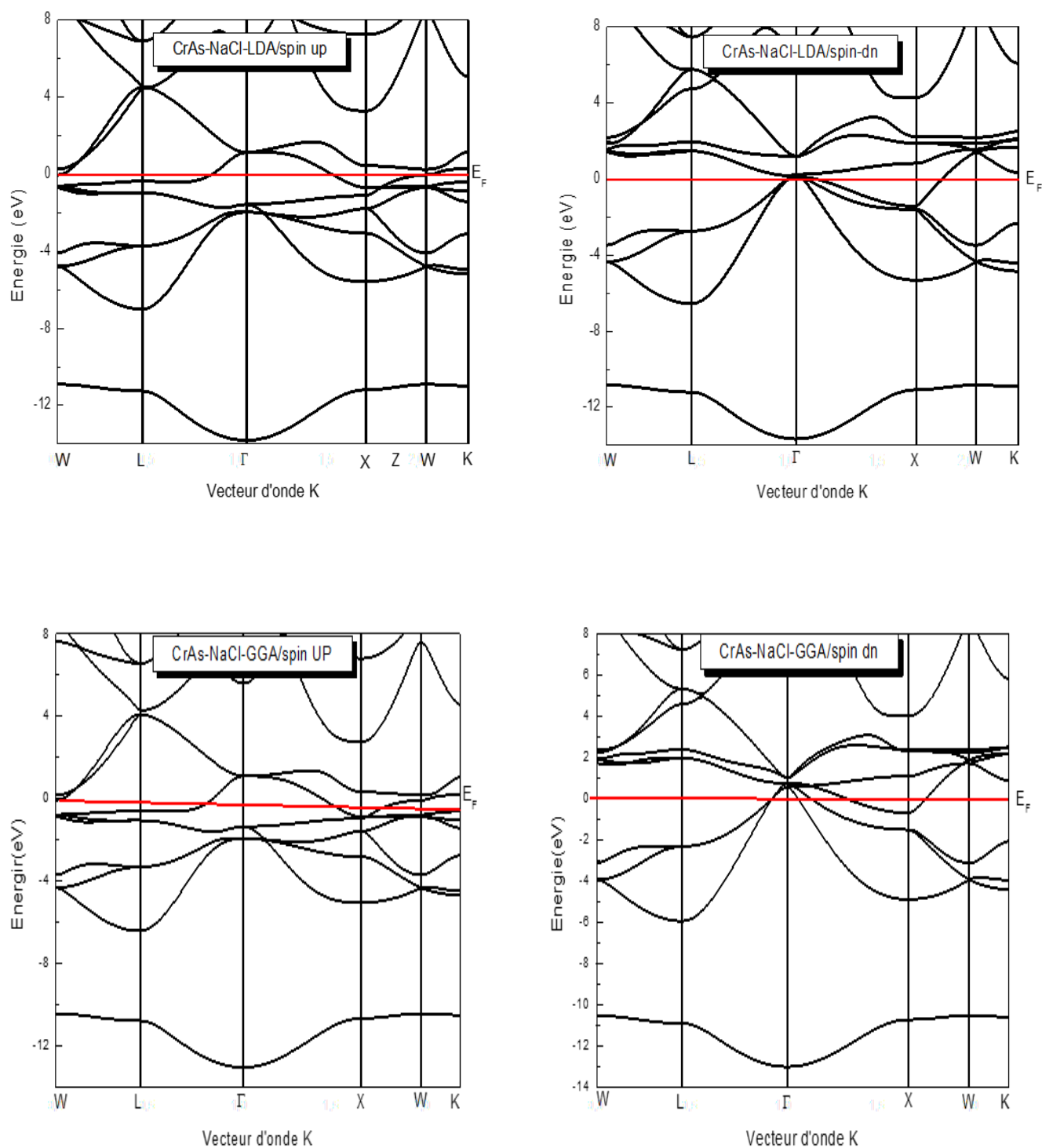


Figure. III.11: La structure de bandes de CrAs dans la phase NaCl calculée par LDA et GGA.

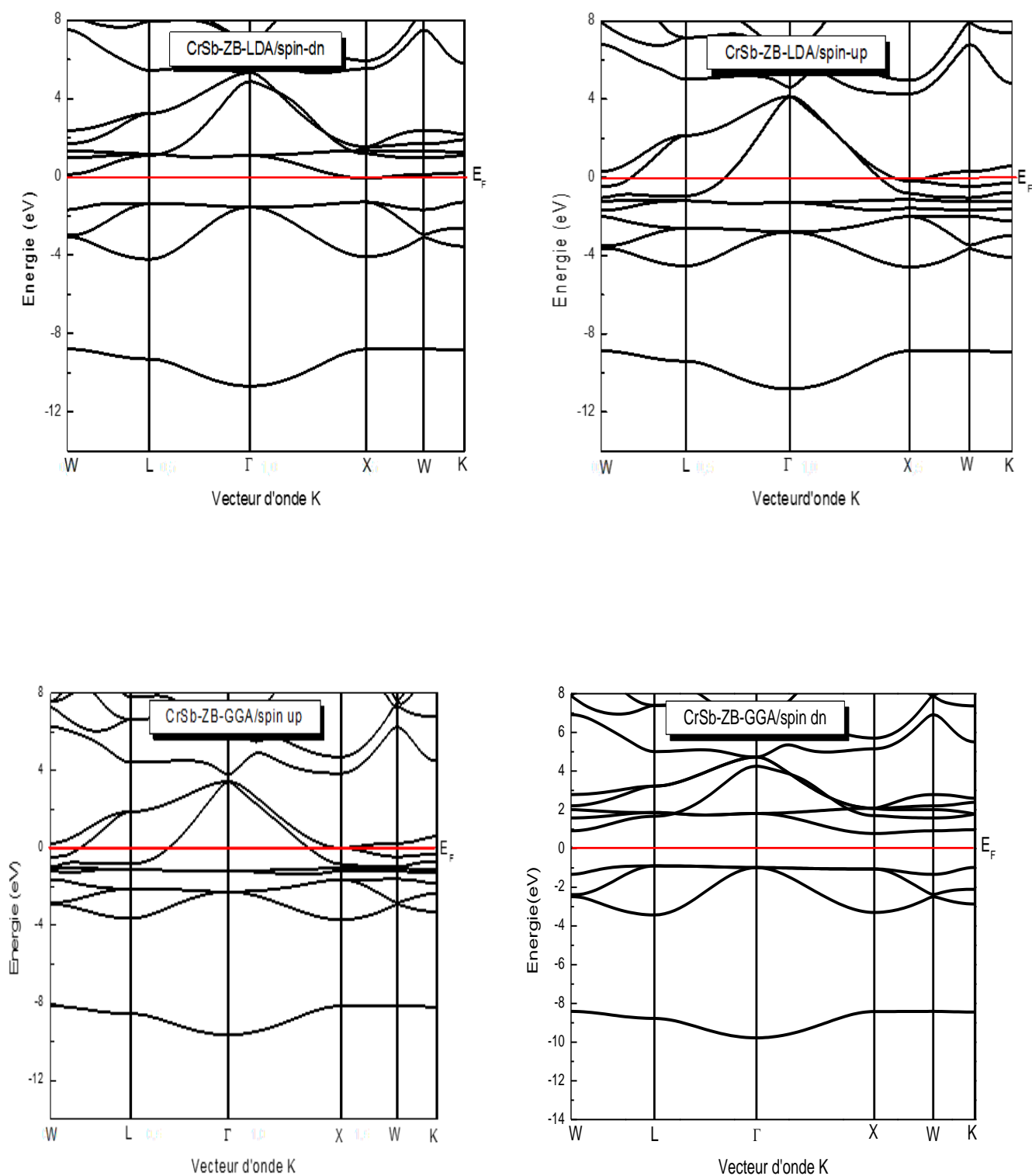


Figure. III.12: La structure de bandes de CrSb dans la phase zinc blende calculée par LDA, GGA.

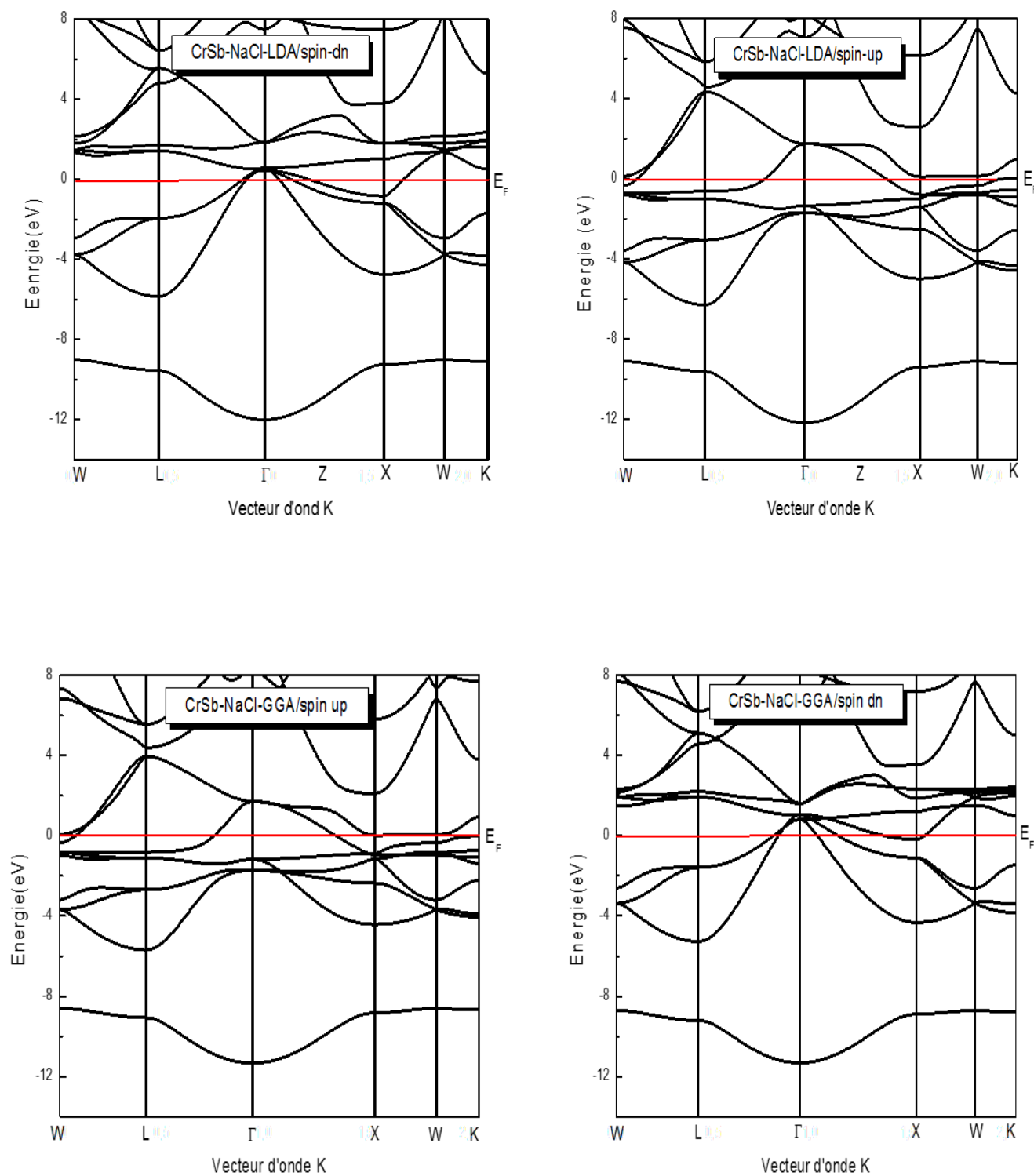


Figure. III.13: La structure de bandes de CrSb dans la phase NaCl calculée par LDA et GGA.

Pour avoir une idée sur la nature des matériaux dans la phase zinc-blende, nous avons calculé la structure de bandes en utilisant la GGA et LDA suivant les deux spins up et down. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures. (III.10-III.12).

On constate la présence d'un gap d'énergie pour le spin down pour tous les matériaux et son absence pour le spin up. On conclut que les matériaux CrX (X=As, Sb) se comportent comme des métaux pour le spin up et des semiconducteurs pour le spin down. Les matériaux CrX (X=As,Sb) se sont des demi-métaux dans la phase zinc-blende.

III.4.1.1. Half -metal (Demi-metal):

Une nouvelle classe de matériaux découverte et proposée en 1983 par de Groot et ses collaborateurs : les demi-métaux ferromagnétiques. D'après leur définition, ces matériaux possèdent une polarisation en spin de 100% au niveau de Fermi.

La première apparition du terme <<half-metal>> date du début des années 1980 [57]. Dans un demi-métal, d'après de Groot, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (<<up>> ou <<down>>) sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin <<up>> soit des électrons de spin <<down>>.

III.4.1.2. L'approximation EV-GGA (Engel-Vosko):

Dans les deux approximations LDA et GGA apparaît une lacune majeure dans l'estimation d'énergie du gap qui est essentiellement due au terme de corrélation, qui est jugé trop simple et pour corriger cette lacune, Engel et Vosko [58] ont montré que la GGA ne s'améliore pas sur l'expansion du second ordre du gradient généralisé due la plupart du temps à l'annulation des erreurs locales d'où la correction apportée aux termes d'échange et corrélation.

En mixant le second ordre avec le terme d'échange et corrélation de Hartre-Fock, cette nouvelle forme (EV-GGA) [58] améliore le calcul du gap.

Pour voir l'effet du traitement du terme d'échange-corrélation sur le gap d'énergie, on a calculé la structure de bandes des CrX (X=As, Sb) en utilisant l'approximation EV-GGA. La figure. III.14 représente la structure de bandes des composés CrX (X=As, Sb) suivant les lignes de haute symétrie dans les trois phases en utilisant l'approximation EV-GGA. On trouve la même valeur pour les structures de bandes calculées par GGA et LDA. On remarque l'ouverture du gap d'énergie dans la phase zinc-blende des deux composés CrAs et CrSb.

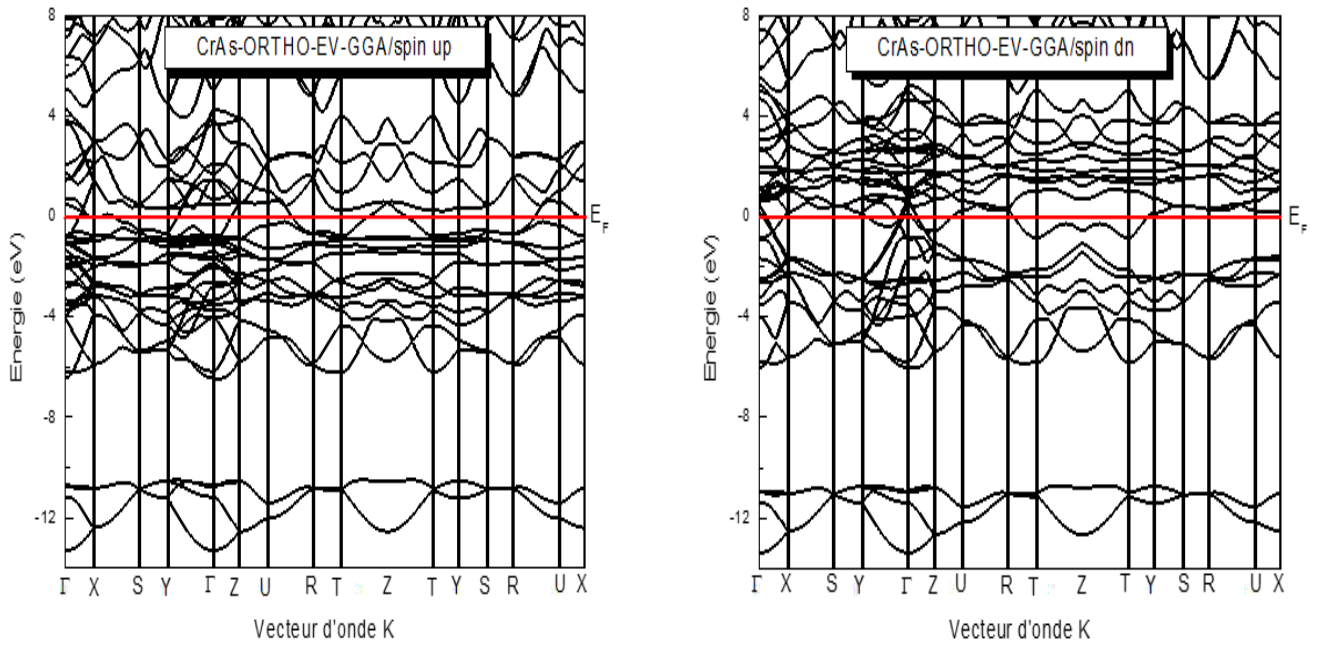


Figure. III.14: La structure de bandes de CrAs dans la phase orthorhombique calculée par EV-GGA.

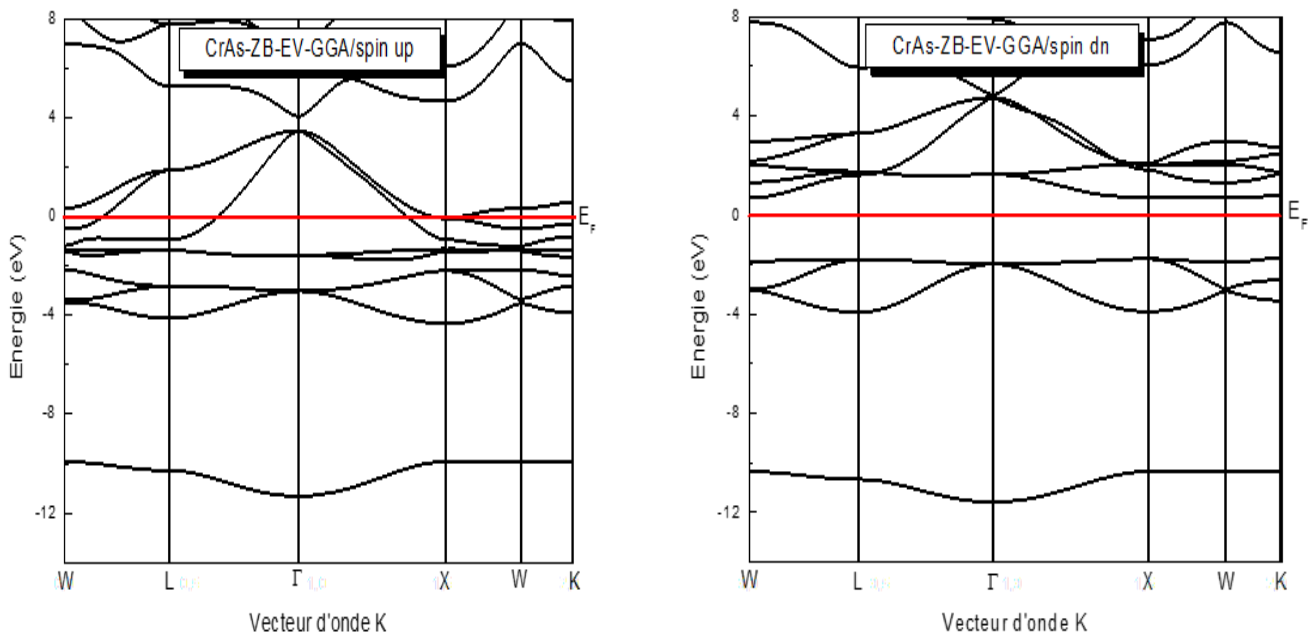


Figure. III.15: La structure de bandes de CrAs dans la phase zinc-blende calculée par EV-GGA.

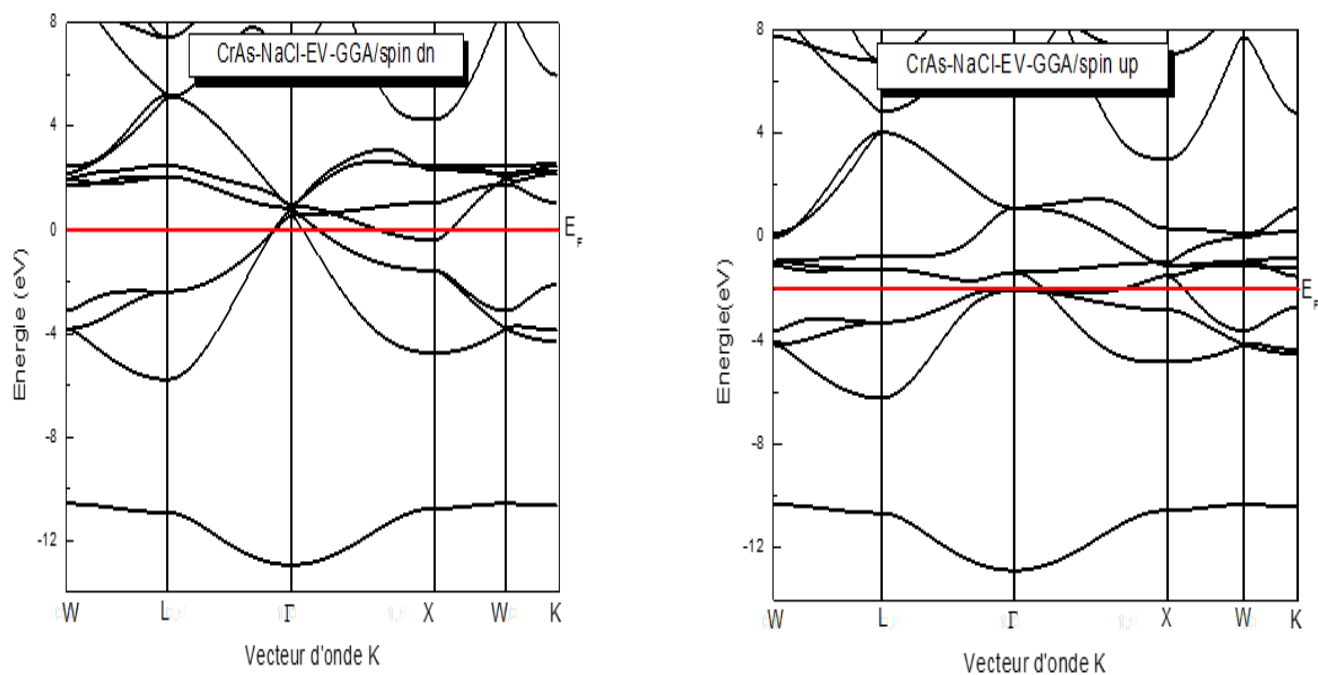


Figure. III.16: La structure de bandes de CrAs dans la phase NaCl calculée par EV-GGA.

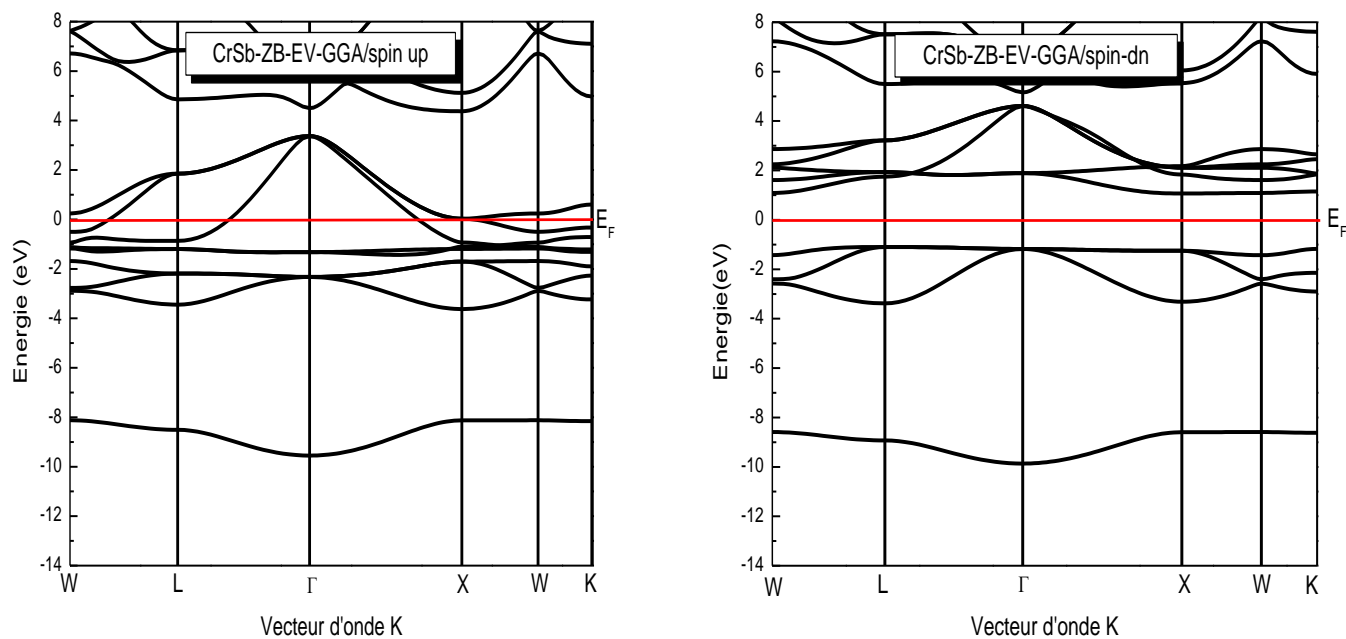


Figure. III.17: La structure de bandes de CrSb dans la phase zinc blende calculée par EV-GGA.

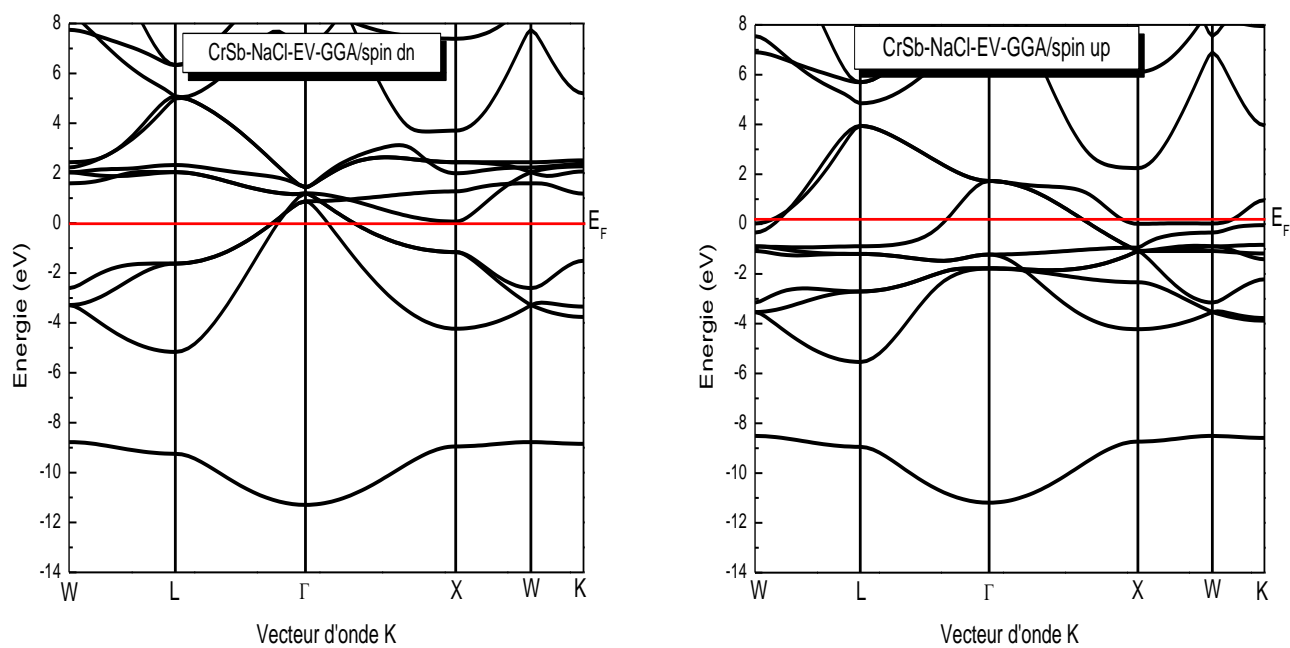


Figure. III.18: La structure de bandes de CrSb dans la phase NaCl calculée par EV-GGA.

Les valeurs que nous avons trouvées pour les gaps d'énergie sont rapportées dans le Tableau (III.4).

Les Composés	$E_g(\text{eV})$			Autre Calculs
	GGA	LDA	EV-GGA	GGA
CrAs-ZB X-X	1.91	1.61	2.48	1.88 [64]
CrSb-ZB X-X	1.83	1.27	2.31	1.85 [64]

Tableau III.4: les gaps d'énergie des composés CrX (X=As, Sb) dans la phase zinc-blende pour spin down.

On analysant le tableau (III.4) on constate:

- La diminution du gap d'énergie lors du remplacement de l'atome As par Sb dans les deux approximations GGA et EV-GGA.

Notons l'absence des valeurs expérimentales.

Dans tous les cas le gap d'énergie est direct.

III.4.2. Les densités d'états totales et partielles (DOS):

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), La densité d'état totale peut être décomposée en deux parties : la partie interstitielle (NI (ε)) et la partie des harmoniques sphériques (NMT (ε)). Si on part de l'équation maitresse de la densité totale:

$$N(\varepsilon) = \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) \quad (\text{III. 4})$$

L'expression de la densité partielle est obtenue à partir de l'équation (III.4) par insertion de l'identité ($1 = \langle \psi_{i\vec{k}} | \psi_{i\vec{k}} \rangle$). En divisant cette intégrale en deux: une sur le domaine (MT) (harmonique sphérique) et une autre sur le domaine interstitiel. Notamment à l'intérieur de la sphère MT, l'équation des orbitales Khon-Sham peut être élargie de la manière suivante:

$$|\psi_{i\vec{k}}\rangle = \sum_{lm} \phi_{lm}^{\vec{k}}(r) Y_{lm}(\vec{K}) \quad (\text{III. 5})$$

L'équation (III.12) devient

$$\begin{aligned} N(\varepsilon) &= \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) \langle \psi_{i\vec{k}} | \psi_{i\vec{k}} \rangle = \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) (\langle \psi_{i\vec{k}} | \psi_{i\vec{k}} \rangle_{MT} + \langle \psi_{i\vec{k}} | \psi_{i\vec{k}} \rangle_I) \\ &= N_{MT}(\varepsilon) + N_I(\varepsilon) \end{aligned} \quad (\text{III. 6})$$

En utilisant l'expansion (III.5) la partie MT de l'équation (III.6) est exprimée en tant que:

$$N_{MT}(\varepsilon) = \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) \sum_{\alpha} \sum_{lm} \int_0^{R_{\alpha}} |\phi_{lm}^{\alpha i\vec{k}}(r)|^2 r^2 dr = \sum_{\alpha} \sum_{lm} N_{MT}^{\alpha lm}(\varepsilon) \quad (\text{III. 7})$$

Où

$$N_{MT}^{\alpha lm}(\varepsilon) = \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) C_{lm}^{\alpha i\vec{k}} \text{ et } C_{lm}^{\alpha i\vec{k}} = \int_0^{R_{\alpha}} |\phi_{lm}^{\alpha i\vec{k}}(r)|^2 r^2 dr$$

Est dite « La bande des caractères avec R_{α} est le rayon MT.

$N_{MT}(\varepsilon)$: est appelée le nombre d'états disponibles par unité d'énergie dans une cellule unité à l'énergie ε relative à la sphère MT présentant des harmoniques sphériques de nombre quantique azimutal (l).

De la même façon, $N_I(\varepsilon)$ est la densité d'états dans la région interstitielle ou les ondes sont de nature plane et ne font pas intervenir le nombre quantique azimutal.

La densité d'états comptabilise, le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. La densité d'états totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s, p, d. On obtient ainsi les densités d'états partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimique, entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule.

Les projections de la densité d'états totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'états partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative.

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 CrX (X=As, Sb) dans les phases orthorhombique, zinc blende et NaCl en utilisant l'approximation GGA, LDA et EV-GGA.

- ❖ La figure. III.19. représente la densité d'états totale et partielle de CrAs dans la phase orthorhombique calculée par GGA et EV-GGA. A partir de la figure:
 - ✓ La partie entre (-13.5 - 10.5 eV) nous pouvons constater que les bandes sont principalement dominées par la contribution de l'orbitale s du As pour le spin down et l'orbitale d du Cr pour le spin up.
 - ✓ La partie entre (-6.6 eV et E_F), pour spin down montre une intensité faible est dominée principalement par la contribution de orbitale p du As. Mais pour spin up montre une intensité forte dominée par la contribution de l'orbitales d du Cr avec une faible contribution de l'orbitale s et p de As.
 - ✓ La bande de conduction entre (E_F et 13 eV), pour spin down est dominée principalement par la contribution de orbitale p du As avec une intensité forte de l'orbital d de l'atome Cr. Mais pour spin up montre une intensité considérable dominée par la contribution de l'orbitales d du Cr avec une faible contribution de l'orbitale s et p de As.
- ❖ La figure. III.20 représente la densité d'états totale et partielle de CrAs dans la phase Zinc blende calculée par GGA et EV-GGA.
 - ✓ La partie entre (-11 - -9 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 spin up montre une intensité forte est dominée principalement par la contribution de orbitale d du Cr avec une faible contribution de l'orbitale p de As .Mais pour spin down montre une intensité forte dominée par la contribution de l'orbitales p du As avec une faible contribution de l'orbitale d du Cr.
 - ✓ La bande de conduction entre (E_F et 4.5 eV), pour spin up montre une intensité faible est dominée principalement par la contribution de orbitale p et d du As. Mais pour spin down montre une intensité forte dominée par la contribution de l'orbitales d du Cr.
 - ✓ La partie entre (4.5 et 13 eV). nous pouvons constater que les bandes sont principalement dominées par la contribution de l'orbitale p et d du As pour les 2 spins up et down.

- ❖ La figure. III.21 représente la densité d'états totale et partielle de CrSb dans la phase zinc blende calculée par GGA et EV-GGA.
 - ✓ La partie entre (-10 et -8.5 eV) nous pouvons constater que les bandes sont principalement dominées par la contribution de l'orbitale s du Sb pour les 2 spins up et down.
 - ✓ La partie entre (-4 eV et E_F), pour spin up montre une intensité forte est dominée principalement par la contribution de orbitale d du Cr avec une faible contribution de l'orbitale p de Sb. Mais pour spin down montre une intensité forte dominée par la contribution de l'orbitales p du Sb.
 - ✓ La bande de conduction entre (E_F et 5 eV), pour spin up montre une intensité faible est dominée principalement par la contribution de orbitale p et d du Sb. Mais pour spin down montre une intensité forte dominée par la contribution de l'orbitales d du Cr.
 - ✓ La partie entre (5 et 13 eV). nous pouvons constater que les bandes sont principalement dominées par la contribution de l'orbitale p et d du Sb pour les 2 spins up et down.
- ❖ La figure. III.22 représente la densité d'états totale et partielle de CrAs dans la phase NaCl calculée par GGA et EV-GGA.
 - ✓ La partie entre (-12 eV et -10 eV) nous pouvons constater que les bandes sont principalement dominées par la contribution forte de l'orbitale s du As pour les 2 spins up et down.
 - ✓ La partie entre (-6 eV et E_F), pour spin up montre une intensité forte est dominée principalement par la contribution de orbitale d du Cr avec une faible contribution de l'orbitale p de As. Mais pour spin down montre une intensité forte dominée par la contribution de l'orbitales p du As avec une faible contribution de l'orbitale d de Cr.
 - ✓ La bande de conduction entre ($-E_F$ et 5 eV), pour spin up montre une intensité faible est dominée principalement par la contribution de orbitale d du Cr et l'orbitale p du As. Mais pour spin down montre une intensité forte dominée par la contribution de l'orbitales d du Cr avec une faible contribution de l'orbitale p de As.
 - ✓ La partie entre (5 et 13 eV). nous pouvons constater que les bandes sont principalement dominées par la contribution de l'orbitale s, p et d du As pour les 2 spins up et down.

- ❖ La figure. III.23 représente la densité d'états totale et partielle de CrSb dans la phase NaCl calculée par GGA et EV-GGA.

- ✓ La partie entre (-11 eV et -8 eV) nous pouvons constater que les bandes sont principalement dominées par la contribution forte de l'orbitale s du Sb pour les 2 spins up et down
- ✓ La partie entre (-5.5 eV et E_F), pour spin up montre une intensité forte est dominée principalement par la contribution de orbitale d du Cr avec une faible contribution de l'orbitale p de Sb. Mais pour spin down montre une intensité faible dominée par la contribution de l'orbitales p du Sb et de l'orbitale d du Cr.
- ✓ La bande de conduction entre ($-E_F$ et 5 eV), pour spin up montre une intensité faible est dominée principalement par la contribution de orbitale p du Sb. Mais pour spin down montre une intensité forte dominée par la contribution de l'orbitales d du Cr avec une faible contribution de l'orbitale p de Sb.
- ✓ La partie entre (5eV et 12eV), nous pouvons constater que les bandes sont principalement dominées par la contribution de l'orbitale p et d du Sb pour les 2 spins up et down.

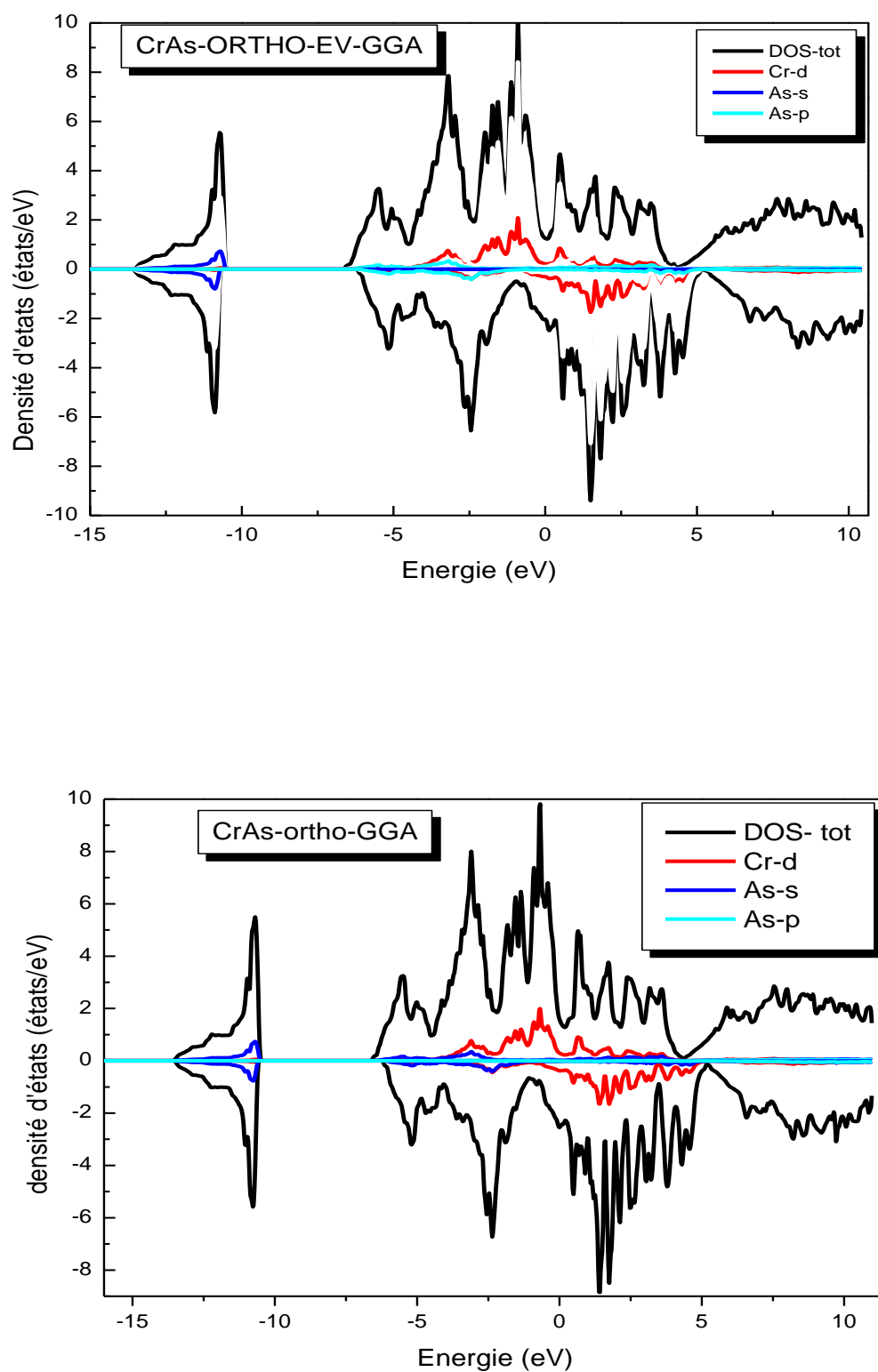


Figure. III.19: La densité d'états totale et partielle de CrAs dans la phase orthorhombique calculée par GGA et EV-GGA.

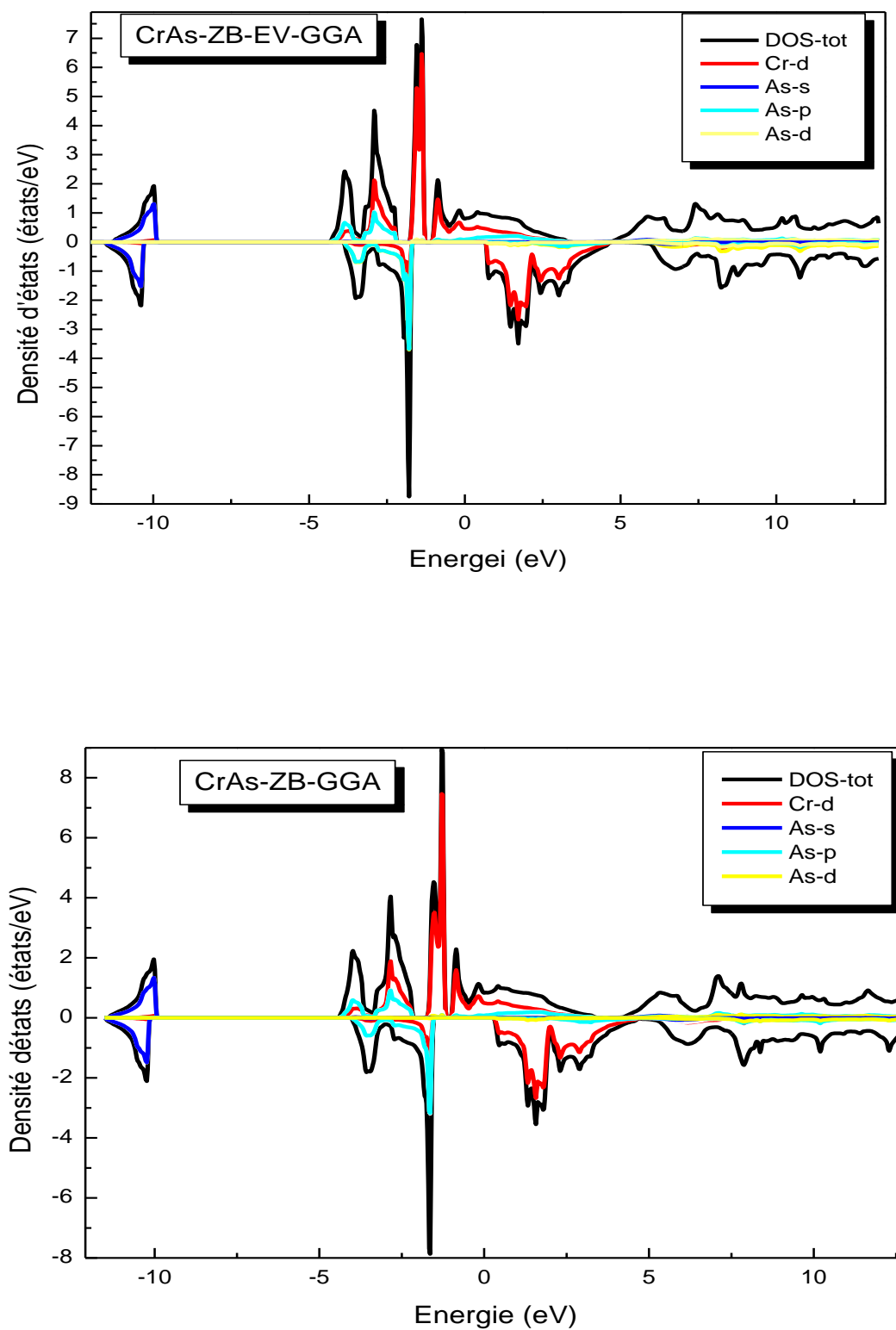


Figure. III.20 : La densité d'états totale et partielle de CrAs dans la phase zinc blende calculée par GGA et EV-GGA.

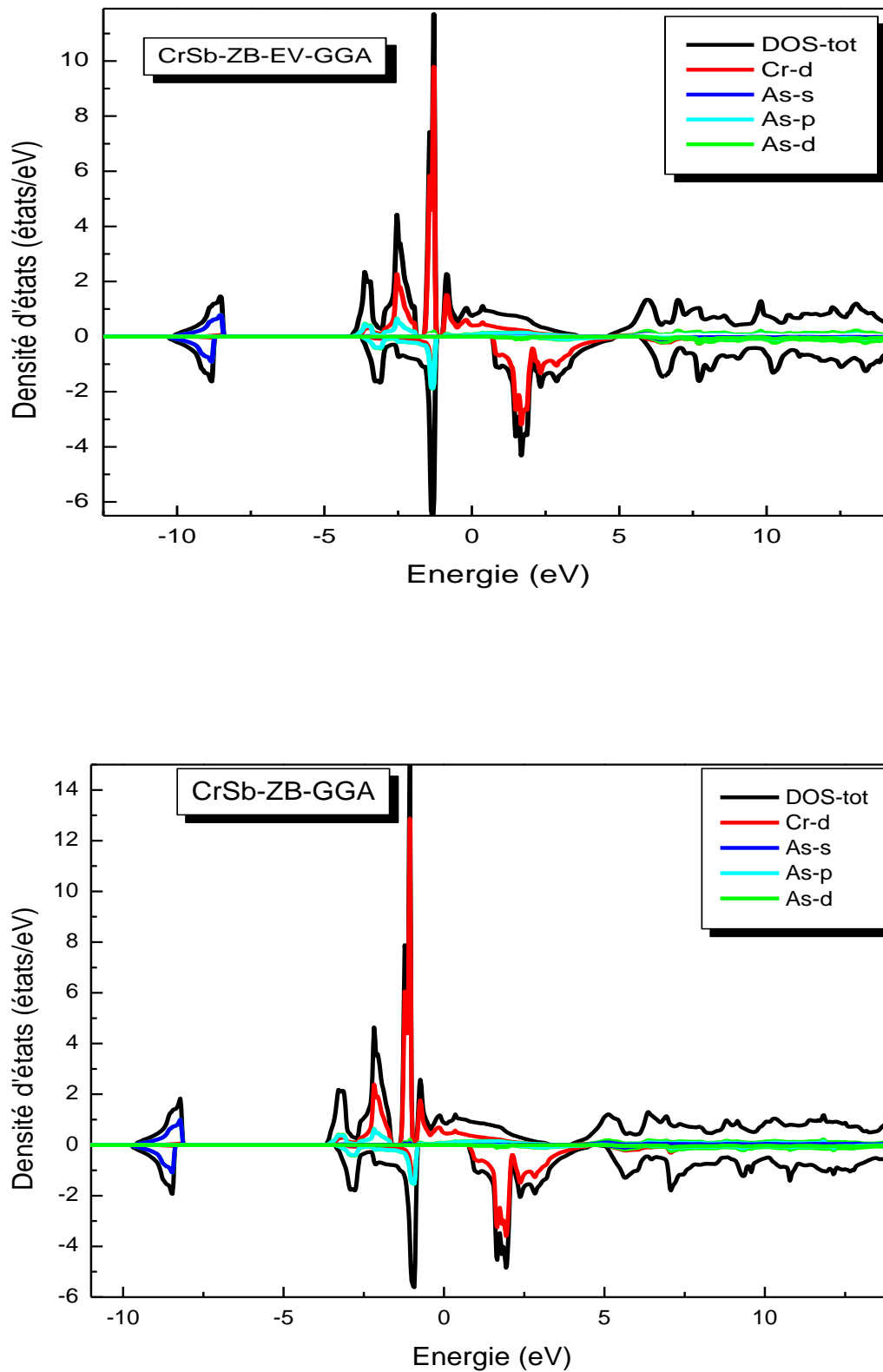


Figure. III.21 : La densité d'états totale et partielle de CrSb dans la phase zinc blende calculée par GGA et EV-GGA.

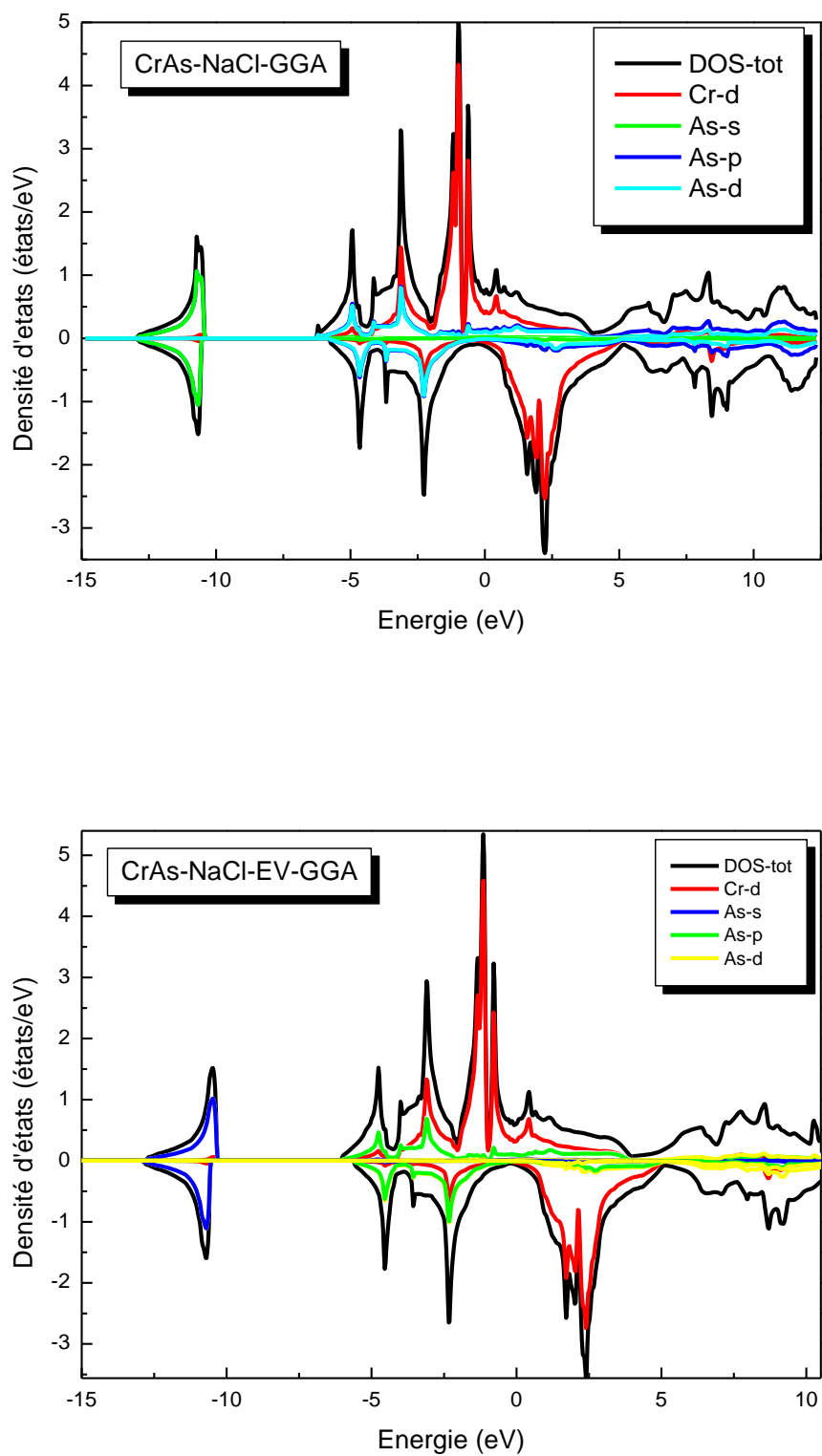


Figure. III.22 : La densité d'états totale et partielle de CrAs dans la phase NaCl calculée par GGA et EV-GGA.

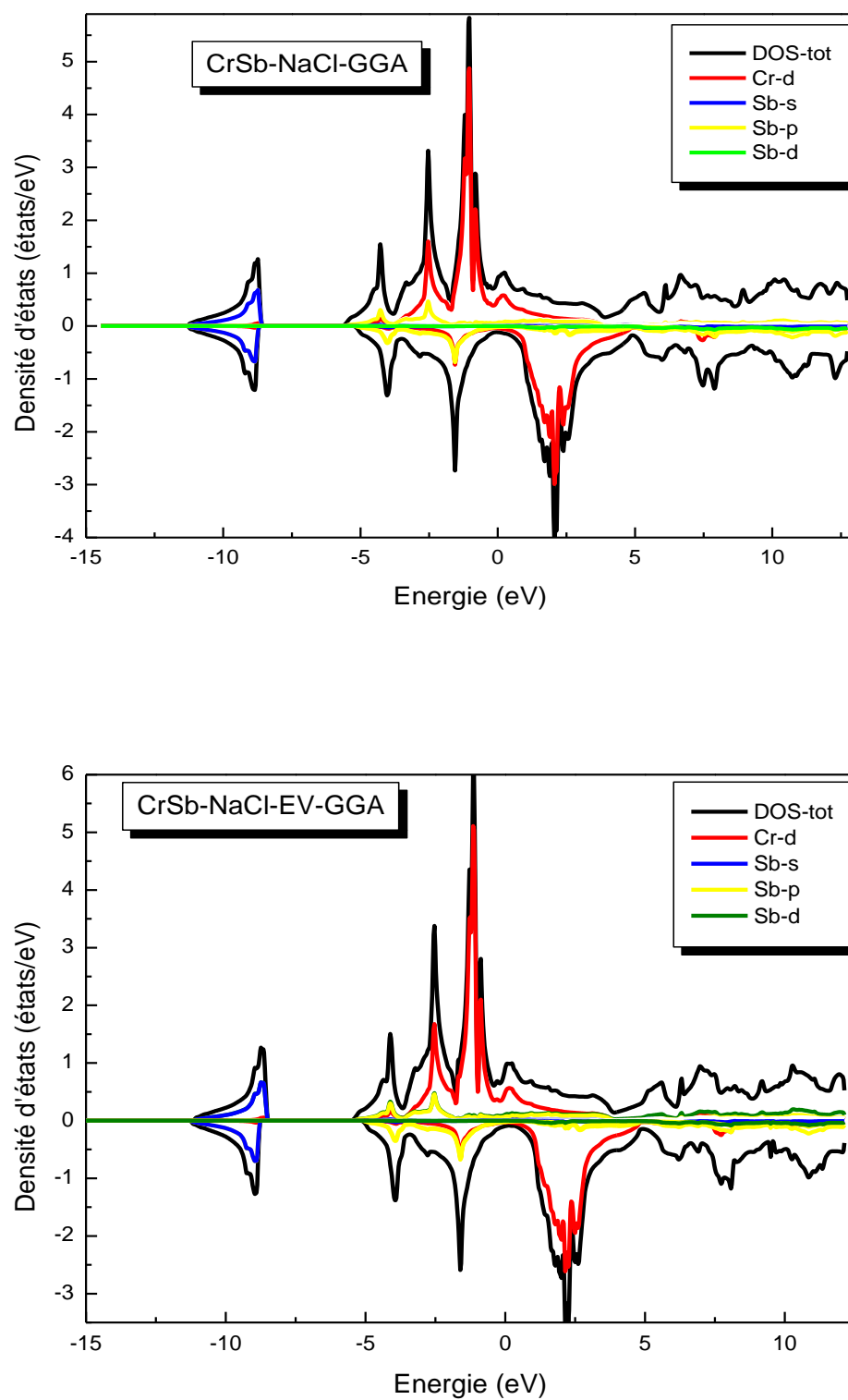


Figure. III.23 : La densité d'états totale et partielle de CrSb dans la phase NaCl calculée par GGA et EV-GGA.

III.5. Les propriétés magnétiques:

III.5.1. Rappel de magnétisme:

Des matériaux magnétiques ont plus au moins la capacité de canaliser, concentré, les lignes de champ magnétique ; cela se répercute sur l'intensité de l'induction magnétique qui sera engendré par ce champ. Comme nous l'avons, vu les atomes ont un moment magnétique, cependant ce n'est pas tous les matériaux qui présente une aimantation non nulle sont dits matériaux magnétiques.

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 [60]. 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 \vec{l} et une rotation sur lui-même auquel correspond le moment de spin \vec{s} . Seules les couches incomplètes ont des moments résultants orbitaux (\vec{L}) ou de spin (\vec{S}) non nuls.

Les propriétés magnétiques 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 :

$$(\vec{m}) = \vec{m}_0 + \vec{m}_s = -\mu_B \vec{L} - 2\mu_B \vec{S}$$

Ou μ_B est le magnéton de Bohr.

III.5.2. Différents types de magnétisme:

III.5.2.1. Diamagnétisme:

Le diamagnétisme de la matière est le résultat des modifications du mouvement des électrons induites par l'application d'un champ magnétique. Conformément à la loi de Lenz, ces modifications tendent à s'opposer à la cause qui leur a donné naissance. C'est le comportement le plus courant. Il correspond à l'acquisition d'une très faible aimantation induite négative lorsqu'un champ magnétique est appliqué. En l'absence de champ, les moments magnétiques des atomes et molécules sont nuls. Comme exemples de minéraux diamagnétiques on peut citer l'eau, la calcite, le quartz ou les feldspaths.

III.5.2.2. Paramagnétisme:

Ce comportement apparaît quand certains atomes ou molécules constituant un minéral possèdent un moment magnétique (spin) non nul, lié à un remplissage incomplet des couches électroniques des atomes. L'aimantation induite acquise correspond alors à un alignement des moments élémentaires sur le champ appliqué et a donc le même sens. Elle reste faible, mais d'intensité nettement supérieure à celle que l'on peut observer dans le comportement diamagnétique. Cet alignement est contrarié par l'agitation thermique. La susceptibilité magnétique est ainsi inversement proportionnelle à la température absolue et l'aimantation rémanente nulle. On peut citer l'olivine, le pyroxène ou la biotite comme minéraux présentant ce type de comportement.

III.5.2.3. Ferromagnétisme:

En dessous d'une température seuil appelée température de Curie, T_c , les moments élémentaires se figent et leurs orientations deviennent cohérentes. Le matériau dans son ensemble montre une aimantation qui peut être très forte. Le fer présente ce type de comportement aux températures ambiantes, d'où l'appellation ferromagnétisme. Les corps ferromagnétiques peuvent également porter des aimantations rémanentes. Dans le vocabulaire courant, le mot ferromagnétisme peut aussi bien être utilisé pour parler de matériaux ferromagnétiques au sens strict que nous venons de définir, que des matériaux antiferromagnétiques ou ferrimagnétiques.

III.5.2.4. Antiferromagnétisme:

L'antiferromagnétisme est une forme de ferromagnétisme où l'orientation des spins est alternée. On a donc une compensation et le moment macroscopique résultant est nul. Dans certains matériaux, la forme des cristaux ainsi que l'agitation thermique font que l'antiparallélisme est légèrement dévié ; alors la compensation n'est plus et un moment macroscopique apparaît. L'hématite est un exemple d'antiferromagnétique dévié

III.5.3. Moment magnétique des alliages CrX (X=As, Sb):

Nous avons calculé le moment magnétique total des atomes Cr, As et Sb.

Le Tableau III.9 montre les moments magnétiques (m_0) calculés pour CrX (X=As, Sb) par l'approximation GGA et LDA.

Les composés	La structure	$m_0 \left(\frac{\mu_B}{f} \cdot u \right)$ interstilielle	$m_0 (\mu_B / f. u)$ Cr	$m_0 (\mu_B / f. u)$ As	$m_0 (\mu_B / f. u)$ dans la cellule	Autre Calcul
CrAs	ortho	1.08147	2.14354	-0.12852	2.29651	
	Zb	0.36120	2.89345	-0.25584	2.99880	3.00 [63]
	NaCl	0.31837	2.80493	-0.16483	2.95848	
CrSb	Zb	0.23285	2.99334	-0.24199	2.98419	
	NaCl	0.30885	2.90286	-0.15005	3.06165	

Tableau III.5 : les valeurs calculées des moments magnétiques pour CrX (X=As, Sb) par l'approximation GGA.

Les composés	La structure	$m_0 \left(\frac{\mu_B}{f} \cdot u \right)$ interstilielle	$m_0(\mu_B/f.u)$ Cr	$m_0(\mu_B/f.u)$ As	$m_0(\mu_B/f.u)$ dans la cellule	Autre Calcul
CrAs	ortho	0.63305	2.35446	-0.06375	2.15600	
	Zb	0.44998	2.44565	-0.14141	2.75422	
	NaCl	0.28276	2.58473	-0.10441	2.76308	
CrSb	Zb	0.37384	2.76706	-0.13559	3.00531	
	NaCl	0.32367	2.70646	-0.10461	2.92553	2.94 [65]

Tableau III.6 : les valeurs calculées des moments magnétiques pour CrX (X=As, Sb) par l'approximation LDA.

On remarque que les deux approximations donnent la même valeur du moment magnétique total du CrX (X=As, Sb) sauf dans la phase orthorhombique, la LDA sous-estime le moment magnétique.

Nous avons calculé la densité d'états au niveau de Fermi, les résultats obtenus sont rassemblés sur le tableau III.7.

Les Composés		$N E_f$			
		GGA		EV -GGA	
		Spin-dn	Spin-up	Spin-dn	Spin-up
CrAs	NaCl	0.14	1.23	0.10	1.32
	Ortho	0.30	0.24	0.25	0.26
	ZB	0	1.07	0	1.11
CrSb	NaCl	0.27	0.89	0.29	0.97
	ZB	0	0.85	0	0.80

Tableau III.7 : Densité d'états au niveau de Fermi du composé CrX (X=As, Sb) dans les trois phases par l'approximation.

On constate que le $(N E_f)$ s'annule pour le spin dn dans les phases zinc-blende ce qui confirme la demi-métallicité.

Conclusion générale:

Les demi -métaux à base du chrome constituent un intérêt important dans la technologie des matériaux magnétiques et cela est dû à la découverte du comportement magnéto-résistant géant par A. Fret (prix Nobel 2007).

Ils sont de très bons candidats pour l'application en spintronique à leurs Rapidité, car ils combinent une demi-métallicité, une température de Curie élevée, et la Croissance cohérente en matière de semi-conducteurs (SC) substrats.

Dans notre travail nous avons déterminé les propriétés structurales des Composés à base du chrome de type CrX (X=As, Sb) dans les trois phases cristallines: la phase Zinc Blende, la phase orthorhombique et la phase NaCl; les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), et pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation on a utilisé plusieurs approximations à savoir : l'approximation GGA, LDA et l'approximation EV-GGA (Engel-Vosko).

- Les principaux résultats obtenus sont:

1. Propriétés structurales:

- Nous remarquons l'augmentation du paramètre du réseau à l'équilibre lors du changement de l'atome Sb par l'atome As quel que soit l'approximation utilisée. Les valeurs obtenues dans l'approximation LDA sont inférieures à celles trouvées dans l'approximation GGA.
- On a trouve que composé Cr X(X=As,Sb) est plus stable dans la phase orthorhombique.et NaCl respectivement dans la condition ambiante.
- La diminution du module de compressibilité lorsque on remplace l'atome As par l'atome Sb.

2. Propriétés électroniques:

On a trouvé que le CrX (X=As,Sb) est un demi-métal dans le phases zinc-blende et des métaux dans les phases orthorhombique et NaCl.

les courbes des densités d'états obtenus sont presque similaires pour le composé CrX (As,Sb) et la contribution de l'atome Cr (précisément l'orbital d) est beaucoup plus au niveau de Fermi.

3. Propriétés magnétiques:

On a trouvé le moment magnétique égal $3\mu_B$ pour les trois phases orthorhombique, zinc blende et NaCl.

Les résultats de notre travail sont très satisfaisants et nous ne pouvons que témoigner de la fiabilité du code Wien2k et la puissance de la méthode FP-LAPW.

Références:

- [1] D.R. Hartree, Proc.Camb. Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [2] V. Fock, Z. Phys .61, 126(1930); ibid 62,795(1930).
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 3864 (1964).
- [4] D. M. Ceperley, B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method", PhysRev. Lett. 45, 566-569 (1980).
- [5] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [6] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).
- [7] E. Engel, S. H. Vosko Phys. Rev. B47, 20 (1993).
- [8] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [9] R. G. Parr. and W. Yang. « Density Functional Theory », Oxford University Press,(1989).
- [10] M. Born, R. J. Oppenheimer, Zur Quant en theorie der Molekeln, Ann. Phys. 84, 457(1927).
- [11] M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci 76, 6062 (1979).
- [12] L. H. Thomas. The calculations of Atomic fields, Proc. Cam. Phil. Soc, 23, p 542 (1927).
- [13] C. Ngo et H. Ngo, Les semi-conducteurs, Dunod, Paris, (2003).
- [14] I. Belabbas, Etude des propriétés physiques des défauts dans les matériaux nitrures-III (2014).
- [15] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, Mécanique quantique, Tome II, Hermann, Paris, (1977).
- [16] J.E. Enderby, A. C. Barnes, Rep. Prog. Phys. 53,85 (1990).
- [17] B. E. Mellander, Phys. Rev. B 26, 5886 (1982) .
- [18] S. Hull and D. A. Keen: Phys. Rev. B 59,7501 (1999) .
- [19] L. H. Thomas. The calculations of Atomic fields, Proc. Cam. Phil. Soc, 23, p 542 (1927).
- [20] E. Fermi. Rend. Accad. Lincei, 6, p 602 (1927).
- [21] P. A. M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Roy. Soc, Vol 26, 376 (1930).
- [22] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [23] D. J. Singh, Plane waves, Pseudo-potentials, and LAPW Method, Kluwer Academic Publisher, Boston, (1994).
- [24] M. Haroun, Rapport de stage de DEA, Université Louis Pasteur de Strasbourg, France, (2002).

- [25] M. Usuda, Quasi-particle band-structure calculation based on the FP-LAPW method, PhD thesis, University of Tokyo, (2002).
- [26] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1002 (1934).
- [27] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [28] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).
- [29] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques, A Primer in Density Functional Theory, Springer, Berlin, (2003).
- [30] K. Schwartz. Phys. Rev. B 5, 2466 (1972).
- [31] R. Gaspar, Acta Phys. Hung. 3, 85 (1954).
- [32] M. B. Kanoun. Thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semi-conductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN: Mn and GaN: Mn systems, univesité de Tlemcen. (2004).
- [33] L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [34] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 34, 13244, (1992).
- [35] Y. Zhang et W. Yang, Phys. Rev. Lett. 80, 890, (1998).
- [36] E. Betranhandy, Proposition et études ab initio des stabilités relatives de nouveaux matériaux par géométrisme structural Modélisation des propriétés physico-chimiques, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France, (2005).
- [37] S. Dennler, Structure et magnétisme de systèmes mixtes 3d/4d et 3d/5d: une étude ab initio des alliages macroscopiques aux nanoparticules, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, France, (2004).
- [38] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [39] J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [40] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [41] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [42] J. Korrynga, Physica 13, 392 (1947).
- [43] F. S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [44] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [45] C. Bowen, G. Supiyama and B. J. Alder, Phys. Rev. B50, 14838 (1994), S. Moino, M. Ceperley and G. Senatore, Phys. Rev. Lett.69 (1995).
- [46] G. Ortiz, Phys. Rev. B45 (1992).
- [47] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [48] T. L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [49] D. D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).

- [50] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys.* F 5, 661 (1979).
- [51] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991).
- [52] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, 8858 (1990).
- [53] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46, 5849 (1992).
- [54] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114, 15 (2000).
- [53] D. R Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212, 662 (1979).
- [53] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria). ISBN 3-9501031-1-2(2001).
- [54] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* 16, 1748 (1977).
- [55] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
- [56] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30, 5390 (1944).
- [57] R. A. Groot and E. al. *phys. Rev. Lett.* 50: 2024 (1983).
- [58] E. Engel, S. H. Vosko *Phys. Rev. B* 47, 20 (1993).
- [59] M. Gerl et J. B. Issi, *Traité des Matériaux volume 8, Physique des Matériaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1997).
- [60] S. I. Tomonaga, university of Chicago press, 1997. ISBN 0-226-80794-0 (1997).
- [61] C. Kittel : *physique de l'état solide*. Dunod, 5^{ème} édition (1983).
- [62] L. Smart et E. Moore, *introduction à la chimie du solide cours et exercices corrigés*, Masson (1997).
- [63] H. Nowotny, and O. Arstad, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 38, 461 (1937).
- [64] Landolt-Börnstein III/27a, in : K. Adachi, S. Ogawa (Eds.), *Magnetic Properties of Pnictides and Chalcogenides*, Springer, Berlin, p. 70, (1989).
- [65] W.H. Xie, Y.Q. Xu, B.G. Liu, and D. G. Pettifor, *Phys. Rev. Lett.* 91, 037204 (2003).
- [66] Iosif Galanakis and Phivos Mavropoulos *Physical. Review B* 67, 104417 (2003).

المخلص:

- يدخل العمل المقدم في هذا البحث في اطار جديد للفيزياء وهو أشباه المعادن.

في عملنا هذا قمنا بدراسة أشباه المعادن من نوع الكروم CrX باستعمال طرق المبادئ الأولى المبنية على نظرية DFT بواسطة طريقة FP-LAPW المتوفرة في برنامج المحاكاة Wien2k تم استعمال النظريات التقريبية GGA، LDA و EV-GGA في حساب الخواص البنيوية و الخواص الكهربائية للمركب CrX (X=As ,Sb) في الأطوار الثلاثية (ZB) ، (NaCl) و Orthorhombique. تظهر النتائج أن الطورين Orthorhombique و (ZB) مستقرين أما الطور (NaCl) متبدل الاستقرار

قمنا أيضا بدراسة العزم المغناطيسي المحلي والكللي للمركب CrX (X=As ,Sb) للأطوار الثلاث ووجدنا انه يساوي $3\mu_B$

Résumé :

Nous avons étudié les demi-métaux à base du chrome de type CrX(X= As, Sb) en utilisant des méthodes de premiers principes basées sur la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à travers la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-(L) APW) implémentée dans le code de calcul Wien2k. En utilisant l'Approximation GGA, LDA et EV-GGA tel que développé par (Perdew, Burk et Ernzerhof) pour l'échange.

Nous avons déterminé les propriétés structurales, électroniques dans les trois phases cristallines : la phase (ZB), la phase NaCl et la phase orthorhombique. Les résultats montrent que la phase cristalline orthorhombique est stable et la phase NaCl est métastable. Les résultats dans la phase (ZB) est en accord avec d'autres calculs théoriques. Nous avons déterminée aussi les moments magnétiques totaux et locaux sont égaux $3\mu_B$.

Abstract:

In the present work we studied half-metals at base of the chromium of the CrX(X=P, As, Sb) using the first principales calculations based on the density Functional Theory (DFT) via the Full-Potential Linear Augmented Plan Waves (FP-LAPW) method implemented in the Wien2k code.

Both the GGA Approximation developed by (Perdew, Burk and Ernzerhof) and LDA is used for the exchange function.

We determined the structural, electronic properties in the three crystalline phases : the phase (ZB), phase orthorhombic and the phase NaCl. The results show that the crystalline phase orthorhombic is stable and the phase NaCl is metastable. The results in the phase (ZB) is in agreement with others calculate theoretical. We also determined the magnetic moments total and local we found it equal $3\mu_B$.

