

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة سعيدة دمولاي الطاهر

Université de Saida Dr MOULAY Tahar



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الفيزياء

Département de Physique

N° d'Ordre

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En Physiques des matériaux

Spécialité : Physique des matériaux

Thème

Etude de premier principe des propriétés électroniques et magnétiques du binaire BP (phosphure de bore) dopé par un élément magnétique

Présenté par :

▪ **Mme : GHOUTI Mokhtaria**

Soutenu le : **23 septembre 2024**

Devant le jury composé de :

Président

Mr. **KEURTI Mohammed**

Pr Université de Saida

Examineur

Mr. **ZEMOULI Mustapha**

Pr Université de Saida

Rapporteur

Mr. **BERBER Mohamed**

Pr. Université d'El-Bayad

Année universitaire 2023/2024

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مولاي الطاهر، سعيدة

Université MOULAY Tahar, Saida



N° d'Ordre

كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الفيزياء

Département de physique

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En physique des matériaux

Spécialité : physique des matériaux

Thème

Etude de premier principe des propriétés électroniques et magnétiques du binaire BP (phosphure de bore) dopé par un élément magnétique

Présenté par :

- **Mme : GHOUTI Mokhtaria**

Soutenu le : **23 septembre 2024**

Devant le jury composé de :

Président	Mr. <i>KEURTI Mohammed</i>	Pr Université de Saida
Examineur	Mr. <i>NOM ZEMOULI Mustapha</i>	Pr Université de Saida
Rapporteur	Mr. <i>BERBER Mohamed</i>	Pr. Université d'El-Bayad

Année universitaire 2023/2024

Dédicace

Grâce à mon Dieu et Kadir je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents et mes beaux-parents que j'aime plus que tout le monde « Dieu les protège ».

Mon mari en qui j'ai trouvé le soutien indéfectible durant toute ma vie et mes études de Master.

Mes enfants Tinhinane et Siradj Elmounir Mes rayons de soleil.

Ma sœur Saloua et mon beau-frère Aissa et leurs fils, Zakaria et Loai.

Mon frère Abdelkrimet son épouse Malika et sa fille Fatima et son fils Tadj-eddine

Mon frère Nasreddine et sa femme Fatima Zohra et sa fille, Tassnim, et son fils Abdelkrim.

Et mon petit frère Mohamed El-Amine

Tous ce qui aime la science et le bonheur pour tout le monde

Toutes les physiciennes et tous physiciens au monde

Tous qui sont contribués leur vie pour que l'Algérie soit une République indépendante, **Ellah Yarham Chouhada.**

Remerciements

Ce travail a été effectué l'Université Molay Tahar Saida.

*Je tiens tout particulièrement à remercier mon encadreur **Monsieur BERBER Mohamed, Professeur** à l'université el Bayed pour m'avoir encadré ce travail, et qui m'a beaucoup encouragé et soutenu durant la réalisation de ce projet de fin d'étude.*

*Je suis profondément reconnaissant à **Monsieur KEURTI Mohammed Professeur** à l'université de Saida qui a accepté de présider le jury de cette Mémoire.*

J'adresse aussi mes chaleureux remerciements au membre jury :

Monsieur ZEMOULI Mustapha, Professeur à l'université Saida, Membre;

Et à Monsieur AMARA Kada, Professeur à l'université Saida, Invité;

Pour avoir accepté d'être des examinateurs de ma thèse, qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect.

*Enfin, je remercie infiniment tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin durant mes études et la réalisation de ce modeste travail ainsi **à mes enseignants de la faculté des sciences**, je tiens à remercier encore le chef département, vices doyen et le doyen de la Faculté des sciences **Monsieur Djaafri Tayeb**.*

Liste des abréviations

E : L'énergie totale du système

Ψ : La fonction d'onde (fonction propre)

\hat{H} : L'Hamiltonien

$\rho(r)$: La densité électronique

$\vec{F}[\rho(r)]$: La fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn

$V_{\text{ext}}(r)$: Le potentiel externe agissant sur les particules

$\phi_j(r)$: Fonction de base

C_{ij} : Coefficient de développement

V_{xc} : Le potentiel d'échange-corrélation

Ω : Le volume de la maille unitaire.

k : Le vecteur d'onde

K_n : Le vecteur du réseau réciproque

R : Le composant de rotation des opérations du groupe spatial.

N_{op} : Le nombre des opérateurs du groupe d'espace.

E_l : L'énergie de linéarisation

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

m_s : Le nombre des ondes planes dans l'étoile.

φ_m : Le facteur de phase

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité

APW : La méthode des ondes planes augmentées

LDA : L'approximation de la densité locale

GGA : L'approximation du gradient généralisé

FP-LAPW : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées

APW : La méthode des ondes planes augmentées.

MT : Muffin-Tin

FM : Ferromagnétique.

NFM : non Ferromagnétique

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
III-1	- Paramètres du réseau d'équilibre (a) et volume d'équilibre V_0 , module de compressibilité B (GPa) et la première dérivée (B'), énergie d'équilibre pour $B_{0,875}Mn_{0,125}P$, $B_{0,75}Mn_{0,25}P$, $B_{0,875}Cr_{0,125}P$, $B_{0,875}Sc_{0,125}P$	
III-2	- Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour $B_{0,75}Sc_{0,25}P$. Le niveau de Fermi est fixé à zéro (ligne pointillée rouge horizontale).	

Liste des figures

Figures	Titre	Page
I-1	- Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	
II-1	- Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).	
II-2	- La construction des étoiles.	
II-3	- La construction des harmoniques du réseau.	
II-4	- La résolution de l'équation de poisson par la méthode de la pseudo-charge.	
II-5	- Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.	
II-6	- Programme de structure de Wien2k.	
III-1	- Structure cristalline de $B_{0,875}X_{0,125}P$, avec $X=Mn, Cr$ et Sc	
III-2	- Variation de l'énergie totale du $B_{0,875}Mn_{0,125}P$ pour la configuration NM et FM en fonction du volume.	
III-3	- Variation de l'énergie totale du $B_{0,75}Mn_{0,25}P$ pour la configuration NM et FM en fonction du volume.	
III-4	- Variation de l'énergie totale du $B_{0,875}Cr_{0,125}P$ pour la configuration NM et FM en fonction du volume.	
III-5	- Variation de l'énergie totale du $B_{0,875}Sc_{0,125}P$ pour la configuration NM et FM en fonction du volume.	
III-6	- Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour $B_{0.875}Mn_{0.125}P$. Le niveau de Fermi est fixé à zéro (ligne pointillée rouge horizontale).	
III-7	- Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour $B_{0.75}Mn_{0.25}P$. Le niveau de Fermi est fixé à zéro (ligne pointillée rouge horizontale).	
III-8	- Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour $B_{0.75}Cr_{0.25}P$. Le niveau de Fermi est fixé à zéro (ligne pointillée rouge horizontale).	

III-9	- Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour B0.75Sc0.25P. Le niveau de Fermi est fixé à zéro (ligne pointillée rouge horizontale).	
-------	--	--

Résumé

Dans le but d'enrichir la recherche scientifique et pour participer au développement technologique qui embrasse les différents secteurs industriels, On a étudié, les propriétés électroniques et magnétique du binaire phosphure de bore BP sous l'effet du dopage par un élément magnétique Manganèse, chrome, scandium.

Pour cela on a vu dans la partie théorique les différents approximations trouvées qui nous aide a étudié, les propriétés électroniques et magnétique de notre matériau Phosphure de bore

En effet, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2k.

Dont on a employé deux approximations: l'approximation du gradient généralisé (GGA) couplée avec le TB_mBJ

Abstract

One of the most important parts of a scientific research paper is the abstract. Why? Because it acts as an advertisement for your dissertation. Successful authors go to great lengths to write their abstracts, because it is often the only section of a dissertation that is read! And it is the section that will determine whether the reader decides to continue. Examiners pay particular attention to the abstract because it is a good indicator of the quality of your work. A poorly written abstract indicates that the author is inexperienced or does not care about quality.

The abstract should be a one-page summary. It should be about one page in length and no longer than 300 words. This 300 word abstract should describe the problem addressed by your research, a description of the work done, and a summary of the results.

Keywords: Memory template, Table of Contents, List of Tables, List of Figures, Citation of References.

ملخص

من أجل إثراء البحث العلمي والمشاركة في التطور التكنولوجي الذي يشعل القطاعات الصناعية المختلفة، قمنا بدراسة الخواص الإلكترونية والمغناطيسية لثنائي فوسفيد البورون BP تحت تأثير التشويب بواسطة العنصر المغناطيسي المنغنيز، الكروم، السكنديوم. ولهذا رأينا في الجزء النظري التقريبات المختلفة التي تم العثور عليها والتي تساعدنا على دراسة الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية لمادة فوسفيد البور في الواقع، استخدمنا طريقة الموجة المستوية الخطية المعززة (FP-LAPW) في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المطبقة في كود WIEN2k استخدمنا منها تقديرين تقريبيين: تقريب التدرج المعمم (GGA) مقترناً بـ TB_mBJ.

Table des matières

DEDICACE -----	4
REMERCIEMENTS -----	5
LISTE DES ABREVIATIONS -----	I
LISTE DES TABLEAUX -----	II
LISTE DES FIGURES -----	III
RESUME -----	V
ABSTRACT -----	VI
ملخص -----	VII
TABLE DES MATIERES -----	VIII
INTRODUCTION GENERALE -----	1
Références-----	4
THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT) -----	5
I.1.1 Introduction-----	6
I.1.2 Equation de Schrödinger-----	6
I.1.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer-----	7
I.1.2.2 Approximation de Hartree-Fock-----	8
I.1.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)-----	10
I.1.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn-----	10
I.1.4 Les équations de Kohn et Sham-----	11
I.1.5 La fonctionnelle d'échange-corrélation-----	13
I.1.5.1 L'approximation de la densité locale (LDA)-----	14
I.1.5.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)-----	15
I.1.6 Résolution des équations de Kohn-Sham-----	15
Références-----	17
LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES (FP-LAPW) -----	18
II.1.1 Introduction-----	19
II.1.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)-----	19
II.1.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)-----	21
II.1.3.1 Principe de la méthode LAPW-----	21
II.1.3.2 Les énergies de linéarisation (E_l)-----	22
II.1.4 Détermination des fonctions de base-----	23
II.1.4.1 Les fonctions radiales non relativistes-----	23
II.1.4.2 Les fonctions radiales relativistes-----	24
II.1.4.3 Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} -----	26
II.1.5 Représentation de la densité de charge et du potentiel-----	28
II.1.5.1 La construction des étoiles (Stars)-----	28
II.1.5.2 La construction des harmoniques du réseau-----	30
II.1.6 Détermination des potentiels-----	31
II.1.6.1 Le potentiel coulombien-----	31

II.1.6.2 Le potentiel d'échange et de corrélation	33
II.1.7 Les équations variationnelles (synthèse de l'hamiltonien et des matrices de chevauchement)	35
II.1.8 Amélioration de la méthode FP-LAPW	35
II.1.8.1 La méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)	35
II.1.8.2 La méthode APW+LO	36
II.1.9 La structure du programme de WIEN 2K :	37
II.1.9.1 Les mots clés :	37
II.1.9.2 Nature du problème physique :	37
II.1.9.3 La méthode de la solution :	37
II.1.10 Sommaire de la structure du programme :	38
II.1.11 Définition des programmes	39
Références	42
RESULTATS ET DISCUSSION	43
III.1.1 Méthode de calcul :	44
III.1.2 Propriétés structurales des matériaux $B_{0.875}Mn_{0.125}P$, $B_{0.75}Mn_{0.25}P$, $B_{0.875}Cr_{0.125}P$ et $B_{0.875}Sc_{0.125}P$:	45
III.1.2.1 Structures cristallines :	45
III.1.2.2 Paramètres structuraux :	46
III-3. Propriétés électroniques	48
III.1.3 Structures des bandes :	49
III.1.4 Propriétés magnétiques	51
Référence :	52
CONCLUSION GENERALE	53

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les sciences des matériaux constituent un domaine très actif dans la recherche scientifique et le développement technologique qui embrasse les différents secteurs industriels.

La compréhension des propriétés électroniques et magnétiques des métaux, alliages et semi-conducteurs repose sur des interprétations cohérentes d'expériences variées. La cohérence de ces interprétations se fonde en dernier ressort sur une représentation correcte de la structure électronique de ces matériaux.

Nous avons étudié, en particulier, le binaire bore de phosphore BP de la famille des semi-conducteurs III-V, ainsi que les propriétés électroniques et magnétique sous l'effet du dopage par un élément magnétique dans l'alliage BXP dont (X=Mn, Cr et Sc).

A notre connaissance, il n'existe que très peu d'études concernant ces matériaux et jusqu'à présent les caractéristiques détaillées n'ont pas été faites. Donc l'intérêt particulier de ce travail est une investigation détaillée de différentes propriétés physiques de ces matériaux qui sont très intéressants dans les applications technologiques.

Plusieurs méthodes théoriques peuvent être utilisées pour calculer les propriétés électroniques et magnétiques. Les atouts de ces méthodes sont leur prédictibilité, la possibilité de pouvoir traiter à priori n'importe quel élément et elles sont susceptibles de remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables à l'état actuel dans les laboratoires.

En effet, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2k [1]. Elle est considérée parmi

les méthodes les plus précises et la plus employée dans ce genre d'investigation. Elle a fait ses preuves en donnant des résultats fiables et les plus proches des mesures expérimentales. On note que cette méthode de calcul n'a pas été encore utilisée pour l'étude des composés BPMn. Pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons employé deux approximations: l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Ce modeste travail se compose de trois chapitres. Dans le premier nous représentons la théorie sur laquelle sont basés nos calculs de structures électroniques à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). On présente: l'équation de Schrödinger, l'approximation de Born-Oppenheimer, les équations de Kohn et Sham, les approximations de la densité locale et du gradient généralisé et la méthode de la résolution des équations de Kohn et Sham.

Dans le deuxième chapitre nous présentons le formalisme de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW). Dans un premier temps, on présente la méthode des ondes plane augmentées (APW), puis ses détails caractéristiques.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats et discussions: premièrement, nous présentons la structure cristalline de nos matériaux étudiés et les détails de calcul. Ensuite nous présentons nos résultats et leurs interprétations relatifs aux propriétés structurales, électroniques, magnétique des composés **B_{0,875}Mn_{0,125}P**, **B_{0,75}Mn_{0,25}P**, **B_{0,875}Cr_{0,125}P**, **B_{0,875}Sc_{0,125}P**

Enfin une conclusion générale, là où on a résumé les résultats obtenus.

Références

[1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001.

**THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA
DENSITE (DFT)**

I.1.1 Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de *Schrödinger* extrêmement difficile, et comme l'a déclaré *Dirac* (en 1929) [1] le progrès dépend du développement des techniques approximées suffisamment précises.

Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité la (DFT) avec l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) ont joué un rôle important dans la physique de la matière condensée.

I.1.2 Equation de Schrödinger

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

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{I.1}$$

Où :

E : est l'énergie totale du système

ψ : sa fonction d'onde (fonction propre)

\hat{H} : son hamiltonien.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non

relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) [2].

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (1.2)$$

$$\hat{T}_e = -\sum_i^N \frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_e} : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$\hat{T}_n = -\sum_k^M \frac{\hbar^2 \Delta_k}{2m_k} : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_i v(\vec{r}_i) - \frac{Z_i Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les}$$

noyaux

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_i v(\vec{r}_i) - \frac{1}{2} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les}$$

électrons

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$\hat{H}\psi = -\sum_i^N \frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_i} - \sum_k^M \frac{\hbar^2 \Delta_k}{2m_k} + \frac{1}{2} \sum_i v(\vec{r}_i) - \frac{1}{2} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \frac{1}{2} \sum_i v(\vec{r}_i) - \frac{Z_i Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (1.3)$$

La solution de l'équation (1.2) conduit à la résolution d'un problème à N corps qui n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Ces dernières doivent refléter une certaine réalité physique.

1.1.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Selon *Born* et *Oppenheimer* [3], du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le

réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (II.2) devient [3] :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (1.4)$$

L'approximation de *Born-Oppenheimer* est qualifiée d'*adiabatique* car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de *Schrödinger* dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme suivante :

L'approximation de *Born-Oppenheimer* est qualifiée d'*adiabatique* car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de *Schrödinger* dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\psi(R, r) = \psi_n(R) \cdot \psi_e(r) \quad (1.5)$$

Où :

ψ_n est la fonction d'onde nucléaire.

ψ_e est la fonction d'onde électronique.

A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II.4) dont les premières sont celles de *Hartree* [4] et *Hartree-Fock* [5] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

1.1.2.2 Approximation de Hartree-Fock

En 1930 Fock [5] a montré que les solutions de l'hamiltonien (II.2) violent le principe d'exclusion de Pauli car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. L'antisymétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\varphi \left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{Ne} \right) = -\varphi \left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{Ne} \right) \quad (1.6)$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément l'état i .

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le Principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un « *déterminant de Slater* »

$$\varphi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) \\ \varphi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_2(\vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{Ne}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \varphi_{Ne}(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) \end{vmatrix} \quad (1.7)$$

où σ représente le spin.

La fonction φ donnée par l'équation (1.6) conduit aux équations de Hartree-Fock

pour un système à une particule :

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta_i + V_{en}(\vec{r}) + \sum_i^{Ne} \int d^3\vec{r}' \frac{|\varphi_i(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \varphi_i(\vec{r}) - \sum_i^{Ne} \delta\sigma_i\sigma_j \int d^3\vec{r}' \frac{\varphi_j(\vec{r}')\varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}) \quad (1.8)$$

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons.

Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'*approximation de Hartree-Fock (AHF)*, qui sont appelés termes *d'énergie de corrélation* selon Wigner [6].

Toute une catégorie de méthodes, dites *d'interaction de configurations (CI, Configuration Interaction)* s'est construite sur cette base. Leur objectif est d'aboutir à une solution exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement le nombre de configurations croit rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée des calculs à de tous petits systèmes.

En principe l'*AHF* pose un problème du fait du caractère non local du potentiel *d'échange*. De plus, cette méthode ne tient pas compte des effets de corrélation entre électrons de spins antiparallèles.

I.1.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Résoudre l'équation de Schrödinger avec N électrons doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire le plus exactement possible les quantités physiques contenant le plus d'informations. La théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) offre ainsi des perspectives intéressantes puisque (en principe) elle permet d'obtenir la densité électronique ρ et l'énergie totale du système exactement

La méthode est basée sur le postulat proposé par *Thomas* et *Fermi* [7,8] à la fin des années 30. Il stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en termes de fonctionnelles de la densité électronique ρ définie sur l'espace usuel R^3 .

La densité électronique $\rho(r)$ étant la probabilité de présence d'un électron dans un volume unitaire en r . Cette quantité est définie de la façon suivante [9] : tout l'espace

$$\rho(\vec{r}) = N \int_{\text{tout l'espace}} \dots \int_{\text{tout l'espace}} \psi^*(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) \psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n \quad (1.9)$$

Et

$$N = \int_{\text{tout l'espace}} \rho(\vec{r}) \quad (1.10)$$

Cette propriété, sur laquelle se base les techniques du calcul DFT, a été démontré par *Pierre Hohenberg* et *Walter Kohn* (prix Nobel de chimie en 1998).

I.1.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [10].

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $\rho(r)$ permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième.

Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle de la densité électronique, soit :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (I.11)$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode *Hartree-Fock*, dans laquelle l'énergie totale du système est fonctionnelle de la fonction d'onde.

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers ce hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont montré que : pour un potentiel et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$

$$\rho_0(\vec{r}) = \min E(\rho) \quad (I.12)$$

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \vec{V}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (I.13)$$

Où $V_{ext}(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur les particules et

$\vec{F}[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (I.14)$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho(\vec{r})]$

I.1.4 Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham [11] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif. Constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs. Pour ce système fictif, les théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn* s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $E_{v_{ext}}[\rho]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E_{v_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_n[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{est}[\rho] \quad (I.15)$$

où

T_0 : est l'énergie cinétique du système sans interaction,

V_H : désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons),

V_{xc} : le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation,

V_{ext} : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$ L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}), i = 1, \dots, N \quad (I.16)$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée:

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (I.17)$$

Et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (II.16), appelés équations de Kohn et Sham. La somme des trois termes $V_H + V_{xc} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de r . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (I.18)$$

I.1.5 La fonctionnelle d'échange-corrélation

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories :

L'effet d'échange, encore appelé corrélation de fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de *Hartree-Fock* [12] le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde Ψ .

La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $1/r_{ij}$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*.

La correction de "self interaction", le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes, et doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

L'approche de *Kohn-Sham* [11] impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel,

l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde. Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

1.1.5.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

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

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

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (1.19)$$

Où :

$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons homogène avec une densité constante ρ , où le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} est obtenu par l'équation (1.20).

L'énergie d'échange-corrélation du gaz d'électrons homogène est connue avec grande précision.

$$V_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_{xc}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}}{\delta \rho} \quad (1.20)$$

L'approximation de la densité locale suppose que la fonctionnelle $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est purement local. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (1.21)$$

Ou

$\varepsilon_x[\rho(r)]$: est l'énergie d'échange.

$\varepsilon_c[\rho(r)]$: est l'énergie de corrélation

La fonctionnelle ϵ_{xc} peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de *Wigner* [12], *Ceperly et Alder* [13] *Perdew et Zunger*[14], *Kohn et Sham* [11], *Hedin et Lundqvist* [15]et *Perdew et Wang* [16]. Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation).

I.1.5.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, elle été moins exacte avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée de tenir en compte les variations locales de la densité.

Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (I.22)$$

Où : $\epsilon_{ES}[\rho, r, |\nabla\rho, r|]$, étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient, et si on tient compte du spin, l'équation (II.22) s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d^3 \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}] \quad (I.23)$$

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de *Perdew et al.* (1992) [11], et *Perdew et al.* (1996) [16]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de *Perdew et Wang* [17]et *Perdew* [18].

I.1.6 Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de *Kohn et Sham* (II.15) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de *Kohn-Sham* (KS) écrites sous la forme :

$$\psi(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi(\vec{r}) \quad (I.24)$$

Où les $\phi(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de *KS* pour les points de symétrie dans la première zone de *Brillouin* permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations autocohérent illustré par l'organigramme de la *Figure 1.1*. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon S)C_i = 0 \tag{1.25}$$

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

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.18).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \tag{1.26}$$

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

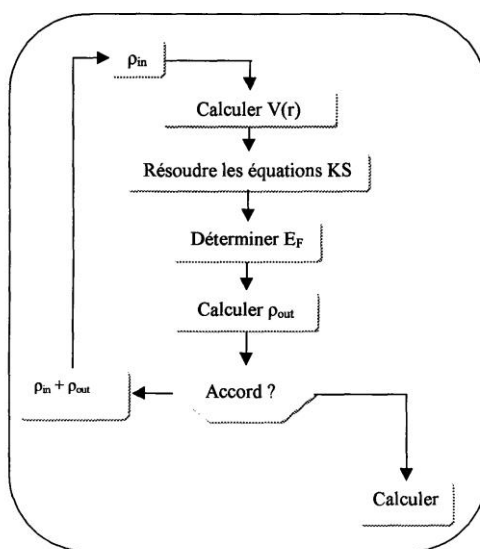


Fig.1: Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Références

- [1] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc (London) 123, 714, (1929)
- [2] E. Schrödinger, Ann.phys,79, 489, (1926); E.Schrodinger, Ann.Phys.,79, 361,(1926)
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927)
- [4] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928)
- [5] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930)
- [6] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981)
- [7] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, Proc. Cambridge Phil. Soc., 23, 542, (1927)
- [8] E. Fermi, Un metodo satatistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome, Rend.Accad. Naz. Lincei, 6, (1927) 602
- [9] R. G. Parr and W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford Science Publication), (1989)
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964)
- [11] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)
- [12] E. Wigner , *Phys. Rev.* 46, 1001 (1934)
- [13] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980)
- [14] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981)
- [15] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971)
- [16] J. P. Perdew and Y.Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992)
- [17] J. P. PERDEW, S. BURKE AND M. ERNZERHOF, PHYS. REV. LETT. 77, 3865 (1996)
- [18] J. P. PERDEW AND Y. WANG, PHYS. REV. B 33, 8800 (1986)

**LA METHODE DES ONDES PLANES
AUGMENTEES LINEARISEES (FP-LAPW)**

II.1.1 Introduction

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

II.1.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater [2] proposa comme base, les fonctions d'ondes planes augmentées (APW: Augmented Plane Wave) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT.

La méthode APW est basée sur l'approximation Muffin-Tin (MT) pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux types de régions: des sphères appelées «Muffin-Tin» (I) qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α et régions interstitielles (II) (l'espace vide) (figure (II-1)). En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT et ondes planes dans la région interstitielle.

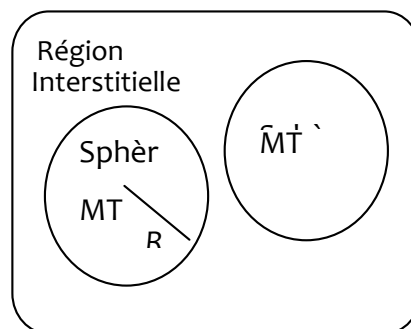


Figure II-1 : Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{in} A_{in} U_I(\mathbf{r}) Y_{in}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \in I \\ \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{E})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in II \end{cases} \quad (II.1)$$

où A_{lm} et C_G sont les coefficients de développement, Ω est le volume de la maille unitaire.

$U_l(r)$ est la solution radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E\right)rU_l(r) = 0 \quad (II.2)$$

où E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ la composante sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales définies par l'équation (II-2) sont automatiquement orthogonales à n'importe quel état du même Hamiltonien qui disparaît aux limites de la sphère comme le montre l'équation suivante :

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

où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II-3) et en l'intégrant par partie.

Dans cette méthode, Slater a utilisé l'approximation muffin-tin pour la description du potentiel cristallin. Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au potentiel muffin-tin en montrant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les

A_{lm} ont été définis en termes des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi^i}{\Omega^{1/2}U_l(R)} \sum_G C_G J_l(|K+g|R) Y_{lm}^i(K+G) \quad (II.4)$$

R est le rayon de la sphère, et l'origine est prise au centre de la sphère.

Donc les A_{lm} sont déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_l , sachant que ces derniers sont variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice G et qui consistent en des ondes

planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que les coefficients A_{lm} contiennent le terme $U_l(r)/R$ au dénominateur. Il est possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction $U_l(r)$ s'annule, à ce moment les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est le problème de l'asymptote.

Le manque de la liberté variationnelle due à la fixation de E_l conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation.

Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [3] et Andersen [1].

II.1.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

II.1.3.1 Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: Linearized Augmented Plane Wave), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT) sont une combinaison linéaire des fonctions radiales et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW (II-1), mais l'énergie E_l est fixe et les fonctions doivent satisfaire la condition suivante:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l'(r) Y_{lm}(r) & r \in I \\ \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{(G+E)r} & r \in II \end{cases} \quad (II.5)$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dU}{dr} \right] + \left[\varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\varepsilon, r) = 0 \quad (II.6)$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_i \right\} r U_l(r) = r U_l'(r) \quad (II.7)$$

Les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction U_l' , ils sont de la même nature que A_{lm} .

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

$$U(r) = U_l(\varepsilon_i, r) + (\varepsilon - E_l)U_l'(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (II.8)$$

où : $O((\varepsilon - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

Avec cette procédure la précision est moins bonne que celle de la méthode APW. Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie, sont de l'ordre $(\varepsilon - E_l)^2$, $(\varepsilon - E_l)^4$ respectivement.

Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée U_l' sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

II.1.3.2 Les énergies de linéarisation (E_l)

Pour de meilleurs résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie E_l soit au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde ainsi dans les bandes d'énergie sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$ respectivement. On constate rapidement que si le paramètre E_l est égal à la valeur ε nous nous trouvons dans la méthode des ondes planes augmentées (APW).

Le calcul de l'énergie totale d'un système pour plusieurs valeurs du paramètre d'énergie E_l , et le classement de ces valeurs en ordre décroissant permettent d'optimiser le choix de notre paramètre E_l , en choisissant la valeur de l'énergie la plus basse.

La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées $[U(r, \gamma)_{lm}(r)]$ et $[U_l(r, \gamma)_{lm}(r)]$ aux états du cœur n'est pas satisfaite lorsque ces états n'ont pas le même moment angulaire l , donc la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) est très liée au choix de E_l .

Le chevauchement entre les états du cœur et les bases LAPW engendre la naissance des faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes. Si le paramètre d'énergie est égal à l'énergie de l'état du cœur, ce problème sera résolu.

II.1.4 Détermination des fonctions de base

La méthode FP-LAPW utilise comme base des fonctions radiales à l'intérieur des sphères MT et leurs dérivées avec un paramètre d'énergie E_l et des ondes planes dans la région interstitielle. La construction des fonctions de base de cette méthode se fait en deux étapes essentielles :

- 1- La détermination des fonctions radiales $U_{lm}(r)$ et $U_{\tilde{m}}(r)$.
- 2- La détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} .

Il y a deux types de fonctions radiales, les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

II.1.4.1 Les fonctions radiales non relativistes

Les fonctions radiales non relativistes sont les solutions de l'équation radiale de Schrödinger avec un potentiel sphérique à l'énergie linéaire E_l . On a :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (II.9)$$

où $V(r)$ est la partie radiale du potentiel dans la sphère muffin-tin pour $l = 0$. En appliquant la condition aux limites $rU_l(0) = 0$, la dérivée de l'équation (II-9) par rapport à l'énergie E_l est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (II.10)$$

Il est nécessaire que les solutions radiales soient normalisées à l'intérieur des sphères muffin-tin :

$$\int_0^{R_\alpha} [rU_l(r)]^2 dr = 1 \quad (II.11)$$

U_i est une solution de l'équation inhomogène (II-10) de la forme :

$$h_i \dot{U}_i - E U_i = U_i \quad (II-12)$$

L'orthogonalisation de $U_i(r)$ et de $U_{\mathbb{Q}l}(r)$ nous donne :

$$\int_0^{R_{cx}} r^2 U_i(r) \dot{U}_i(r) dr = 0 \quad (II-13)$$

La fonction $U_{\mathbb{Q}l}(r)$ est normalisée :

$$N_i = \int_0^{R_i} [r \dot{U}_i(r)]^2 dr = 1 \quad (II-14)$$

Cette condition de normalisation peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_a^2 [U_i'(R_a) r \dot{U}_i(R_a) - U_i(R_a) r U_i'(R_a)] = 1 \quad (II-15)$$

Avec

$$U_i'(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_i(E, r)}{\partial r} \right)$$

$$\dot{U}_i(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_i(E, r)}{\partial E} \right)$$

Cette équation sert à déterminer les fonctions $U_i(r)$ et $U_{\mathbb{Q}l}(r)$ numériquement et la fonction U_i peut être développée sous la forme :

$$U_i(E + \delta) = U_i(E) + \delta U_{\mathbb{m}}(E) + \dots \quad (II-16)$$

avec ce choix, la norme de $U_{\mathbb{m}}$, qui est , permet une indication sur l'intervalle où la linéarisation de l'énergie sera une bonne et raisonnable approximation. Les erreurs de linéarisation sont $\|\dot{U}_i\|$. acceptables pour la plupart des grandeurs lorsque la condition est vérifiée, où E_l est le paramètre d'énergie et ϵ l'énergie des bandes.

Dans le cas contraire, on adopte d'autres options à savoir :

- Diviser l'intervalle d'énergie en fenêtres, et on les traite séparément.
- Utiliser un développement des orbitales locales (la méthode quadratique).
- Réduire la taille de la sphère, c'est à dire, réduire la norme $U_{\mathbb{Q}l}(r)$.

II.1.4.2 Les fonctions radiales relativistes

Dans la méthode FP-LAPW les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère muffin-tin et sont négligés dans la région interstitielle [4], puisque les corrections

relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière, et dans la région interstitielle la vitesse de l'électron est limitée par le cut-off dans l'espace k . Donc les modifications sont introduites seulement dans les sphères muffin-tin, et par conséquent les fonctions radiales sont les composantes de l'Hamiltonien correspondant.

La modification relativiste consiste à remplacer les équations (II-10) et (II-11) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie.

La solution de l'équation de Dirac est écrite comme suit:

$$\phi_{k\mu} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{k\mu} \\ -if_k \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (II.17)$$

où k est le nombre quantique relativiste, $\chi_{k\mu}$ représente les deux composantes spin-orbite.

Les fonctions g_k et f_k doivent satisfaire les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_k}{dr} = f'_k = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left(\frac{k-1}{r}\right)f_k \quad (II.18)$$

$$\frac{dg_k}{dr} = g'_k = -\left(\frac{k-1}{r}\right)g_k + 2Mc f_k \quad (II.19)$$

Où c 'est la vitesse de la lumière et :

$$M = m + \frac{1}{2c^2}(V - E) \quad (II.20)$$

Koelling et Harmon [5] ont utilisé une nouvelle fonction :

$$\phi_k = \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (II.21)$$

A l'énergie E , en négligeant le terme spin-orbite, la solution est réécrite avec les nombres quantiques habituels l et m comme:

$$\phi_{lms} = \begin{bmatrix} g_l Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L\right) Y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (II.22)$$

Où χ_s est la composante spin-orbite non relativiste. En posant $P_l = r g_l$ et $Q_l = r c \phi_l$, les équations scalaires relativistes deviennent:

$$P'_i = 2MQ_i + \frac{1}{r} P_i \quad (II.23)$$

et Celle-ci peut être résolue numériquement de la même façon que l'équation de Schrödinger non-relativiste, avec la condition aux limites:

$$Q_i' = -\frac{1}{r}Q_i + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_i) \right] P_i \quad (II.24)$$

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{p} = c \frac{\left[l(l+1) + 1 - (2Z/e)^2 \right]^{1/2} - 1}{(2Z/e)} \quad (II.25)$$

Le terme de l'interaction spin-orbite $-\left(\frac{V'}{4M^2c^2} \right) (k+1)P$ doit être ajouté à l'équation

(II.24). La dérivée par rapport à l'énergie donne des équations semblables à celles du cas non relativiste :

$$p_i' = 2(M\dot{Q}_i + M\dot{Q}_i) + \frac{1}{r}\dot{P}_i \quad (II.26)$$

$$Q_i' = -\frac{1}{r}\dot{Q}_i + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_i) \right] \dot{P}_i - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_i \quad (II.27)$$

Les composantes g_i et f_i peuvent être déterminées en utilisant les définitions de P_i , Q_i , et ϕ_i . Ces deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou dans l'évaluation des éléments de matrice. Donc la quantité qui remplace U^2 dans l'équation (II-11), est $g^2 + f^2$.

II.1.4.3 Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

Les fonctions de base de la méthode LAPW sont construites de façon qu'elles soient continuées aux limites des sphères muffin-tin ainsi que leurs dérivées premières. Ceci permet de déterminer les coefficients A_{lm} et B_{lm} pour chaque onde plane et atome. Pour atteindre ce but, on utilise :

- La valeur et la dérivée radiale de la décomposition du moment angulaire des ondes planes.
- La valeur et la dérivée radiale des fonctions U_l et $U_{\bar{l}}$ à la limite de la sphère ($r=R$).
- Les fonctions de base s'écrivent sous la forme :
- Dans la région interstitielle :

$$\phi(k_n) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(ik_n r) \quad (II.28)$$

où Ω est le volume de la cellule élémentaire, k est le vecteur d'onde et K_n est un vecteur du réseau réciproque. avec : $k_n = k + K_n$. - Dans la région sphérique :

$$\phi(k_n) = \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l) \right] Y_{lm}(r) \quad (II.29)$$

La condition aux limites à la surface de la sphère muffin-tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$\phi(k_n, R_\alpha) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} i^l j_l(K_n, R_\alpha) \quad (II.30)$$

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_n^2 i^l Y_{lm}^*(K_n) . a_l(K_n) \quad (II.31)$$

Où

$$a_l(K_n) = \frac{\dot{U}_l(d/dr) j_l(K_n R_\alpha) - (d\dot{U}_l/dr)}{R_\alpha^2 \left[(d\dot{U}_l/dr) \dot{U}_l - U_l(d\dot{U}_l/dr) \right]} \quad (II.32)$$

Et

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_n^2 i^l Y_{lm}^*(K_n) . b_l(K_n) \quad (II.33)$$

Où

$$b_l(K_n) = \frac{(dU_l/dr) j_l(K_n R_\alpha) - U_l(d/dr) j_l(K_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[(dU_l/dr) \dot{U}_l - U_l(d\dot{U}_l/dr) \right]} \quad (II.34)$$

Et compte tenu de l'équation (II-15), les équations (II-31, II-32, II-33 et II-34) deviennent :

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_n^2 i^l Y_{lm}^*(K_n) . a_l(K_n) \quad (II.35)$$

$$a_l(K_n) = \left[\dot{U}_l f_l'(n) - \dot{U}_l' f_l'(n) \right] \quad (II.36)$$

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_n^2 i^l Y_{lm}^*(K_n) . b_l(K_n) \quad (II.37)$$

$$b_l(K_n) = \left[\dot{U}_l f_l'(n) - \dot{U}_l' f_l'(n) \right] \quad (II.38)$$

où $j_l(K_n R_\alpha)$ est remplacé par $j_l(n)$.

Contrairement au formalisme de la méthode APW standard, où l'énergie E_l est constante, la méthode LAPW a permis de choisir des valeurs différentes du paramètre E_l

suivant la valeur du moment angulaire, elle a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaît dans la méthode APW.

II.1.5 Représentation de la densité de charge et du potentiel

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques de réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles [6]. Dans la méthode LAPW, le potentiel est à tous électrons (Full Potential).

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

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r \in I \\ \sum_k V_k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} & r \in II \end{cases} \quad (II.39)$$

Afin de simplifier la construction de la densité de charge et réduire la matrice de l'Hamiltonien ainsi le temps de calcul, l'utilisation des symétries du réseau est nécessaire.

Les symétries utilisées sont :

- La densité à l'intérieur de la sphère possède la symétrie du site.
- La densité à l'extérieur, c.à.d, la région interstitielle possède la symétrie du groupe d'espace.
- La densité est une quantité réelle.
- La densité est identique à l'intérieur des atomes équivalents (atomes reliés par l'opération de symétrie).

L'utilisation des symétries adaptées est nécessaire. Donc, on utilise des étoiles dans la région interstitielle et les harmoniques du réseau à l'intérieur des sphères.

II.1.5.1 La construction des étoiles (Stars)

L'ensemble des vecteurs non équivalents forme ce qu'on appelle l'étoile (Star). La définition des étoiles ϕ_s [7], est donnée par :

$$\phi_s = \frac{1}{N_{op}} \sum_R e^{iRg(r-t_r)} = \frac{1}{m_s} \sum_m \varphi_m e^{iRGr} \quad (II.40)$$

où R : sont les composants de rotation des opérations du groupe spatial.

N_{op} : est le nombre des opérateurs du groupe d'espace.

m_s : est le nombre des ondes planes dans l'étoile.

φ_m : est le facteur de phase qui assure la symétrie totale du réseau pour chaque étoile.

Il est important de noter que :

- Les réseaux de haute symétrie possèdent plus d'étoiles que d'ondes planes.
- Toutes les composantes des étoiles ont le même G , par contre toutes les ondes planes ayant le même G ne font pas partie forcément de la même étoile.

La condition d'orthogonalité des étoiles est présentée sous la forme suivante :

$$\frac{1}{\Omega} \int \phi_s^* \phi_s d^3r = \frac{1}{m_s} \delta_{ss} \quad (II.41)$$

Où Ω : est le volume de la maille unitaire.

La boîte qui contient toutes les ondes planes jusqu'à la limite G_{\max} , est construite dans le réseau réciproque.

$$\left\{ \begin{matrix} R \\ t \end{matrix} \right\} r = Rr + t \quad (II.42)$$

L'utilisation des opérateurs du groupe d'espace, permet la construction des facteurs de phase et de l'équation (II-40) on obtient :

$$\phi_m = \frac{m_s}{N_{op}} \sum_{R \in m} e^{iRGt} \quad (II.43)$$

où la somme est sur les opérations du groupe d'espace qui transforme G en RG .

La construction des étoiles est représentée sur la figure II-2.

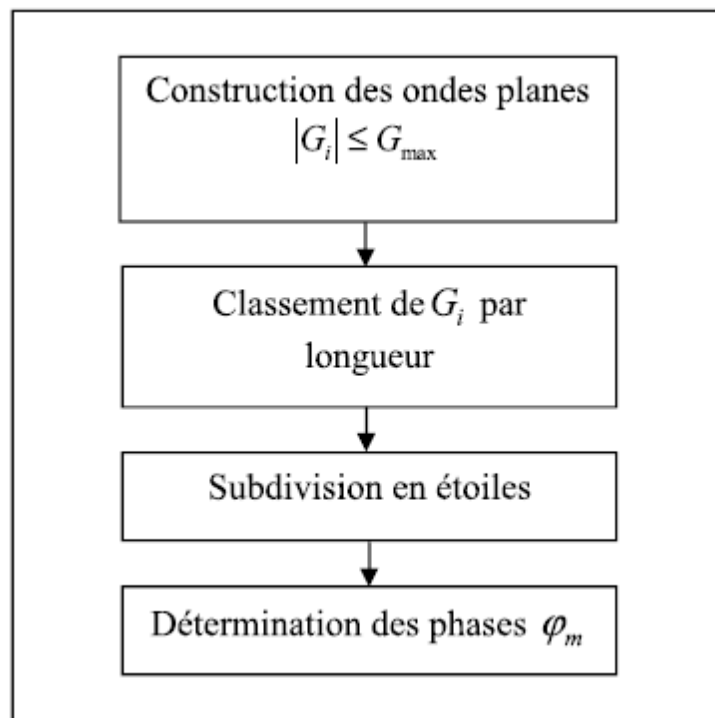


Fig II-2 La construction des étoiles

II.1.5.2 La construction des harmoniques du réseau

Les harmoniques du réseau $K_{v,\alpha}$ sont de symétrie sphérique, elles sont utilisées à l'intérieur des sphères. Cependant, les harmoniques du réseau sont référencées au centre de la sphère traitée du fait qu'elles sont construites en utilisant la symétrie des sites. Elles sont données par :

$$K_{v,\alpha}(r - R_\alpha) = \sum C_{v,m}^\alpha Y_{lm}(r - R_\alpha) \quad (\text{II-44})$$

R : est la position du centre de l'atome.

Il faut que les harmoniques du réseau soient réelles et invariantes sous les opérations de rotation correspondantes au site considéré, afin de déterminer les coefficients $C_{v,m}^\alpha$, en plus il faut qu'elles soient orthogonales.

Les K_v sont construites à partir de la matrice de rotation suivante :

$$D(R) = (-1)^p D(\alpha, \beta, \gamma) \quad (\text{II-45})$$

α , β et γ sont les angles d'Euler. p : est le déterminant de R qui peut prendre une des deux valeurs ± 1 .

L'harmonique du réseau ($l=0$) est toujours présente, et elle a un seul coefficient. Si la densité de charge et le potentiel sont presque sphériques à l'intérieur de la sphère, et les composantes ($l \neq 0$) sont négligées, à ce moment, la composante sphérique peut être calculée séparément.

Les éléments de la matrice $D(\alpha, \beta, \gamma)$ sont donnés par :

$$D_{mm'}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha} d_{mm'}(\beta) e^{-im'\gamma} \quad (\text{II-46})$$

avec :

$$d_{mm'}(\beta) = \sum_t (-1)^t \frac{[(l+m)!(1-m)!(1+m')!(1-m')!]^{\frac{1}{2}}}{(1+m-t)!(1-m'-t)!t!(1+m'-m)!} \times \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2l+m-m'-2t} \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{2t+m'-m} \quad (\text{II-47})$$

Les harmoniques du réseau sont obtenues par l'application de toutes les opérations de rotation aux harmoniques sphériques réelles et par la sommation sur les opérations R de la symétrie du site.

$$C_m^M = \begin{cases} \sum_R [D_{mM}(R) + (-1)^M D_{m-M}(R)] & M \geq 0 \\ \sum_R i [D_{m-M}(R) - (-1)^M D_{mM}(R)] & M < 0 \end{cases} \quad (\text{II-48})$$

Les C_m^M sont les coefficients de Gramm-Schmidt orthogonalisés, et ceux qui ont une norme nulle sont écartés, et les coefficients restants sont exactement les C_v recherchés, où v est juste un indice de classement séquentiel.

Les densités de charge sphériques sont développées en harmoniques de réseau dans une maille radiale r_i qui est la même que celle des fonctions d'ondes. Une présentation précise nécessite un nombre suffisant d'harmoniques sphériques et une maille radiale suffisamment dense. Pratiquement on utilise la maille logarithmique.

$$r_{i+1} = r_i e^{\delta_x} \tag{II-49}$$

avec le dernier point de maille $r_{im} = R$.

L'utilisation de cette maille logarithmique est particulièrement pratique pour l'intégration et les solutions numériques des équations différentielles.

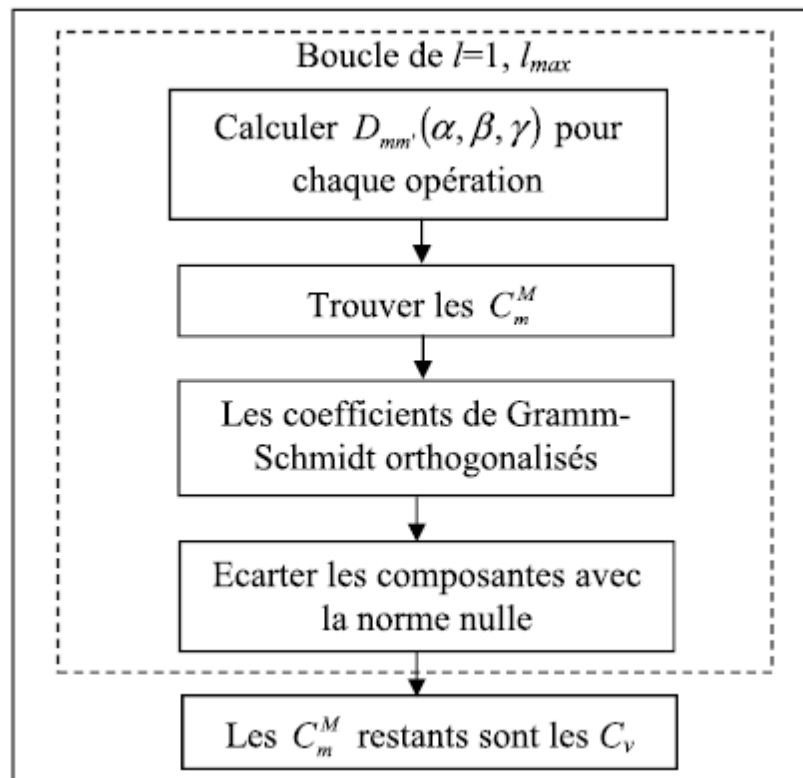


Fig II-3 : La construction des harmoniques du réseau.

II.1.6 Détermination des potentiels

Kohn et Sham ont utilisé un potentiel composé d'un terme d'échange et de corrélation, et un autre coulombien $V_c(r)$.

II.1.6.1 Le potentiel coulombien

Le potentiel coulombien $V_c(r)$ est la somme du potentiel de Hartree et du potentiel nucléaire. Ce potentiel est déterminé par l'équation de poisson à partir de la densité de charge comme suit :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II-50})$$

La résolution de cette équation se fait avec la méthode dite de la Pseudo-charge proposée par Hamann [8] et Weinert [9] (la procédure est illustrée sur la figure II-4), basée sur deux observations :

-La densité de charge est continue, elle varie lentement dans la région interstitielle par contre sa variation est rapide dans la région sphérique.

-Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi-pôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

L'intégration de l'équation de Poisson se fait dans l'espace réciproque et la densité de charge dans la région interstitielle est développée en série de Fourier.

$$\rho(r) = \sum \rho(G) e^{iGr} \quad (\text{II-51})$$

Les ondes planes e^{iGr} sont exprimées en termes de fonctions de Bessel j_l .

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(G) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(GR)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II-52})$$

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iGr} \sum_{lm} i^l j_l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(r - r_\alpha) \quad (\text{II-53})$$

$$V_e(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{II-54})$$

où r est la coordonnée radiale, r la position de la sphère de rayon R .

Le potentiel interstitiel V_{pw} est donné par :

$$V_{pw} = \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(r) = \sum_{lm} V_v^{pw}(r) Y_v(r) \quad (\text{II-55})$$

$$K_v(r) = \sum_m C_{cm} Y_{lm}(r) \quad (\text{II-56})$$

Soit :

$K_v(r)$ sont les harmoniques sphériques symétriques (les harmoniques du réseau).

Donc :

$$V_v^{pw}(r) = \sum_{lm} C_{vm} V_{lm}^{pw}(r) \quad (\text{II-57})$$

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

$$V_v(r) = V_{lm}^{pw}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r'}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (II.58)$$

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

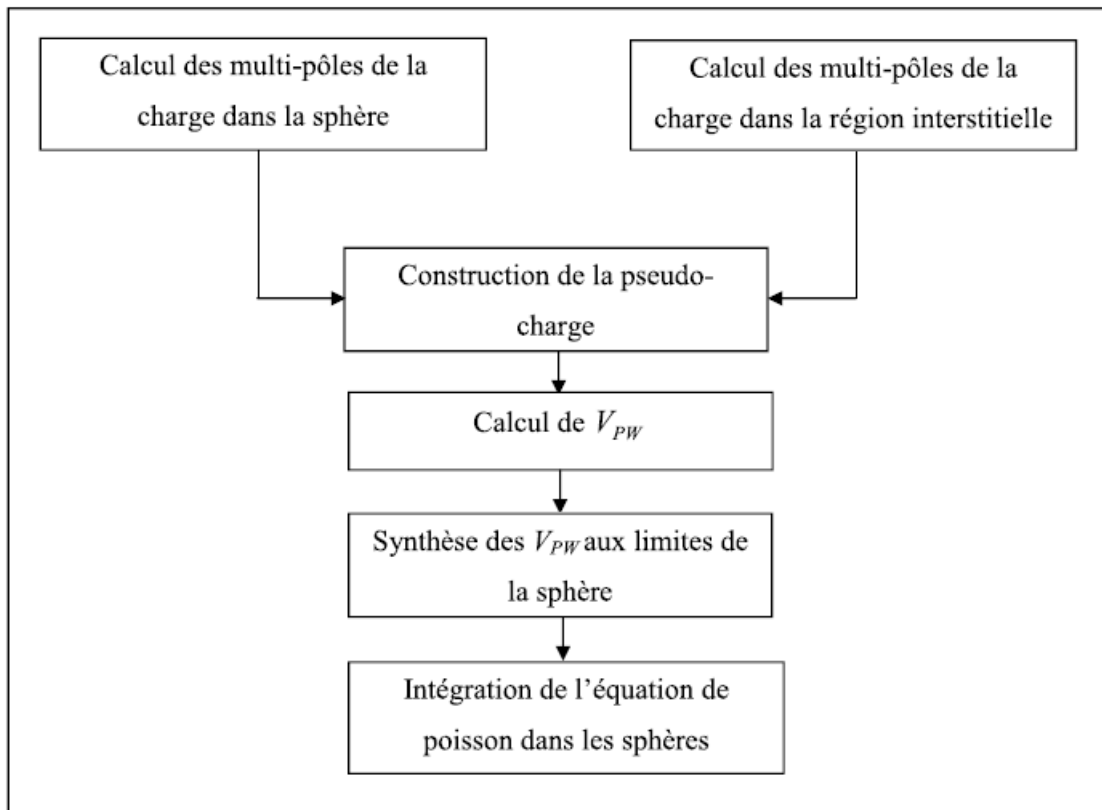


Fig II-4 : La résolution de l'équation de poisson par la méthode de la pseudo-charge.

II.1.6.2 Le potentiel d'échange et de corrélation

Le potentiel d'échange et de corrélation traité par l'approximation de la densité locale (LDA) ou l'approximation du gradient généralisé (GGA) est non linéaire, de ce fait, il doit être calculé dans l'espace réel ou il est linéaire et diagonal. Le problème donc consiste à transformer la densité de charge dans l'espace réel, ce qui permet le calcul de V_{eff} qui contient le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} , puis on le transforme à nouveau dans la représentation LAPW (la procédure est illustrée sur la figure (II-5)).

La procédure qui doit être appliquée dans la région interstitielle consiste à utiliser la transformée de Fourier [10,11] pour obtenir directement la charge interstitielle dans l'espace réel.

Les coefficients des ondes planes sont construits à partir de la représentation en étoile de la charge interstitielle. Ensuite une transformation de Fourier rapide *FFT* est utilisée pour transformer ces valeurs dans la grille de l'espace réel. Le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} est calculé à chaque point de la maille. La transformée de Fourier rapide est utilisée par la suite pour transformer V_{xc} en une représentation d'ondes planes, pour laquelle les coefficients des étoiles sont obtenus.

Une procédure similaire est utilisée à l'intérieur de la sphère, sauf que les transformations sont différentes à cause des différentes représentations de ρ . Puisque la variation radiale est déjà sur la maille de l'espace réel et les transformations ne sont pas nécessaires pour ces coordonnées, alors le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} peut être calculé séparément pour chaque valeur de la grille radiale. Ainsi, les transformations sont intervenues entre la représentation en harmoniques du réseau et la maille de l'espace réel.

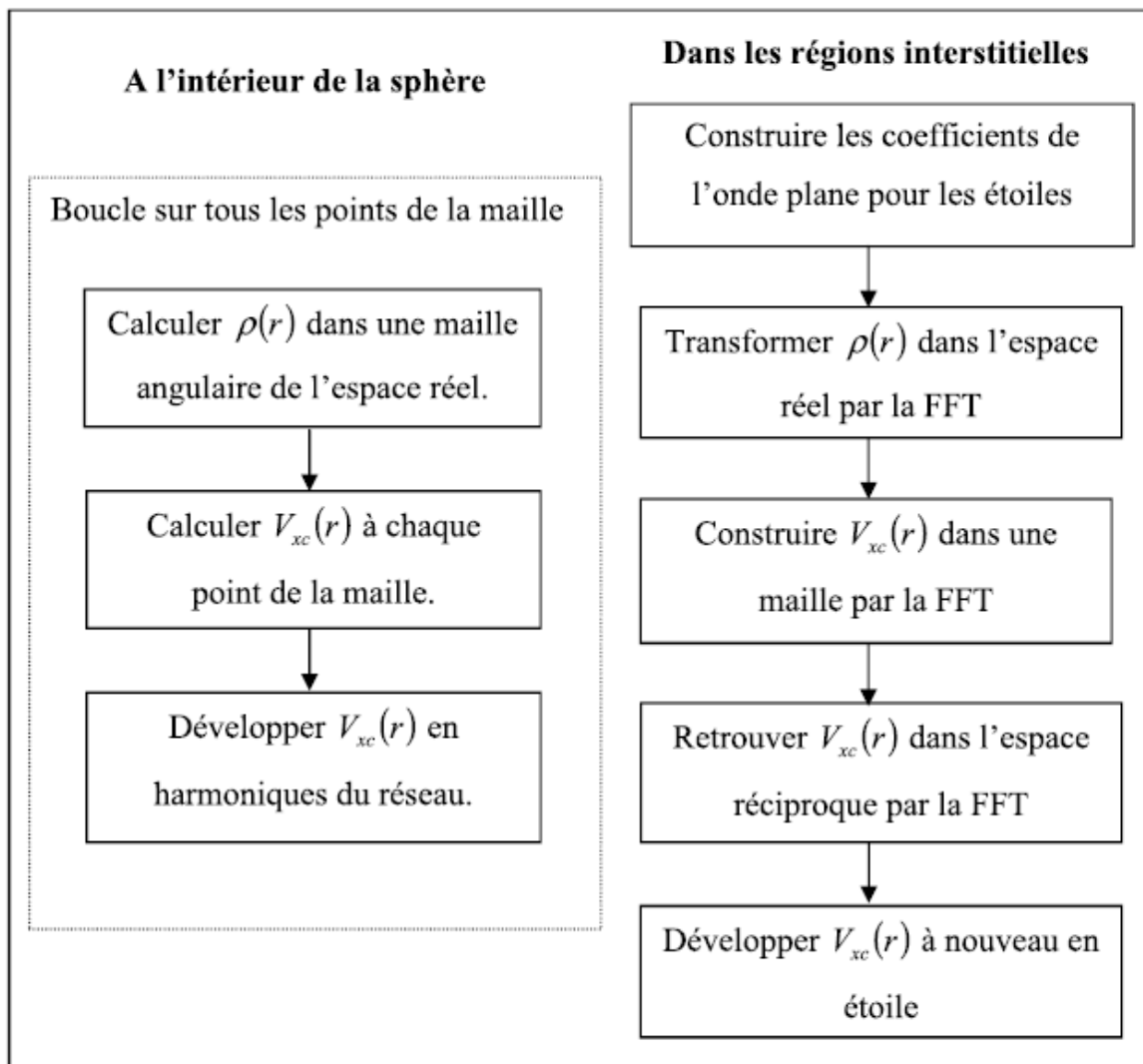


Fig II-5 : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

II.1.7 Les équations variationnelles (synthèse de l'hamiltonien et des matrices de chevauchement)

Dans la méthode LAPW la résolution des équations de Khon-Sham se fait par la méthode variationnelle [12] en utilisant la solution générale :

$$\psi = \sum_G C_G \phi_G(K_G) \quad (II.59)$$

$$H_{GG} = ES_{GG} \quad (II.60)$$

$$H_{GG} = ES_{GG} \quad (II.61)$$

$$S_{GG} = \langle \phi_G / \phi_{G'} \rangle \quad (II.62)$$

$$H_{GG} = \langle \phi_G^* / H / \phi_{G'} \rangle \quad (II.63)$$

Les éléments de matrices $S_{GG'}$ et $H_{GG'}$ de l'équation séculaire sont donné par :

Ils sont décomposés en composés interstitiels et sphériques, le dernier est en plus décomposé en termes sphériques, énergie cinétique plus la partie $l = 0$ du potentiel, et non sphériques dans le cas de l'Hamiltonien.

$$s_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G)r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G,G') \quad (II.64)$$

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G+k)r} [T + V_{pw}] e^{i(G'+k)r} + \sum_{\alpha} H_{\alpha}(G,G') + V_{\alpha}^{NS}(G,G') \quad (II.65)$$

T est l'énergie cinétique.

Les $S_{\alpha}(G,G')$ sont les contributions au chevauchement de la sphère α .

$H_{\alpha}(G,G')$ sont les contributions à l'Hamiltonien.

$V_{\alpha}^{NS}(G,G')$ sont les contributions pour le potentiel $l \neq 0$.

et $\Theta(r)$ est une fonction de pas définie comme étant nulle à l'intérieur de n'importe quelle sphère et égale à l'unité dans l'interstitiel.

II.1.8 Amélioration de la méthode FP-LAPW

II.1.8.1 La méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)

Les états de valence sont situés à l'extérieur de la sphère muffin-tin et participent à la liaison chimique. Par contre, les états de cœur sont complètement enfermés à l'intérieur de la sphère muffin-tin. Ils sont caractérisés par le fait qu'ils ne participent pas directement dans la

liaison chimique. Mais à cause des hybridations électroniques, certains états appelés « semicœur » sont des états intermédiaires entre l'état de valence et l'état de cœur participant à la liaison mais avec une faible contribution.

La méthode FP-LAPW donne généralement des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [1] et dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Afin d'améliorer la linéarisation et rendre possible le traitement des états de valence et de semi-cœur dans une seule fenêtre d'énergie, des orbitales dites locales (LO) sont ajoutées dans la base LAPW [13], et se composent 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 deux fonctions. Une orbitale locale (LO) est définie par :

$$\phi_{lm}^{LO} = \begin{cases} \left(A_{lm}^{LO} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}^{LO} U_l(r, E_{2,l}) \right) Y_{lm}(r) & r \in I \\ 0 & r \notin I \end{cases} \quad (II.66)$$

où :

C_{lm}^{LO} : sont des coefficients possédant la même nature des coefficients A_{lm}^{LO} et B_{lm}^{LO} .

Une orbitale locale est définie pour un atome donné pour chaque l et m . Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère muffin-tin à laquelle se rapporte. Ces orbitales locales sont alors ajoutées à la base LAPW. Donc l'addition des orbitales locales augmente la taille de la base LAPW.

II.1.8.2 La méthode APW+LO

Le problème de la méthode APW est la dépendance en énergie des fonctions de base. Cette dépendance est écartée dans la méthode LAPW+LO, mais au prix de l'utilisation d'une base légèrement plus grande, ceci impose des limitations aux méthodes APW et LAPW+LO.

Récemment, une méthode proposée par Sjöstedt et al. [14], appelée la méthode APW+lo, et correspond à une base indépendante de l'énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Cette méthode combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. La base APW+lo contient des deux types de fonctions d'ondes. Le premier étant les ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergie E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E_l) Y_{lm}(r) & r \in I \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\Omega} C_G e^{i(G+k)r} & r \in II \end{cases} \quad (II.67)$$

L'utilisation d'une base d'énergies fixées ne permet pas une bonne description des fonctions propres, on y ajoute alors un deuxième type de fonctions, appelé : orbitales locales « lo », qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Le deuxième type de fonctions (lo) sont différentes de celles de la méthode LAPW+LO, définie par :

$$\phi_{lm}^{IO} = \begin{cases} (A_{lm}^{IO}U_l(r, E_{l,l}) + B_{lm}^{IO}\dot{U}_l(r, E_{l,l}))Y_{lm}(r) & r \in I \\ 0 & r \notin I \end{cases} \quad (II.68)$$

Les coefficients A_{lm}^{IO} et B_{lm}^{IO} sont déterminés par normalisations, et en considérant que l'orbitale locale ait une valeur zéro à la limite de la sphère muffin-tin (mais sa dérivée est non nulle).

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que ceux de la méthode LAPW+LO, tout en permettant de réduire le produit $R_{\min} \times K_{\max}$.

II.1.9 La structure du programme de WIEN 2K :

Dans ce travail, on a utilisé la méthode LAPW avec le code Wien [15] qui est une implémentation de cette méthode. Ce code est réalisé par une équipe de l'université d'Autriche sous la direction de professeur P.Blaha, et leurs collaborateurs K. Schawrz, et P. Sorantin.

Dans ce qui suit on donne un bref aperçu sur ce Programme :

II.1.9.1 Les mots clés :

Cristal, la méthode des ondes planes augmentées (LAPW), structure des bandes, le gradient du champ électrique, la densité de charge électronique (du spin), et l'énergie totale.

II.1.9.2 Nature du problème physique :

Le calcul de la densité du spin, l'énergie totale, l'énergie de Kohn et Sham, et le gradient du champ électrique aux sites nucléaire, pour différents approximations de la densité locale dans une variété de groupe d'espace cristalline, avec ou sans corrections relativistes, avec un potentiel total où dans l'approximation muffin-tin.

II.1.9.3 La méthode de la solution :

Les orbitales de Kohn et Sham sont développées dans une onde plane linéairement augmentée qui est utilisée dans la construction des équations séculaires généralisées à partir d'un potentiel de départ qui est la superposition des potentiels atomiques tronqué au rayon muffin-tin (le rayon des sphères non chevauchées centrées à chaque site nucléaire). La diagonalisation produit les premières valeurs propres et les vecteurs propres en chaque pointsk de la zone de Brillouin. Les densités du spin sont construites par la suite. A partir desquelles des nouveaux potentiels sont obtenus par la combinaison des multipôles, Fourier, et des techniques numériques pour résoudre l'équation de Poisson. Donc, une nouvelle matrice séculaire est générée. Ce cycle est répété plusieurs fois jusqu'à atteindre une certaine condition des convergences. La correction relativiste peut être incluse pour les états des cœurs et approximativement pour les états de valence (correction scalaire relativiste).

II.I.10 Sommaire de la structure du programme :

Dans ce qui suit, on donne un bref sommaire sur la structure de ce programme Wien. Ce code est constitué de plusieurs programmes tels que le LSTART, qui est une modification du code LSDA utilisé dans la génération du potentiel de départ (potentiel atomique superposé).

A partir de ce dernier, un calcul self-consistent est effectué.

1. Calculer ma densité atomique superposée.
2. LAPW0 : Générer le potentiel à partir des densités calculées en 1.
3. LAPW1 : Calculer les valeurs et les vecteurs propres.
4. LAPW2 : Calculer la densité de valence à partir des vecteurs propres.
5. CORE : Calculer les états et la densité du cœur.
6. MIXER : Mixer les densités résultante et la densité d'entrée, et vérifier le de critère de convergence.

Le même cycle se répète chaque fois jusqu'à la satisfaction des critères de convergence. Dans ce programme, la distinction intuitive entre les états du cœur et les états de valence est faite qualitativement : les états du cœur sont ceux qui ont une charge entièrement confinée dans les sphères. Fréquemment, il est aussi utile de distinguer un troisième type d'état nommé les états semi-cœur. Ces états sont liés substantiellement sous l'énergie de Fermi, et leurs charge n'est pas complètement confinée dans la sphère. Ce programme permet le

traitement des calculs de spin polarisé par une simple réplication de quelques étapes pour le spin haut et le spin bas.

II.I.11 Définition des programmes

LSTART : C'est une version modifiée du code LSDA atomique de Desclaux [16]. Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

LAPWO : Ce programme utilise la densité d'électron pour calculer le potentiel

$$V_{coul} = V_{Ne} + V_{ee}, V_{XC} \text{ et } V_{tot} = V_{coul} + V_{XC}.$$

LAPW1 : dans ce programme, la matrice **H** de l'hamiltonien de Kohn et Sham et la matrice de chevauchement **S** sont construits, les valeurs propres sont aussi obtenus (dans les fenêtres d'énergie prédéfinies).

LAPW2 : dans lequel des valeurs et les vecteurs propres (solution de l'équation de Kohn et Sham) trouvées par LAPW1, sont utilisées pour calculer l'énergie de Fermi et le développement de la densité du spin. Ceci est fait pour chaque état occupé et à chaque point-**k** dans la zone de Brillouin.

A partir de ces développements, les charges correspondantes (partielles) sont obtenues par intégration.

CORE : c'est une autre version modifiée du LSDA de Desclaux [16]. Il est utilisé dans la résolution des états du cœur de la partie sphériques du potentiel total.

MIXER : dans ce programme, les densités d'électron (d'entrée et sortie) sont combinées et mixées.

La plus importante étape dans le calcul est l'initialisation. Un bon calcul qui donne un bon résultat nécessite un choix judicieux des paramètres de calcul ($R_{mt} \times k_{max}$, G_{max} et N_{kpt}). Ces paramètres jouent un rôle important dans le calcul notamment dans la précision et le temps de calcul.

$R_{mt} \times k_{max}$: le cut-off des fonctions d'ondes qui limite le nombre des vecteurs du réseau réciproque qui entre dans le développement des fonctions d'ondes de Kohn-Sham sur les fonctions de la base LAPW, donc il limite la taille de la matrice de l'Hamiltonien. Le nombre de la base LAPW est proportionnel à $(k_{max})^3$ et le temps nécessaire pour résoudre l'équation

séculaire est proportionnel à $(k_{max})^9$.

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

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

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

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

E_l : l'énergie de linéarisation.

Une fois l'autocohérence atteinte, il est possible de calculer les différentes propriétés du solide telles que la densité d'états totale (DOS), les densités d'états partielles ou projetées (par type d'atome et d'orbitale), la structure de bandes électroniques, les constantes élastiques et les propriétés optiques.

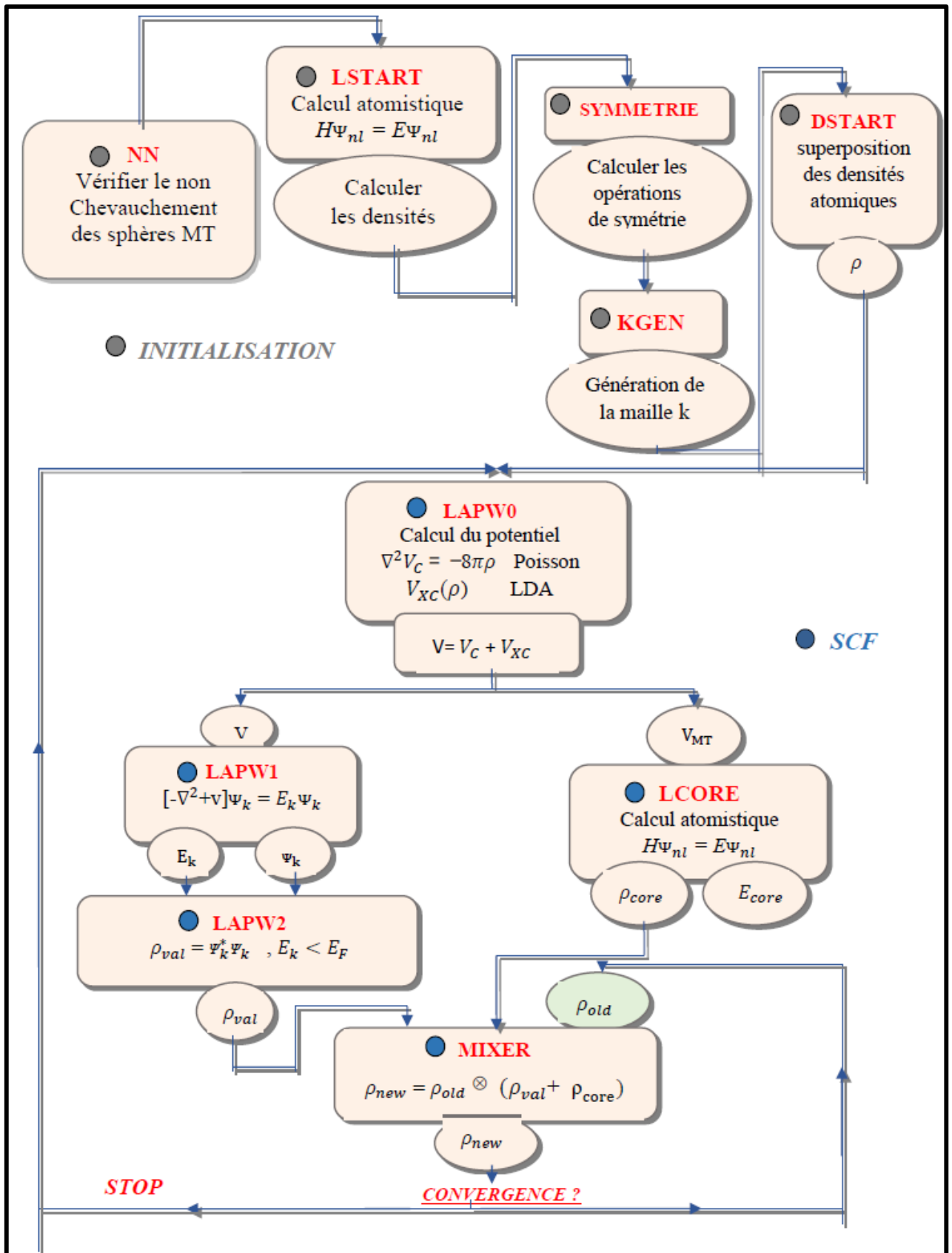


Fig II-6: Programme de structure de Wien2k.

Références

- [1] O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975).
- [2] J.C. Slater, Phys. Rev, 51, 846 (1937).
- [3] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [4] P. Novak, "Calculation of spin-orbit coupling". Institute of Physics, Cukrovarnick 10, 16253 Praha 6, Czech Republic.
- [5] D.D. Koelling and B. Harmon, J. Phys. C 10, 3107 (1977).
- [6] D. Singh, Planes waves, pseudo-potentiels and the LAPW method, (Kluwer Academic Publishers 1994).
- [7] J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [8] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).
- [9] M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
- [10] R.C. Singleton, IEEE Trans, Audio Electroacoust. AU. 17, AU. 17, (1969).
- [11] A.D. McLaren, Math. Comp. 17, 361 (1963).
- [12] J.C. Slater. Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [13] D.J. Singh Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [14] E. Sjöstedt, L. Nordström et D.J. Singh, Solid State Commun.114, 15 (2000).
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001.
- [16] J.P Desclaux, Comput. Phys. 9 (1975) 31.

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1.1 Méthode de calcul :

Les calculs ont été réalisés en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéaires à plein potentiel (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1,2], telle qu'implémentée dans le code Wien2k [3]. Pour les propriétés structurales, le potentiel d'échange-corrélation a été calculé à l'aide de l'approximation du gradient généralisé (GGA), basée sur l'approche de Perdew et al. [4], ainsi que l'approximation de la densité locale de Wang et al. [5]. Concernant les propriétés électroniques, en plus de la correction GGA, le schéma Engel-Vosko GGA (EVGGA) [6] a également été appliqué. Dans la méthode FP-LAPW, la fonction d'onde, la densité de charge et le potentiel sont développés différemment dans les deux régions de la cellule unitaire. À l'intérieur des sphères non chevauchantes de rayon RMT autour de chaque atome, on utilise une expansion en harmoniques sphériques, tandis que dans la région interstitielle de la cellule unitaire, un ensemble de bases d'ondes planes est adopté. Un paramètre RMTKmax de 8 a été utilisé pour déterminer la taille de la matrice, où RMT représente le plus petit rayon des sphères atomiques et Kmax la magnitude du plus grand vecteur K dans l'expansion des ondes planes. La densité de charge a été étendue en série de Fourier jusqu'à $G_{\max} = 14 \text{ (Ryd)}^{1/2}$. La valeur maximale de l dans l'expansion de la fonction d'onde à l'intérieur des sphères a été fixée à $l_{\max} = 10$. Les rayons des sphères muffin-tin ont été choisis à 2,2 et 2,4 u.a. pour Sr et Te, respectivement. Un maillage de 47 points k spéciaux pour les composés binaires et 125 pour l'alliage a été pris dans la zone de Brillouin pour le calcul de l'énergie totale. Les paramètres de coupure de l'onde plane et le nombre de points k ont été ajustés pour garantir la convergence énergétique totale.

L'équation de Murnaghan [7] a été utilisée pour déterminer les propriétés structurales des matériaux étudiés. Les énergies totales en fonction des volumes, représentées par les courbes des Figures IV.1, ont permis de calculer les paramètres structurels des composés SrTe et $\text{Sr}_{0.75}\text{Cr}_{0.125}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$. Les paramètres de réseau ont été déterminés à partir des minimums de ces courbes, selon la relation III.1 suivante :

$$V = V_0 (1 + (B'P)/B) \dots\dots\text{III-1}$$

La formule IV. 2 suivante a été utilisée pour déterminer les modules de compressibilité (B) :

$$B = \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \dots\dots\text{III-2}$$

Les premières dérivées des modules de compressibilité (B') ont été calculées à partir de la relation suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} [V (V_0/V)-V_0] + \frac{B}{B'} (v-v_0) \quad \text{III-3}$$

III.1.2 Propriétés structurales des matériaux $B_{0.875}Mn_{0.125}P$, $B_{0.75}Mn_{0.25}P$, $B_{0.875}Cr_{0.125}P$ et $B_{0.875}Sc_{0.125}P$:

III.1.2.1 Structures cristallines :

Le phosphure de bore, ou mono-phosphure de bore, est un composé inorganique du phosphore et du bore, de formule chimique BP. De structure blende, est un semi-conducteurs III-V avec un gap d'environ 2,1 eV. Le phosphure de bore a été synthétisé en 1891.

Sa structure conventionnelle contient deux atomes B et P situés respectivement aux sites (0, 0, 0) et (0.25, 0.25, 0.25). Nous avons créé une supercellule de 16 atomes (8 atomes pour B et 8 pour P). Nous avons substitué un atome de B par des impuretés de X=Mn, Cr et Sc pour créer la structure de $B_{0.875}X_{0.125}P$.

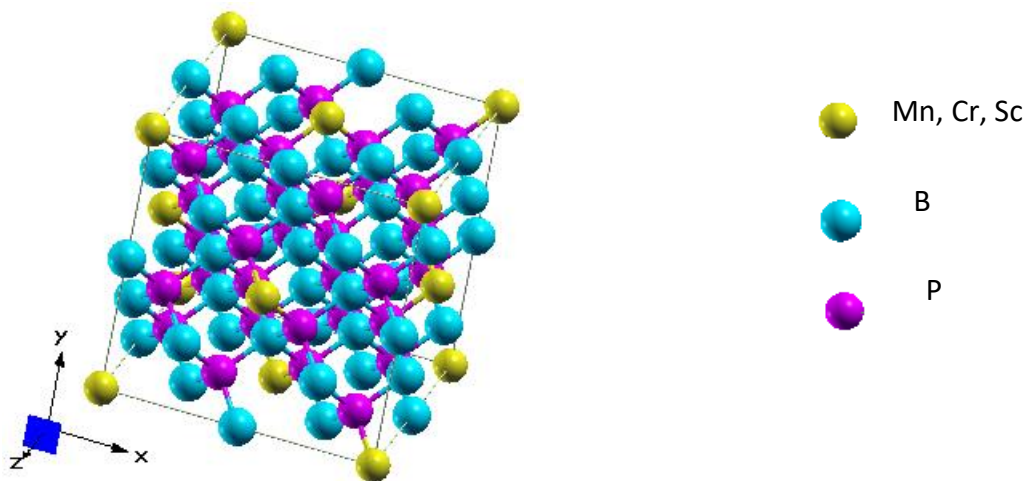


Fig III-1. Structure cristalline de $B_{0.875}X_{0.125}P$, avec X=Mn, Cr et Sc

III.1.2.2 Paramètres structuraux :

Après avoir optimisé toutes les structures $B_{0,875}Mn_{0,125}P$, $B_{0,75}Mn_{0,25}P$, $B_{0,875}Cr_{0,125}P$, $B_{0,875}Sc_{0,125}P$, nous avons calculé les énergies totales en fonction des volumes des cellules élémentaires, puis ajusté les résultats à l'équation d'état de Murnaghan (EOS) [7] afin d'évaluer les propriétés structurales telles que le paramètre de réseau a , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B' . Les figures 2, 3, 4 et 5 présentent la variation de l'énergie en fonction du volume pour les alliages $B_{0,875}Mn_{0,125}P$, $B_{0,75}Mn_{0,25}P$, $B_{0,875}Cr_{0,125}P$, $B_{0,875}Sc_{0,125}P$.

Les figures 2, 3, 4 et 5 montrent que les structures $B_{0,875}Mn_{0,125}P$, $B_{0,75}Mn_{0,25}P$, $B_{0,875}Cr_{0,125}P$, $B_{0,875}Sc_{0,125}P$ sont stable dans la phase non ferromagnétique.

L'étude des paramètres structuraux des structures pour différentes concentrations est présentée dans le tableau III-1.

D'après notre connaissance ainsi la recherche bibliographique que nous avons fait, on n'a pas trouvé ni données expérimentales ni théoriques pour comparer nos résultats obtenus

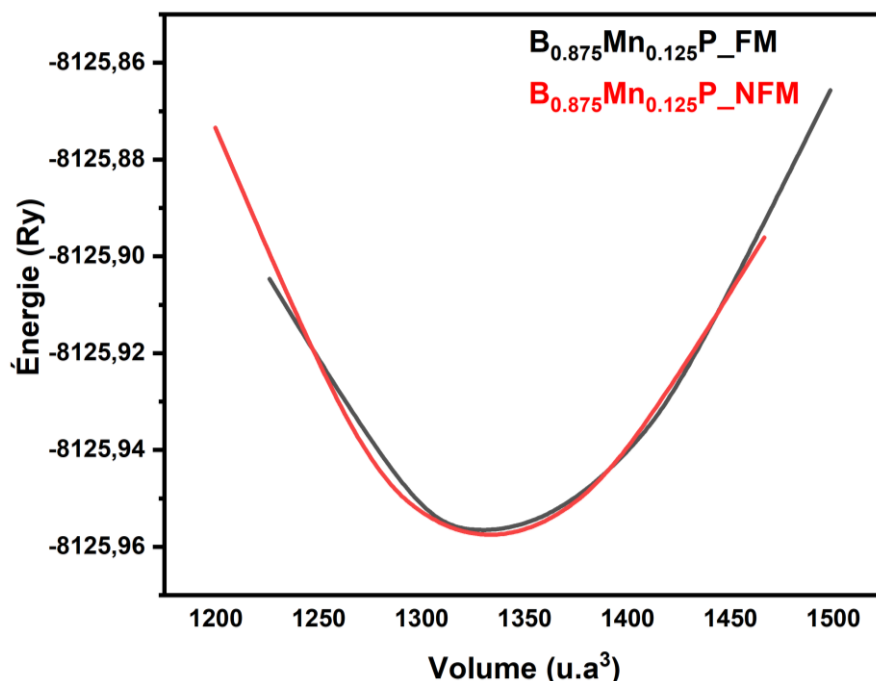


Fig.III-2. Variation de l'énergie totale du $B_{0,875}Mn_{0,125}P$ pour la configuration NM et FM en fonction du volume.

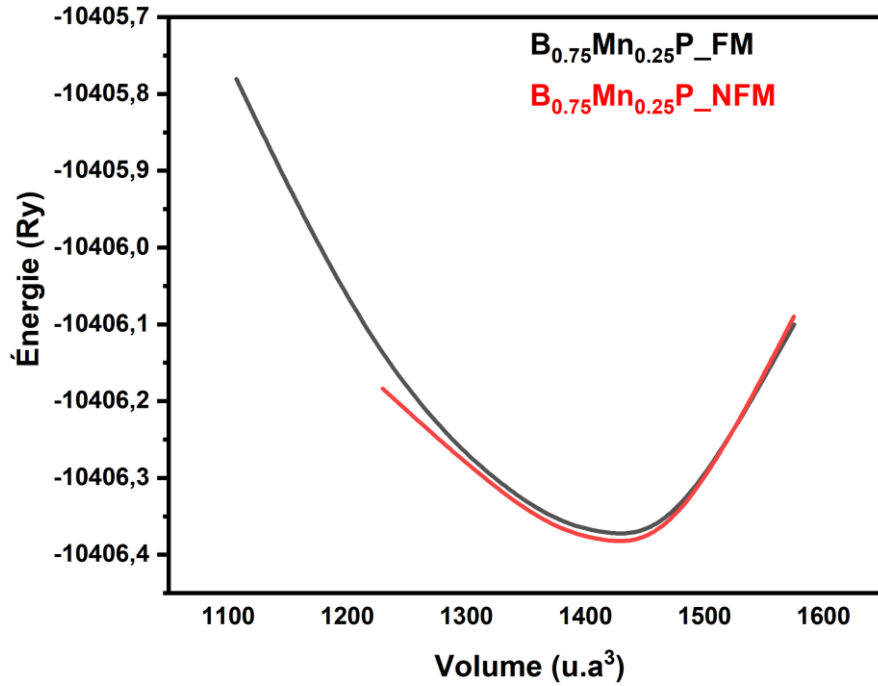


Fig III-3. Variation de l'énergie totale du B_{0,75}Mn_{0,25}P pour la configuration NM et FM en fonction du volume.

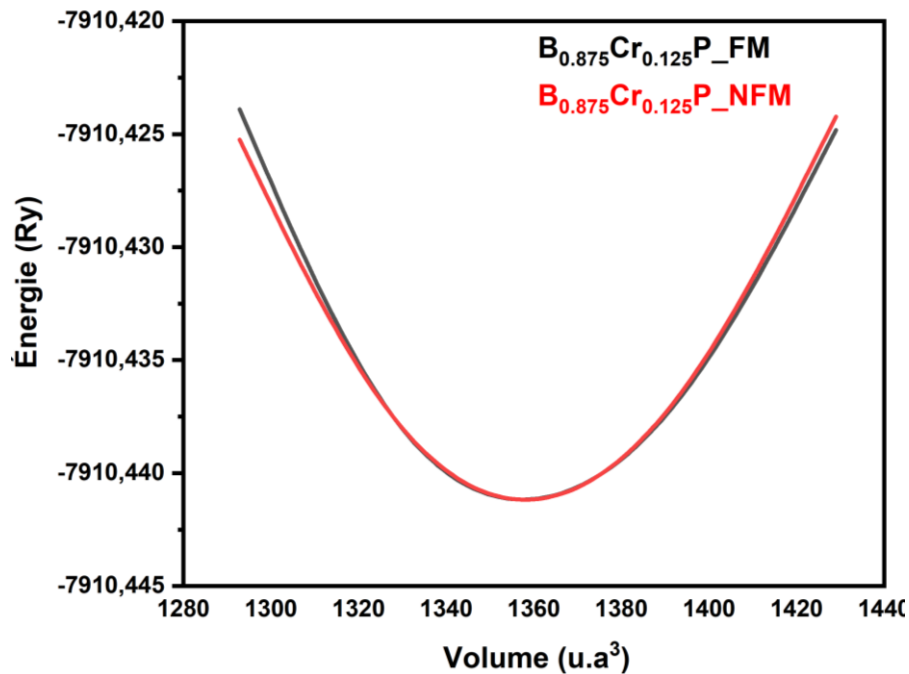


Fig III.4. Variation de l'énergie totale du B_{0,875}Cr_{0,125}P pour la configuration NM et FM en fonction du volume.

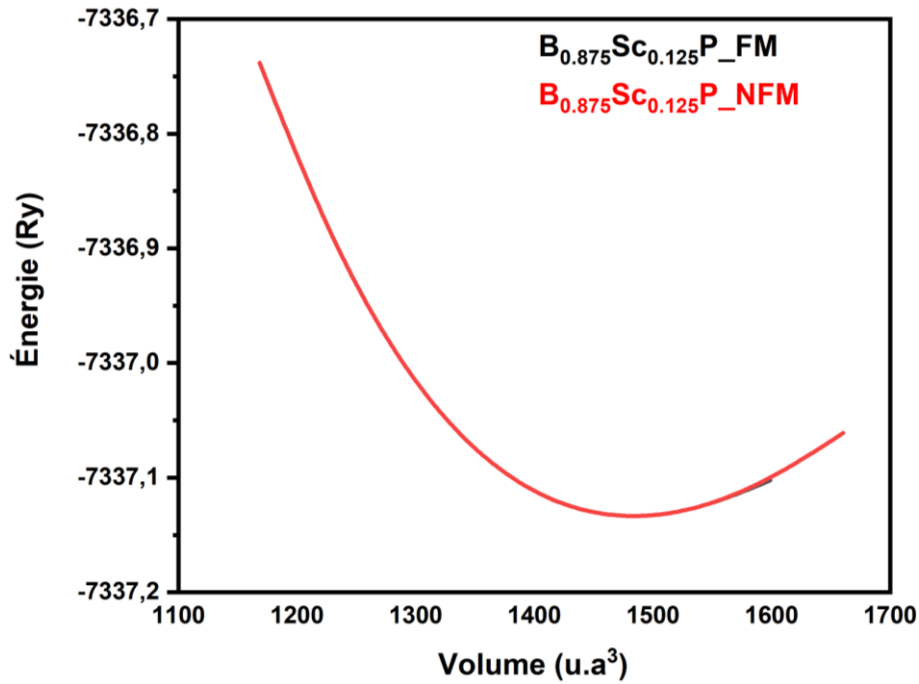


Fig III-5. Variation de l'énergie totale du $B_{0,875}Sc_{0,125}P$ pour la configuration NM et FM en fonction du volume.

Composé	a (Å)	B (GPa)	B'	V_0 (Å ³)	E_0 (Ry)	Configuration
$B_{0,875}Mn_{0,125}P$	4.62255	160.1328	3.8848	1333.1084	-8125.958381	FM
	4.62175	160.1709	3.9186	1332.4186	-8125.958991	NFM
$B_{0,75}Mn_{0,25}P$	4.74880	146.0235	3.5370	1445.3600	-10406.378317	FM
	4.74671	146.0324	3.5298	1445.2987	-10406.378421	NFM
$B_{0,875}Cr_{0,125}P$	4.64925	159.8032	3.6212	1356.3535	-7910.442839	FM
	4.65050	155.2668	3.3528	1357.4777	-7910.442985	NFM
$B_{0,875}Sc_{0,125}P$	4.78925	125.3204	3.1921	1482.6227	-7337.137144	FM
	4.78970	124.0196	3.2786	1483.0275	-7337.137159	NFM

Tableau III-1 Paramètres du réseau d'équilibre (a) et volume d'équilibre V_0 , module de compressibilité B (GPa) et la première dérivée (B'), énergie d'équilibre pour

$B_{0,875}Mn_{0,125}P$, $B_{0,75}Mn_{0,25}P$, $B_{0,875}Cr_{0,125}P$, $B_{0,875}Sc_{0,125}P$

III-3. Propriétés électroniques

Dans cette section, nous avons calculé les structures des bandes électroniques pour les structures $B_{0,875}Mn_{0,125}P$, $B_{0,75}Mn_{0,25}P$, $B_{0,875}Cr_{0,125}P$, $B_{0,875}Sc_{0,125}P$, en utilisant la

méthode GGA-PBE couplé l'approche modifiée de Becke-Johnson (TB-mBJ) de Tran-Blaha, afin d'étudier le comportement demi-métallique des quatre alliages $B_{0,875}Mn_{0,125}P$, $B_{0,75}Mn_{0,25}P$, $B_{0,875}Cr_{0,125}P$, $B_{0,875}Sc_{0,125}P$. Les paramètres de réseau théoriques optimisés ont été utilisés pour cette étude. Pour caractériser les structures électroniques des composés, nous avons examiné la contribution des bandes autour du niveau de Fermi (E_f).

III.1.3 Structures des bandes :

Les figures 6, 7, 8 et 9 représentent les structures de bandes polarisées en spin des matériaux $B_{0,875}Mn_{0,125}P$, $B_{0,75}Mn_{0,25}P$, $B_{0,875}Cr_{0,125}P$, $B_{0,875}Sc_{0,125}P$, respectivement.

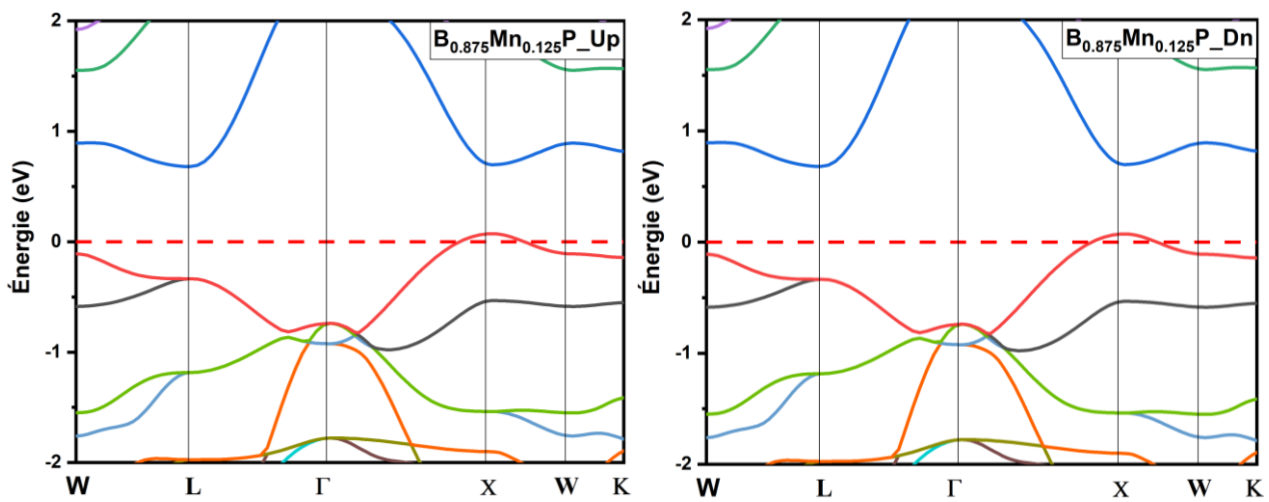


Fig III-6. Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour $B_{0,875}Mn_{0,125}P$. Le niveau de Fermi est fixé à zéro (ligne pointillée rouge horizontale).

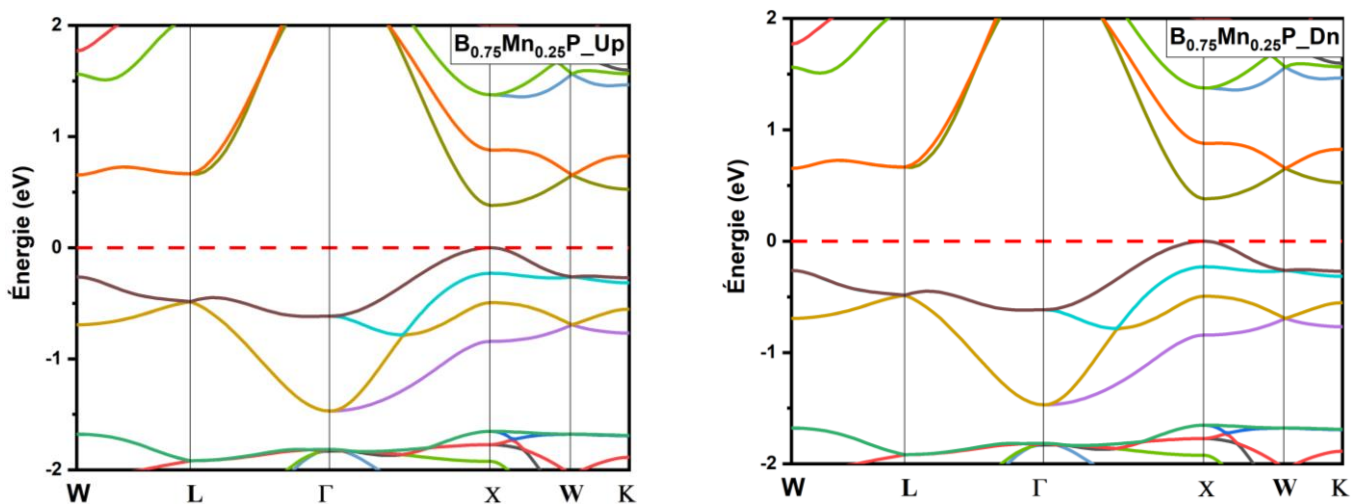


Fig III-7. Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour $B_{0,75}Mn_{0,25}P$. Le niveau de Fermi est fixé à zéro (ligne pointillée rouge horizontale).

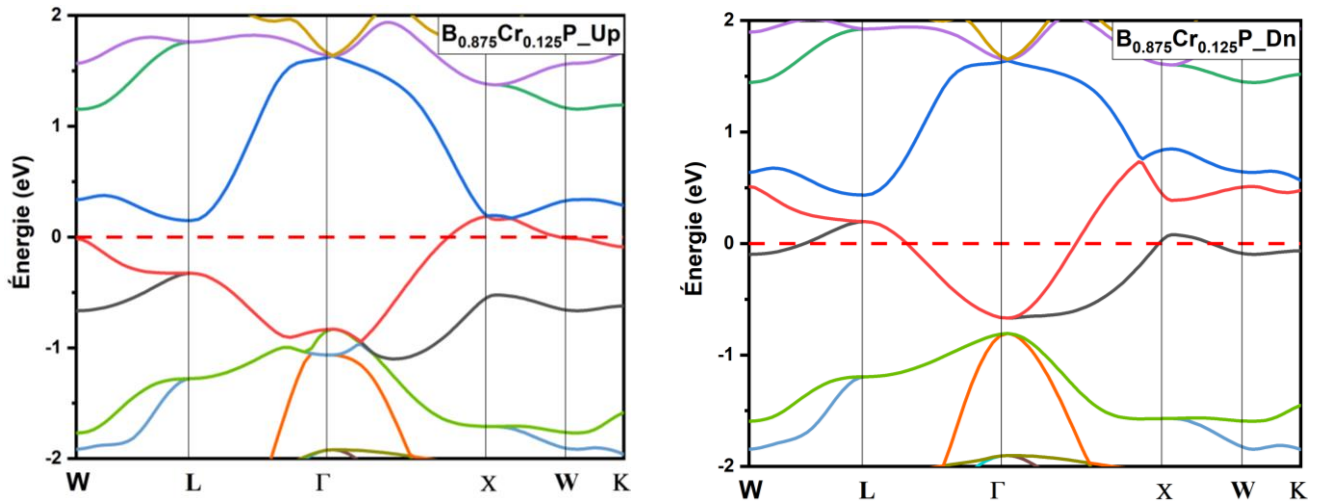


Fig III-8. Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour $B_{0.75}Cr_{0.25}P$.

Le niveau de Fermi est fixé à zéro (ligne pointillée rouge horizontale).

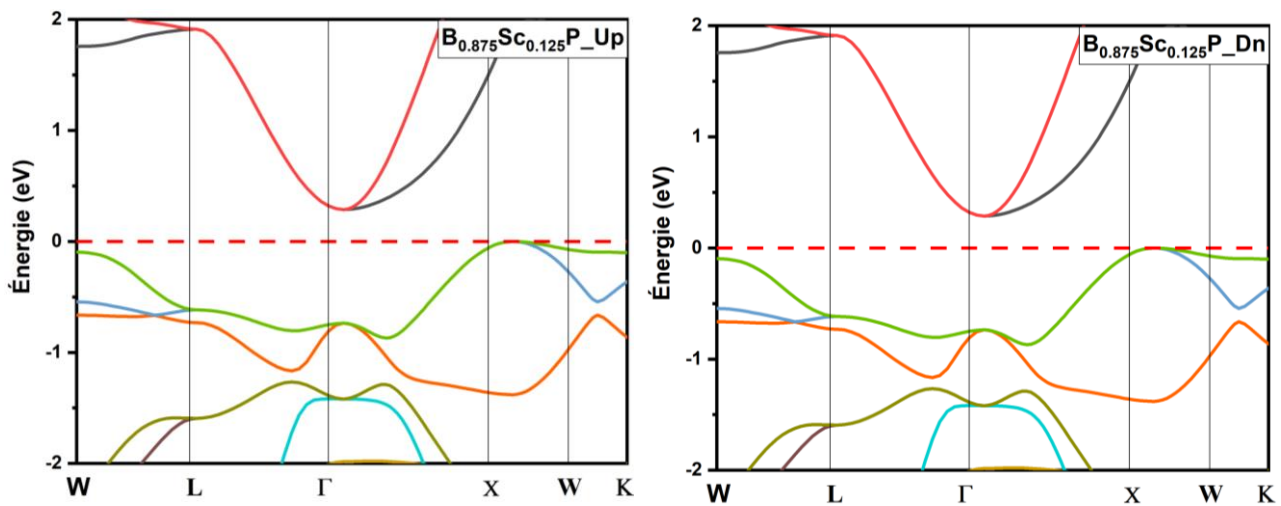


Fig III-9. Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour $B_{0.75}Sc_{0.25}P$.

Le niveau de Fermi est fixé à zéro (ligne pointillée rouge horizontale).

D'après les figures 6, 7, 8 et 9, nous remarquons que les bandes à spin majoritaire et minoritaire sont identiques, nous constatons un chevauchement au niveau de Fermi E_f pour le spin majoritaire et minoritaire, en conclu que les alliages $B_{0,875}Mn_{0,125}P$, $B_{0,75}Mn_{0,25}P$, $B_{0,875}Cr_{0,125}P$, $B_{0,875}Sc_{0,125}P$ sont métalliques.

III.1.4 Propriétés magnétiques

Le tableau 2 montre les moments magnétiques totaux et locaux pour les atomes B, P, X (avec X=Mn, Cr et Sc) ainsi que dans les interstitiels, on a trouvé que les moments totaux sont 35.41, 39.49, 32.39 et 31.33 μ_B pour les composés $B_{0,875}Mn_{0,125}P$, $B_{0,75}Mn_{0,25}P$, $B_{0,875}Cr_{0,125}P$, $B_{0,875}Sc_{0,125}P$, respectivement.

Composé	Total (μ_B)	B (μ_B)	P (μ_B)	(Mn, Cr, Sc) (μ_B)	Interstitiel (μ_B)
$B_{0,875}Mn_{0,125}P$	35,41474	1.48786	1.69697	5,08757	18,31861
$B_{0,75}Mn_{0,25}P$	39,49239	0,74013	1.74013	10.20791	17,75365
$B_{0,875}Cr_{0,125}P$	32,3975	1.49868	1.8509	1,39525	18,34067
$B_{0,875}Sc_{0,125}P$	31,33138	1.30234	1.42868	1,05368	20,02005

Tableau III-2. Moments magnétiques totaux et locaux calculés pour les atomes de B, P et X (avec X=Mn, Cr et Sc) ainsi que dans les sites interstitiels (en magnéton de Bohr μ_B)

Référence :

- [1] Wide Band-gap Semiconductors, Edited by C.G. Van der Walle (North Holland, Amsterdam, 1993); also published as Physica B 185 (1993) 1
- [2] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, G. Shimaoka, Appl. Surf. Sci. 66 (1992) 515
- [3] S. Asano, N. Yamashita, Y. Nakao, Phys. Status Solidi B 89 (1978) 663
- [4] R. Pandey, S. Sivaraman, J. Phys. Chem. Solids 52 (1991) 211
- [5] H. Luo, R. G. Greene, A. L. Ruoff, Phys. Rev. B 49 (1994) 15341
- [6] C. Jain, J.R. Willis, R. Bulloch. Adv. Phys. 39 (1990) 127
- [7] Murnaghan, F. D.: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944)

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale :

Pour tous nos calculs, nous avons choisi de travailler dans le cadre de la théorie de la Fonctionnelle de la densité en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW). Les effets d'échange-corrélation quant à eux étant traités dans le cadre de l'approximation du gradient généralisée (GGA).

*Le premier objectif de ce travail consistait à étudier les propriétés électroniques (la structure de bandes, la densité d'états), et les propriétés magnétiques (le moment magnétique) des composés **B0.875Mn0.125P**, **B0.75Mn0.25P**, **B0.875Cr0.125P**, **B0.875Sc0.125P**.*

Nos résultats concernant les propriétés structurales telles que la constante de réseau, le module de compressibilité et l'énergie minimale, qui sont obtenus par l'approximation (GGA) couplée avec le TB_mBJ

*Dans le cadre de la détermination des propriétés électroniques, nous avons calculé la structure de bande et la densité d'états de composé **B0.875Mn0.125P**, **B0.75Mn0.25P**, **B0.875Cr0.125P**, **B0.875Sc0.125P**.*

Les principaux résultats sont résumés comme suit :

- 1. Nous avons déduit que les composés sont un ordre ferromagnétique*
- 2. La structure de bandes de nos matériaux, prédit que les matériaux sont à caractères métalliques pour les deux orientations de spin.*
- 3. L'analyse de la densité d'états donne une explication détaillée de la contribution des caractères atomiques des différentes orbitales dans les bandes d'énergie. Nous avons procédé au calcul des densités d'états totales pour comprendre d'une façon générale la structure électronique d'un composé en détail. En tenant compte de la polarisation en spin (les spins up et down), il est clair que les électrons majoritaires et minoritaires (spin-up et Dwon) ont un caractère métallique. La nature métallique des spins majoritaires et minoritaires résultants des états 3d (Mn) partialement occupées qui dominant près au niveau de fermi.*
- 4. Les résultats de calculs des moments magnétiques totaux pour la configuration ferromagnétique sont en bon accord avec les données disponible à littérature*