

République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة بلحاج بوشعيب عين تموشنت
Université d'Ain Témouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des sciences de la matière



Projet de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme de Master en :
Domaine : SCIENCES DE LA MATIERE
Filière : Physique
Spécialité : Physique des Matériaux
Thème

**Etude : Effet des impuretés sur les propriétés physique de
SmO**

Présenté par :

Melle .BOUBASLA ILHAM

Encadrant:

Dr.BensaidDjillal

Pr

UAT .B.B

Soutenu le :

Devant les jurys :

Président: NebatiEch-cherGUIAbdelkader	MCA	UAT.B.B
Examineur : Elahmar Mohamed Hichem	MCA	UAT.B.B

Année universitaire 2022/2023

Dédicace

*Avec mes plus profondes expressions d'amour, de gratitude et
d'appréciation, Je dédie ce travail à :*

A mes chers parents pour leurs affections et leur amour

Que Dieu les garde et les protège

A mon marié , Je tiens à vous remercier pour votre amour,

Votre générosité et votre soutien tout long de mon parcours.

A mes chers frères

A ma chère sœur

A toutes personnes qui m'ont aidé de près ou de loin



Remerciement

*Avant toute chose, on tient à remercier Dieu le tout puissant, pour nous
avoir donné la force et la patience*

*Nous tenons tout d'abord à remercier notre encadreur de ce mémoire monsieur
BENSAID Djilali professeur à l'université Belhadj BOUCHAIB AIN
TEMOUCHENT*

*Recevez ici nos sincères remerciements pour la confiance, les conseils que vous
nous avez accordés tout le long de ce travail. Merci également pour votre
encadrement, votre disponibilité et votre gentillesse.*

*Nous vous adressons notre profonde reconnaissance pour vos remarques et
conseils en vue d'améliorer ce manuscrit.*

*Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à tous les membres de jury pour
le temps qu'ils nous ont accordé, ainsi que pour les remarques que nous
accepterons avec humilité*

*Enfin on remercie tous les enseignants du parcours Master et à l'ensemble des
membres du Département de Sciences de la Matière - Université de Belhadj
BOUCHAIB Ain t'émouchent pour leur aide pédagogique durant nos années*



Table des Matière

Introduction générale	1
CHAPITRE I	3
GÉNÉRALITÉ	3
I.1-Introduction.....	4
I.2 Les semi-conducteurs.....	4
I. 3-Semi-conducteur a base de terre rare	5
I.4-Semi-conducteurs à base d'Oxydes métalliques	5
I.5-Semi-conducteurs dopé par des éléments d'état d.....	6
I.6 La classe de SmO et EuO	6
I.7 Les composantes de nos matériaux.....	7
I.8 L'objectif de notre étude.....	12
CHAPITRE II	13
MÉTHODE DES CALCUL	13
II.1-Introduction.....	14
II.2-Équation de Schrödinger	15
II. 2.1Présentation d'un hamiltonien d'un cristal	15
II.3.Approximation de Born-Oppenheimer	17
II.4-Approximation de Hartree	18
II..5.Approximation de Hartree-Fock	18
II.6. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT).....	20
II.6.1-Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	21
II.6.2-Les équations deKohn-Sham.....	23
II.6.3-L'énergie d'échange et corrélation	24
II.7-L'approximation de la densité locale(LDA).....	24
II.8-Approximation de la densité locale Spin(LSDA).....	24
II.9-Approximation du Gradient Généralisé(GGA).....	25
II.10-Résolution des équations de Kohn et Sham	25
II.11-le cycle auto-cohérent	26
II.12-La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	26
II.13. La méthode des ondes planes augmentées(APW):.....	27
II.14. La méthode de sondes planes augmentées linéarisées à potentiel total(FP-LAPW)	28
II.15-La méthode APW+lo.....	31
II.16-Amélioration de la méthode FP-LAPW.....	31

Table des Matière

II.17-Le code de calcul Wien2k	32
CHAPITRE III	35
RÉSULTAT ET DISCUSSION	35
III.1-Introduction.....	36
III.2-Détails de calcul	36
III.3-L'énergie de formation.....	37
III.3.1-Les structures cristallines des composée $\text{Sm}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ (X=Mn,FeetCo)	38
III.3.2.Paramètres structuraux	39
III.4-Propriétés électroniques	40
III.4.1-Structure de bande.....	41
III.4.3-Densité détats électroniques(DOS)	47
III.5-Propriétés magnétiques	50
III.5.1-Moment Magnétique	50
III.5.2-Les interactions d'échanges.....	51
CONCLUSION	53
RÉFÉRENCES	57

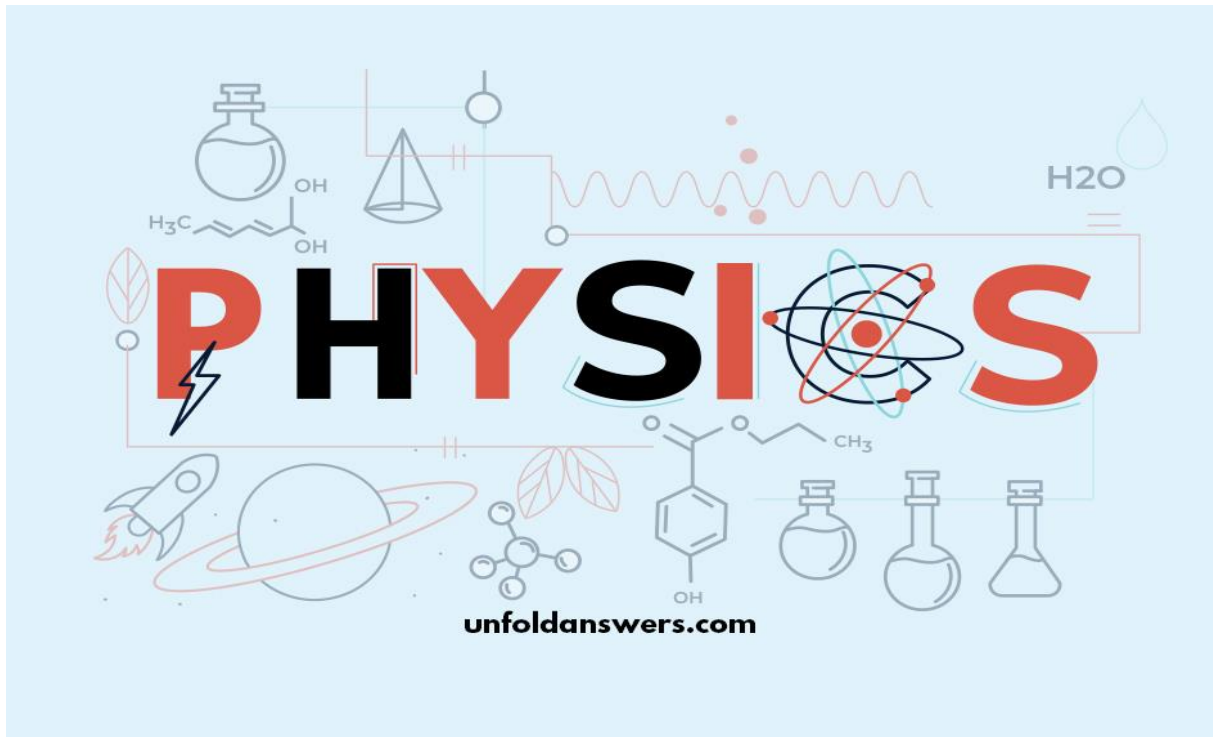
Liste des Tableaux

Tableau 1: Information Générales de Samarium	8
Tableau 2: Propriétés atomiques de Samarium	8
Tableau 3: Information Générales de L'oxygène	9
Tableau 4: Propriétés atomiques de L'oxygène	9
Tableau 5: Information Générales de Cobalt	10
Tableau 6: Propriétés atomiques de Cobalt	10
Tableau 7: Information Générales de manganèse	11
Tableau 8: Propriétés atomiques de Manganèse	11
Tableau 9: Information Générales de fer	12
Tableau 10: Propriétés atomiques de fer	12
Tableau 11: Energie de formation de composé $\text{Sm}_{0.75} \text{X}_{0.25} \text{O}$ (X=Mn, Fe, Co)	38
Tableau 12: Les paramètres structuraux tels que les constantes des réseaux (a), les modules de compressibilités (B) et leurs premières dérivées (B') des composés SmO,	40
Tableau 13: Les moments magnétiques total et interstitiels des atomes Mn, Fe, Co, Sm et O qui constitue les composés $\text{Sm}_{0.75} \text{X}_{0.25} \text{O}$ (X= Mn, Fe et Co)	49
Tableau 14: Les splitting d'échange $\Delta_{\nu X}$ et Δ_{cx} les constante d'échanges $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ des composés d' $\text{Sm}_{0.75} \text{X}_{0.25} \text{O}$ (X=Fe, Mn, Co)	50

Liste des Figures

Figure 1: Le tableau périodique des éléments.....	7
Figure 2: Représentation schématique du cycle auto cohérent dans le cadre de la DFT.	26
Figure 3: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitiel	27
Figure 4: L'organigramme des programmes du code Wien2k.	34
Figure 5: structure cristallines des composé : SmO , $\text{Sm}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$, $\text{Sm}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$ et $\text{Sm}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}$	38
Figure 6: Les variations des énergies totales en fonction des volumes des composés , SmO , $\text{Sm}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$, $\text{Sm}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$ et $\text{Sm}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}$	39
Figure 7: Structures de bandes électroniques de composé SmO	42
Figure 8: Structures de bandes électroniques de composé $\text{Sm}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}$	43
Figure 9: Structures de bandes électroniques de composé $\text{Sm}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$	45
Figure 10: : Structures de bandes électroniques de composé $\text{Sm}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$	46
Figure 11: Les DOS des spins up et spins down d' $\text{Sm}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}$	48
Figure 12: Les DOS des spins up et spins down d' $\text{Sm}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$	48
Figure 13: : Les DOS des spins up et spins down d' $\text{Sm}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$	48

Introduction générale



Introduction générale :

La science des matériaux repose sur la relation entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en œuvre des **matériaux** qui constituent les objets qui nous entourent (**métaux, polymères, semi-conducteurs, céramiques, composites**). Elle se focalise sur l'étude des principales caractéristiques des matériaux, ainsi que leurs propriétés mécaniques, chimiques, électriques, thermiques, optiques et magnétiques

La connaissance et la maîtrise des phénomènes microscopiques (diffusion, arrangement des atomes, recristallisation, apparition de phases, etc.) confèrent aux scientifiques de génie matériaux et aux industries la possibilité d'élaborer des matériaux de propriétés et de performances voulues .[1].

L'électronique classique repose sur une propriété essentielle d'une particule élémentaire (**électron**), sa **charge électrique**. La spintronique permet d'exploiter une propriété supplémentaire de l'électron, la propriété **quantique** de spin. [2]

Elle offre des possibilités d'applications électronique et optoélectronique, en particulier la réalisation de capteurs de très grande sensibilité qui ont révolutionné le stockage magnétique de l'information. La spintronique a émergé dans les années 1980 après la mise en évidence de l'existence de courants polarisés en spin (suggérés par Mott) dans les métaux ferromagnétiques [[3].

L'impact de l'exploitation des **terres rares** sur l'environnement incite d'une part le besoin de ces matériaux tels que l'oxyde de samarium SmO [4] , L'oxyde de terre rare SmO est l'un des rares matériaux qui sont semiconducteurs qui possède des diverses propriétés exceptionnelles comme une bande de conduction polarisée 100 % en spin des effets magnéto-optiques importants [5]. Des couches minces épitaxiales de SmO (001) ont été développées sur des substrats de YAlO₃ (110) par la méthode de dépôt par laser pulsé, un minimum de résistivité locale a été observé à 16 K, probablement causé par l'effet Kondo dense[6], et la résistivité en dessous de 2K était proportionnel à T² Ces caractéristiques suggèrent la nature fermionique lourde de SmO [7].

Ces travaux qui sont réaliser récemment nous a courage d'aller aux éléments au-delà des lanthanides qui couramment utilisés pour prédire des propriétés bien définies[8]. Dans ce contexte, notre objectif dans ce travail est de contribuer à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques [9]de monoxyde De samarium SmO dopé par une petite fraction

Introduction Générale

de l'élément de transition (Mn, Fe et Co)à partir d'une étude de premier principe[10] en utilisant La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)[11] au potentiel total implantée dans le code WIEN2k [12] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[13]

Le manuscrit s'articule autour de trois chapitres une introduction générale et une conclusion

Chapitre 1 :

Dans le premier chapitre, Nous donnons des généralités sur des semi-conducteurs a base d'oxyde de terre rare qui sont dopés par des impuretés des éléments d'état d , ainsi la classe de SmO ou EuO

Chapitre 2 :

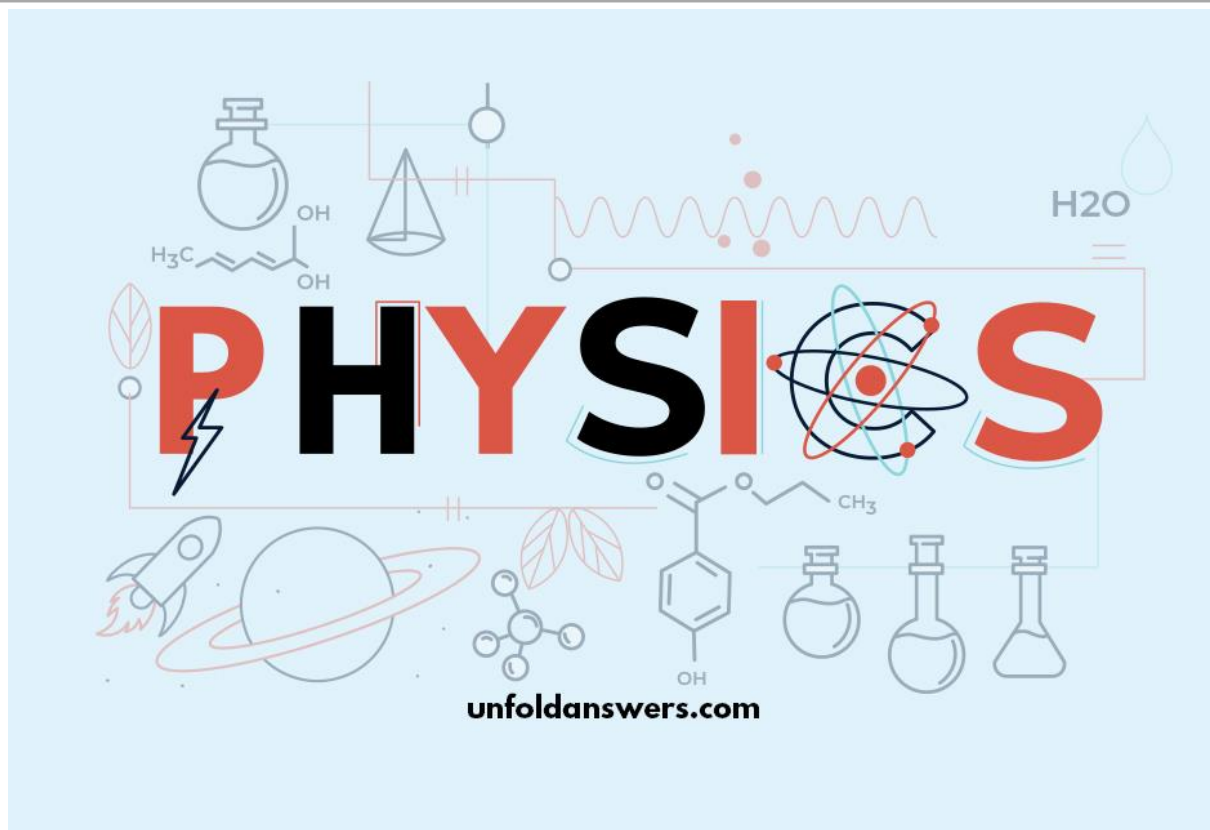
Dans ce chapitre nous présentons la méthode de calcul qui va permettre l'étude de la structure électronique, et magnétique, La théorie de la fonctionnelle densité et les différentes approximations utilisées dans ce mémoire.

Chapitre 3 :

Présente les résultats et l'interprétation des propriétés physiques du composé $\text{Sm}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ (X= Mn, Fe, Co) obtenues par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à l'aide du code WIEN2k.

Finalement, nous clôturons notre mémoire par une conclusion générale de cette étude.

Chapitre I: Généralité



I.1-Introduction :

La physique des matériaux consiste en l'étude des propriétés physiques de la matière solide à partir d'une description à l'échelle atomique. Le prototype du matériau solide est le cristal [1], objet ordonné et périodique dans les trois directions de l'espace. La conception d'un cristal parfait est physiquement impossible, mais les défauts structuraux (précipités, joints de grains, atomes interstitiels, lacunes, dislocations) rendent important dans le cristal [2]. Les matériaux solides peuvent être classés en trois groupes que sont les *isolants*, les semi-conducteurs et les conducteurs, la largeur de gap donne à chacun de ses matériaux ses propriétés respectives, En d'autres termes, la conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des *métaux* ($\leq 10^{-5} \Omega.cm$) et celle des *isolants* ($10^8 \Omega.cm$) [16]. Les semi-conducteurs sont caractérisés par la présence de deux porteurs de charge (électrons et trous) qui assurent la conduction électrique.[3]

I.2 Les semi-conducteurs :

Les semi-conducteurs, en ouvrant la possibilité de piloter un basculement entre deux états au sein de la matière, ont largement contribué au développement de l'électronique numérique et l'optoélectronique, base de nombreux systèmes en particulier informatiques. Un **semi-conducteur** est un matériau qui a les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique, quoique faible, est suffisamment importante. En d'autres termes, la conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants [4]. Le comportement des semi-conducteurs, comme celui des métaux et des isolants est décrit via la théorie des bandes. [5] Ce modèle dispose qu'un électron dans un solide ne peut que prendre des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles que l'on nomme « bandes », plus spécifiquement bandes permises, lesquelles sont séparées par d'autres « bandes » appelées bandes d'énergie interdites ou (gap) La famille des matériaux semi-conducteurs, isolant à bande interdite de l'ordre de 1 eV, peut être divisée en deux groupes : les matériaux à gap direct, comme la plupart des composés issus des colonnes III et V du tableau périodique des éléments chimiques, et les matériaux à gap indirect, comme le silicium (colonne IV). [6] Des semi-conducteurs dopés différemment peuvent être mis en contact afin de créer des jonctions, permettant de contrôler la direction et la quantité de courant qui traverse l'ensemble, Le silicium est le matériau semi-conducteur le plus utilisé, du fait

de ses bonnes propriétés et de son abondance naturelle. Mais il existe également des dizaines d'autres semi-conducteurs, comme le germanium, l'arséniure de gallium ou le carbure de silicium [7]

I. 3-Semi-conducteur a base de terre rare :

Les **terres rares** (ou lanthanides) sont des métaux et des composés métalliques utilisés dans un grand nombre de procédés de fabrication de haute technologie, notamment de technologies récentes ou « d'avenir » : batteries, écrans, téléphones portables, ampoules basse consommation, véhicules hybrides, rotors d'éoliennes, missiles, imagerie médicale [8], sur le plan physico-chimique, il s'agit de 17 éléments dont 15 appartiennent à la famille des lanthanides (lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, prométhium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, et lutécium) [9], auxquels il faut ajouter l'yttrium et le scandium. La plus part des terre rare sont des métaux stratégiques [10] Leurs propriétés électromagnétiques proviennent de leur configuration électronique avec remplissage progressif de la sous-couche 4f, à l'origine du phénomène appelé contraction des lanthanides. [11]

I.4-Semi-conducteurs à base d'Oxydes métalliques :

De manière générale, on définit un oxyde comme un composé chimique constitué d'oxygène avec un autre élément chimique moins électronégatif que lui comme (SmO , ZnO , EuO , TiO_2 , CuO , Fe_2O_3 ,) . Les oxydes ont une structure, en général, cristalline, bien que certains soient amorphes (comme le verre, forme amorphe du dioxyde de silicium) [12]. Dans les oxydes cristallisés, les liaisons entre les atomes sont partiellement ioniques, partiellement covalentes et partiellement métalliques (surtout pour les degrés d'oxydation faibles des métaux de transition) [13].

Les oxydes métalliques ont attiré l'attention de nombreux domaines de la chimie, la physique et de la science des matériaux, en raison de leurs nombreuses utilisations, Ils ont un comportement semi-conducteur à haute température (de 400 à 800 °C) et ils sont très utilisés pour les capteurs de gaz. Ce sont des matériaux autonettoyants (photocatalyse) et électrochromes , présentent un caractère métallique, semi-conducteur ou isolant en raison de la différence de structure électronique [14] , certains oxydes métalliques à caractère semiconducteur constituent des matériaux bien adaptés. En effet, ils présentent une résistance électrique pas trop grande pour qu'on puisse effectivement mesurer des conductivités électriques avec de l'instrumentation classique mais cependant suffisamment élevée sous air pur à haute température pour garder une bonne sensibilité, celle-ci dépendant de l'écart de

résistance lorsque l'on passe de l'air pur à l'air pollué. On utilise dans ce cas des oxydes métalliques semi-conducteurs de type n (voir SnO₂) dans lesquels les porteurs majoritaires sont des électrons [15].

I.5-Semi-conducteurs dopé par des élément d'état d :

Dans le domaine des [semi-conducteurs](#), le **dopage** est l'action d'ajouter des impuretés en petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés de conductivité. Les propriétés des semi-conducteurs sont en grande partie régies par la quantité de *porteurs de charge* qu'ils contiennent. Ces porteurs sont les [électrons](#) ou les [trous](#). Le dopage d'un [matériau](#) consiste à introduire, dans sa matrice, des [atomes](#) d'un autre matériau. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire davantage d'électrons ou de trous [16]. Les diluée : leur concentration reste négligeable devant celle des atomes du matériau initial .

Dans notre étude on a basé sur le semi-conducteurs d'oxyde métallique **SmO** et nous essayerons de le dopé par des métal de transitions comme (**SC ,Ti ,V ,Mn ,Fe**) qui sont des éléments d'état (**d**) d'après la configuration électronique.

I.6 La classe de SmO et EuO :

Il existe de nombreux semi-conducteurs à base de Sm (samarium) ce sont des chalcogénures de samarium tel que SmX (X =SmS ,SmSe ,SmTe) [30],qui sont étudié dans des travaux précédents de couches minces afin de savoir leurs propriétés de transport électrique, ainsi il y a des semi-conducteurs a base des oxydes tel que l'oxyde de l'euporium (EuO) , l'oxyde de sulfure (SO₂),l'oxyde de zinc (ZnO) ,dans le domaine de la détection des gaz, les matériaux à base d'oxyde métallique semi-conducteur sont les plus utilisés car ils sont bien adaptés à la microélectronique.Les premiers capteurs de gaz à base d'oxyde métallique ont été développés par Seiyama et Taguchi dans les années 60 [17].Depuis, de nombreux travaux de recherche ont été réalisés et le sont encore à ce jour pour améliorer leurs caractéristiques (stabilité, reproductibilité, sélectivité) .

I.7 Les composantes de nos matériaux :

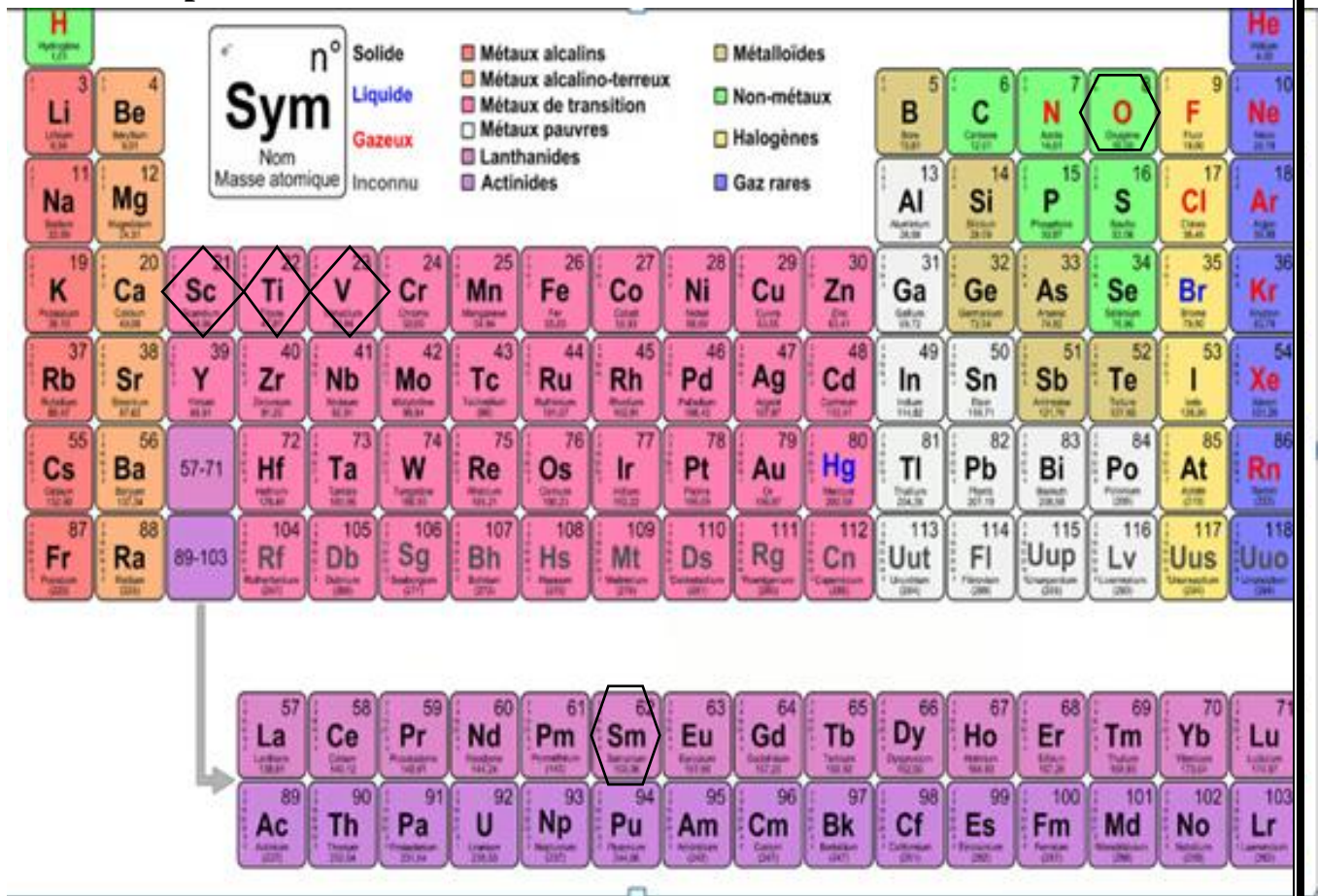


Figure 1: Le tableau périodique des éléments

- **Samarium** : le samarium est un élément chimique qui porte le numéro 62 dans la Classification périodique des éléments, le corps simple samarium est un métal. [18].

Nom	Samarium
Symbole	Sm
Numéro atomique	62
Famille	Lanthanide
Période	6
Bloc	Bloc f
Masse volumique	7,520 g·cm ⁻³
Couleur	Argenté

Tableau 1: Information Générales de Samarium

Masse atomique	150,36 g
mol ⁻¹	
Rayon atomique	185 pm
Configuration électronique	[Xe] 4f ⁶ s ²
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 18, 24, 8, 2
Structure cristalline	Rhomboédrique
Oxyde	Base

Tableau 2: Propriétés atomiques de Samarium

- **L'oxygène** :élément chimique gazeux, symbole: O, nombre atomique: 8 et poids atomique 15.9994, c'est la tête de file du groupe des chalcogènes , souvent appelé groupe de l'oxygène.[19]

Nom		Oxygène
Symbole		O
Numéro atomique		8
Famille	D'élément	Non-métal
Période		2
Bloc		P 0
Groupe		16

Tableau 3: Information Générales de L'oxygène

Masse atomique	15.999 g mol ⁻¹
Rayon atomique	60 pm (48 pm)
Rayon de covalence	66 ± 2 pm ²
Configuration électronique	[He] 2s ² 2p ⁴
Structure cristalline	Cubique
Électrons par niveau d'énergie	2, 6

Tableau 4: Propriétés atomiques de L'oxygène

- **Le cobalt** : Le cobalt est un élément métallique naturel gris et dur. Cet élément est utilisé dans de nombreuses applications industrielles sous forme de métal ou de composés (oxydes, sulfate, sulfure, chlorure). [20] .

Nom	Cobalt
Symbole	Co
Numéro atomique	27
Masse atomique	58,933195 u
Série chimique	Métal, Métal de transition,
Masse volumique :	8,9 g.cm ⁻³ à 20°C

Tableau 5: Information Générales de Cobalt

Rayon ionique	0,078 nm (+2); 0,063 nm (+3)
Rayon atomique	0,125 nm
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁷ 4s ²
Électrons par niveau d'énergie	2 8 9 2
Température de Fusion	1495 °C

Tableau 6: Propriétés atomiques de Cobalt

- **Le manganèse** : Le **manganèse** est l'**élément chimique** de numéro atomique 25, de symbole **Mn**. Le corps simple est un métal de transition. [21] .

Nom	manganèse
Symbole	Mn
Numéro atomique	25
Famille	Métal de transition
Masse atomique	54,938044 u
Groupe	7
Bloc	d

Tableau 7: Information Générales de manganèse

Masse atomique	47.867
u	
Rayon atomique	140 pm (161 pm)
OxydeAcide fort	
Période4 ^e période	
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁵ 4s ²

Tableau 8: Propriétés atomiques de Manganèse

- **Le fer :** Le fer est l'élément chimique de numéro atomique 26, de symbole Fe. Le corps simple est le métal et le matériau ferromagnétique le plus courant dans la vie quotidienne, le plus souvent sous forme d'alliages divers. [22].

Nom	Fer
Symbole	Fe
Numéro atomique	26
Famille	Métal de transition
Période	4
Bloc	d
Groupe	8

Tableau 9: Information Générales de Fer

+

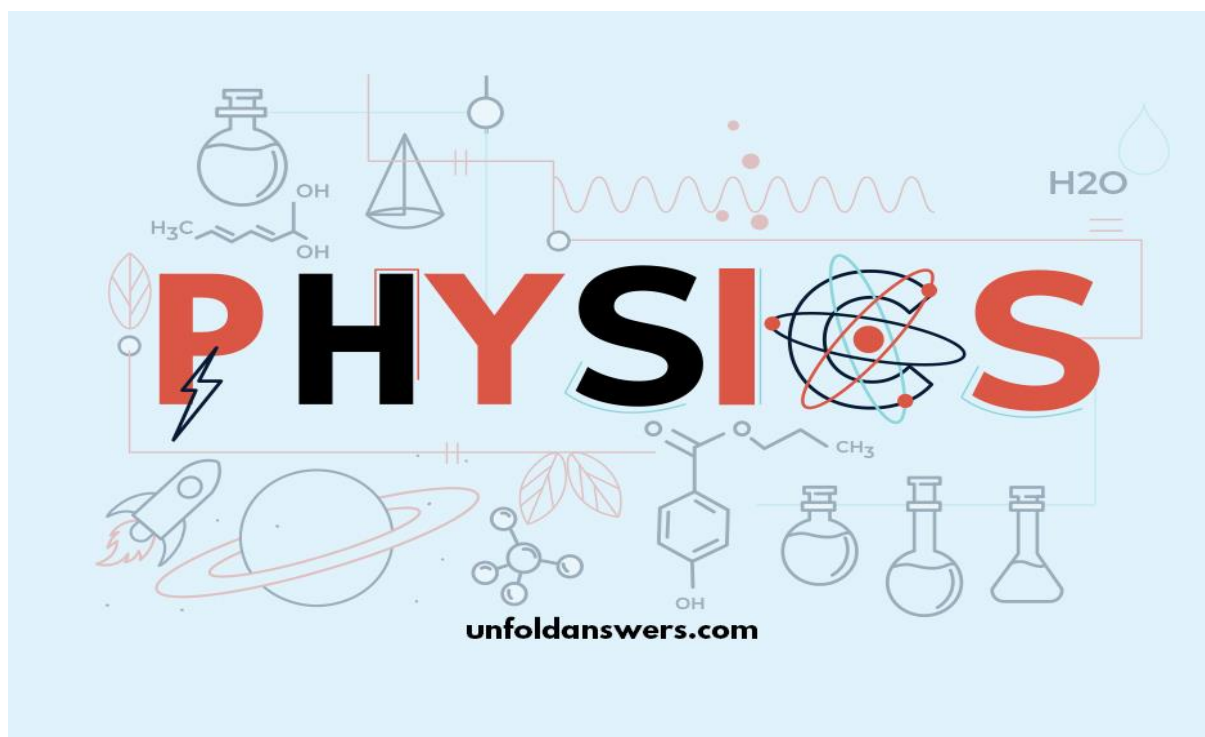
Masse atomique	55,845 ± 0,002 u¹
Rayon atomique	140 pm (156 pm)
Configuration électronique	[Ar] 4s² 3d⁶
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 14, 2
Oxyde	Amphotère

Tableau 10: Propriétés atomiques de Fer

I.8 L'objectif de notre étude :

Notre objectif est d'étudier la structure électronique et les propriétés magnétiques de substitution de samarium dopé par trois éléments de transition, et de calculer les paramètres structuraux tels que les constantes des réseaux (a), les modules de compressibilités et sa dérivé , l'énergie minimale , volume d'équilibre .

Chapitre II : Méthode de calcul



II.1- Introduction :

La Science des matériaux est un domaine qui est relié à la fois sciences et en génie. Son objectif principal est de déterminer la relation entre la structure des matériaux et leurs propriétés macroscopiques[1] ainsi un des objectifs de la physique de la matière condensé est de mettre à jour et d'étudier de nouvelles phases quantiques de la matière ,La physique quantique est un ensemble de théories physiques nées entre 1900 et 1930 et qui cherchent à expliquer le comportement des atomes et des particules (les électrons qui tournent autour du noyau d'un atome par exemple), cette science s'intéresse à une grande variété d'états : phase supraconductrice manifestée par certains matériaux à basse température, les phases ferromagnétique, antiferromagnétique et ferrimagnétique des spins sur un réseau cristallin d'atomes.Les physiciens de la matière condensée utilisent les lois de la physique, en particulier la mécanique quantique, l'électromagnétisme et la physique statistique Pour des raisons historiques et méthodologiques, le champ de la discipline est limité aux systèmes qui peuvent être étudiés à l'intérieur d'un laboratoire [2] .

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) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises [3] .La caractérisation des Matériaux est la base de tout développement technologique, elle nous permet de connaître les propriétés électroniques, structurales et magnétiques de toutes les matières qui feront la patte de tout dispositif électronique ou magnétique utilisés dans l'industrie moderne et technologique Pour cette caractérisation il nous faut, des moyens théoriques, Physique et méthodes de calculs bien spécifiées et adaptées selon les objectifs tracés, en allant de la Mécanique classique vers la mécanique quantique et les différentes méthodes et amélioration apporté à cette théorie pour la résolution de l'équation de Schrödinger Parmi ces méthodes : La DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la densité), qui est la plus efficace pour l'étude et le calcul sur les Matériaux pour avoir des résultats très précis et fiables afin identifier les propriétés Structurale , Electronique et magnétiques de nos Matériaux qui utilise le logiciel ViEN2K basé sur la théorie de La DFT[4].

La DFT repose sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn , le premier théorème stipule qu'à une densité électronique donnée correspond une fonction d'onde unique. Le second théorème ne postule que l'énergie, fonctionnelle de la densité électronique [5].

II.2- Équation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger, conçue par le physicien autrichien Erwin Schrödinger en 1925, est une équation fondamentale en mécanique quantique sert à résoudre et de décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons à l'aide d'une équation indépendante du temps :

$$\hat{H} \Psi = E\Psi \text{ (II.1)}$$

- ❖ E: Energie totale du système
- ❖ \hat{H} : Hamiltonien
- ❖ Ψ : Fonction d'onde (fonction propre).

En réalité, la simplicité de cette formulation cache plusieurs problèmes insolubles pour ce fait plusieurs approximations ont été développés [6]. Nous détaillons certaines d'entre elles au cours des paragraphes suivants, en particulier celles que nous avons employées, issues de DFT.

II. 2 .1Présentation d'un hamiltonien d'un cristal :**L'expression de l'hamiltonien :**

D'une manière générale, on cherche à modéliser un système quantique formé de N_n noyaux (situés en \mathbf{R}_n , de charge Z_n et de masse m_n), et de N_e électrons (situés en \mathbf{r}_i) en interaction coulombienne. On détermine l'état fondamental d'un système quantique en résolvant l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$\Psi_n(\vec{\mathbf{r}}_i, \vec{\mathbf{R}}_n) = E_n \Psi_n(\vec{\mathbf{r}}_i, \vec{\mathbf{R}}_n) \quad \text{(II. 2)}$$

Où la fonction d'onde est associée au niveau d'énergie E_n , H est l'opérateur Hamiltonien du système $\{N_n \text{ noyaux} + N_e \text{ électrons}\}$, sa forme est :

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V} \quad \text{(II. 3)}$$

Avec \mathbf{T} et \mathbf{V} sont les opérateurs associés respectivement à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentées dans le cristal. Plus précisément, si le système est

composé de « N électrons » et « M noyaux », on exprime ces opérateurs sous la forme d'une somme d'opérateurs.

L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion où l'attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_N \quad (\text{II. 4})$$

$$\mathbf{V} = \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{NN} + \mathbf{V}_{Ne} \quad (\text{II. 5})$$

\mathbf{H} est un opérateur différentiel non relativiste comprend tous les formes d'énergie [4]:

- L'énergie cinétique des électrons $\mathbf{T}_e = \sum_i \mathbf{T}_i = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right)$ (II.6)

- Energie cinétique des noyaux :

$$\mathbf{T}_N = \sum_{\alpha} \mathbf{T}_{\alpha} = \sum_{\alpha} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} \right) \quad (\text{II.7})$$

- Energie cinétique des électrons :

$$\mathbf{T}_e = \sum_i \mathbf{T}_i = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) \quad (\text{II.8})$$

- Energie d'attraction électrons-noyaux :

$$\mathbf{V}_{e-n} = \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \left(\frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_{\alpha}|} \right) = \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \mathbf{V}_{i\alpha} \quad (\text{II.9})$$

- Energie de répulsion électrons-électrons :

$$\mathbf{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \right) = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \mathbf{V}_{ij} \quad (\text{II.10})$$

- Energie de répulsion noyaux-noyaux :

$$\mathbf{V}_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \left(\frac{Z_{\beta} Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_{\alpha} - r_{\beta}|} \right) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \mathbf{V}_{\alpha\beta} \quad (\text{II.11})$$

Où Z_{α} et Z_{β} sont les charges des noyaux α et β

On remplace les deux équations (II.4) et (II.5) dans (II.3), l'hamiltonien d'un cristal pourra être présenté sous la forme :

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_N + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{NN} + \mathbf{V}_{Ne} \quad (\text{II.12})$$

La même chose si on remplace l'hamiltonien dans l'équation (1.1), on aura :

$$(\mathbf{T}_e + \mathbf{T}_N + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{NN} + \mathbf{V}_{Ne})\Psi = E\Psi \quad (\text{II.13})$$

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

Selon Born-Oppenheimer (Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967)), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparé est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger [7]. Cette approximation est justifiée par le fait que les noyaux bougent beaucoup plus lentement que les électrons, à cause de leur masse plus élevée [8]. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [9] , Cette dernière elle a une conséquence calculatoire immédiate, qu'on appelle hypothèse adiabatique Et conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [10].

- Le hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{Ne} \quad (\text{II.14})$$

Avec :

\mathbf{T}_e : L'énergie cinétique des électrons.

\mathbf{V}_{ee} : L'énergie de répulsion entre des électrons.

\mathbf{V}_{Ne} : L'énergie d'attraction noyaux – électrons.

L'une des approximations majeures en mécanique quantique est connue comme l'**approximation de Born-Oppenheimer** qui permet de simplifier drastiquement l'équation de Schrödinger pour le calcul de la fonction d'onde d'une molécule. Elle consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, du fait de leurs masses très différentes.[11]

II.4- Approximation de Hartree :

Malgré que l'approximation de Born-Oppenheimer ait traité la partie électronique seulement, nous sommes devant un problème à N corps à cause du terme d'interaction électron-électron. Elle ne peut pas être résolue exactement pour d'un seul électron. [12]

Douglas Hartree (1927) [13] proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Pour cela, l'idée de base de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, leur mouvement est décorrélé

. L'Hamiltonien d'un tel système s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (\text{II. 15})$$

Où H est le Hamiltonien mono-électronique.

La fonction d'onde électronique qui permet de résoudre ce Hamiltonien est constituée d'un produit mono-électronique [14]. Elle est appelée produit de Hartree [15] (Hartree Product (HP)) :

$$\Psi^{\text{HP}}(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2, \dots, \dots; \mathbf{x}_N) = |\varphi_1(\mathbf{x}_1)\varphi_2(\mathbf{x}_2) \dots \dots \dots \varphi_k(\mathbf{x}_N)| \quad (\text{II. 16})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et des états de spin. Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique [16]. Elle a quatre conséquences importantes :

- ☞ La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- ☞ Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
- ☞ Chaque électron ressent sa propre charge.
- ☞ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte

II.5. Approximation de Hartree-Fock :

La méthode de Hartree-Fock est typiquement utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger pour des atomes, [molécules](#), [nanostructures](#) et solides, mais elle est de nos jours utilisée comme point de départ de résolution. Effectivement, cette méthode prend en compte l'impact de la [densité](#)

[électronique](#) dans le terme de Hartree ainsi que le [principe de Pauli](#) à travers la forme d'un déterminant de Slater pour les fermions, mais elle oublie toutes les autres contributions de type [corrélations](#) associées aux systèmes à plusieurs corps interagissants[17]. pour que le système décrit soit physiquement acceptable, l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif:

$$\Psi(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) = -\Psi(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1) \text{ (II. 17)}$$

La généralisation de la méthode de Hartree qui prend en considération ces derniers critères est proposée en 1930 par **Fock. Slater** est connue par la méthode de Hartree Fock. Cette généralisation est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater

On écrit le déterminant de Slater comme:

$$\Psi^S(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = |\varphi_i(\mathbf{x}_1) \varphi_j(\mathbf{x}_2) \dots \varphi_k(\mathbf{x}_N)| \text{ (II.18)}$$

$$\mathcal{G} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_i(\mathbf{x}_1) \varphi_j(\mathbf{x}_1) \dots \varphi_k(\mathbf{x}_1) \\ \varphi_i(\mathbf{x}_2) \varphi_j(\mathbf{x}_2) \dots \varphi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots \\ \varphi_i(\mathbf{x}_N) \varphi_j(\mathbf{x}_N) \dots \varphi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \text{ (II. 19)}$$

Sous la forme développée, ce déterminant de Slater s'exprime :

$$\Psi^S(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{q=1}^{N!} (-1)^{P_q} P_q \{ \varphi_i(\mathbf{x}_1) \varphi_j(\mathbf{x}_2) \dots \varphi_k(\mathbf{x}_N) \} \text{ (II. 20)}$$

Dans l'équation (II.20), le facteur $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ s'assure que la condition de normalisation est réalisée, comme pour les spin-orbitales. Ce déterminant présente la propriété d'être orthonormé:

$$\langle \Psi^S | \Psi^S \rangle = 1 \text{ (II. 21)}$$

L'approximation de Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons. Donc il faut résoudre l'Hamiltonien mono électronique de façon auto cohérente. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un

ensemble de fonctions beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de Slater. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant comme une somme de déterminants de Slater. Cette méthode ne permet pas de trouver l'énergie exacte du système réel. Ces limitations ont été contournées en partie par la théorie de la fonctionnelle de la densité

(DFT : *Density Theory Functional*).

II.6. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (pour *Density Functional Theory*) forme aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) autant en [physique de la matière condensée](#) qu'en [chimie quantique](#). La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, [Walter Kohn](#) et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle..[18]

La DFT nous permet de résoudre l'équation de Schrödinger à N corps en ne faisant intervenir que l'observable définie dans l'espace physique R^3 qui se substitue à un espace de configurations à $3N$ variables dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock).

Le formalisme de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn.

L'hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} est donné par :

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{\text{ext}} = \sum_i^N -(\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_j^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \quad (\text{II.22})$$

- De nos jours la DFT est un outil puissant qui présente un grand succès dans des nombreuses applications. Dans le cadre de la DFT, il existe des techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes et aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux.

II.6.1- Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme initial de la DFT est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn ,*Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$, le potentiel $V_{\text{ext}}(r)$ est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité $n_0(r)$ de la particule dans son état fondamental*

Les principes de base peuvent s'exprimer d'après Hohenberg et Khonen considérant un système de Ne électrons en interaction soumis à un potentiel extérieur V_{ext} . L'hamiltonien est alors :

$$\mathbf{H}_{\text{el}} = \mathbf{T} + \mathbf{V}_{\text{ee}} + \sum_{i \neq}^{\text{Ne}} \mathbf{V}_{\text{ext}}(\vec{r}_i) \quad (2.23)$$

Où T et V_{ee} sont respectivement les termes d'énergie cinétique et d'interaction électrons-électrons.

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'hamiltonien H_{el} , l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle $E(\psi)$. Si nous connaissons le potentiel externe ainsi que le nombre d'électrons N du système, nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental. Il existe deux façons d'envisager un système atomique, soit à partir de son nuage électronique via la densité électronique, ou bien à travers les noyaux via le potentiel extérieur. Il apparaît très clairement une étroite relation entre ces deux quantités. Ce résultat obtenu par Hohenberg et Khon montre qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique c'est-à-dire l'une semblant être l'image de l'autre.

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II.24})$$

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

Le deuxième théorème de Hohenberg et Khon :

Est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche Hartee-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde $\left(\frac{\delta E[\Psi]}{\delta \Psi} = 0\right)$ mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique:

$$\left(\frac{\delta E[\Psi]}{\delta \Psi}\right)_{\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II. 25})$$

Où $\rho(\mathbf{r})$ est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système.

Ce deuxième théorème stipule que pour tout système multiélectronique avec un nombre d'électron N et un potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(\vec{r}_i)$; la fonctionnelle $E[\rho]$ atteint sa valeur minimal lorsque la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$:

$$\min E(\rho) \quad (\text{II. 26})$$

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{\text{HX}}[\rho(\vec{r})] + \int V_{\text{ext}}\rho(\vec{r}_i)d\vec{r} \quad (\text{II. 27})$$

Dans laquelle $V_{\text{ext}}\rho(\vec{r}_i)$ représente le potentiel externe agissant sur ces particules et $F_{\text{HX}}[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Khon, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T + V_{\text{ext}} | \Psi \rangle \quad (\text{II. 28})$$

La connaissance de la fonctionnelle $F_{\text{HX}}[\rho(\vec{r})]$ permet de déterminer l'énergie total 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 Khon ne donne aucune indication de la forme de $F_{\text{HX}}[\rho(\vec{r})]$ et que cette fonctionnelle demeure inconnue à ce jour.

Il n'existe pas une formulation exacte pour exprimer l'énergie cinétique comme une fonctionnelle de la densité électronique. Les équations de Khon et Sham présentent la seule solution de ce problème qui sont établies dans l'objectif de fournir des fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kho

II.6.2- Les équations de Kohn- Sham :

En 1965 Kohn et Sham [19] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la DFT. (KS) ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $v(r)$ et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif. La fonctionnelle d'énergie peut être exprimé par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 28})$$

$T_0[\rho(\vec{r})]$: L'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant.

$E_H[\rho(\vec{r})]$: Le terme de Hartree.

$E_{XC}[\rho(\vec{r})]$: Énergie d'échange-corrélation est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter électronique.

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$: inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. 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 de corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$.

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}), i = 1, \dots, N \quad (\text{II. 30})$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} \quad (\text{II. 31})$$

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

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II. 32})$$

Et la densité est donnée par une somme de l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.33})$$

II.6.3- L'énergie d'échange et corrélation :

L'étude d'un solide peut être ramenée à la résolution de l'équation de Kohn et Sham. Ce schéma idéal souffre toutefois d'un défaut majeur : on ne connaît pas la fonctionnelle d'échange et de corrélation, Il est donc nécessaire d'en faire des approximations.

II.7- L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approche LDA se fonde sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime selon l'équation suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.34})$$

$\epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$: L'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante est égale à sa valeur en r .

II.8- Approximation de la densité locale Spin (LSDA) :

Pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin (spin haut ρ_{\uparrow} et spin bas ρ_{\downarrow}), alors la LDA doit être étendue à l'approximation LSDA. Où l'énergie d'échange et de corrélation est donnée par l'expression suivante [20] :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.35})$$

Kohn et Sham ont utilisé LSDA pour les systèmes magnétiques où le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à LSDA, pour tenir en compte l'énergie d'échange et corrélation. Il faut distinguer les deux électrons de même énergie, où l'énergie d'échange et de corrélation est fonctionnelle pour les deux densités de spin : haut et bas à savoir et qui désignent respectivement les densités d'électrons associés aux états de spin up et down. L'équation (II.34) se met sous cette forme

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.34})$$

Avec :

Où $\epsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogènes.

II.9- Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Les méthodes dites GGA (*Generalized gradient approximation*), parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II. 35})$$

En pratique, les méthodes de GGA traitent séparément la partie d'échange et la partie de corrélation. Leur formulation est basée uniquement sur des principes mathématiques. Les méthodes plus utilisées sont celles proposées par Perdew, Becke, Perdew et Wang [21] (PW86 et PW91), et par Perdew, Burke et Ernzerhof [22] sous sa forme initiale (PBE) ainsi que sous sa forme modifiée (rPBE) [23]. Ces méthodes permettent d'améliorer dans de nombreux cas, des résultats de la liaison et donc de donner de meilleurs résultats sur les énergies totales et de meilleures géométries pour les liaisons faibles, et des bandes interdites plus importants que la LDA [24]. Ainsi la GGA apporte des résultats meilleurs que la LDA pour les énergies, la valeur du gap...etc. Cependant, la GGA comme la LDA est peu fiable pour des systèmes à forte corrélation.

II.10- Résolution des équations de Kohn et Sham :

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme suivante $\phi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r})$ (II. 36)

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

La résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des 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 calc

II. 11 –le cycle auto-cohérent :

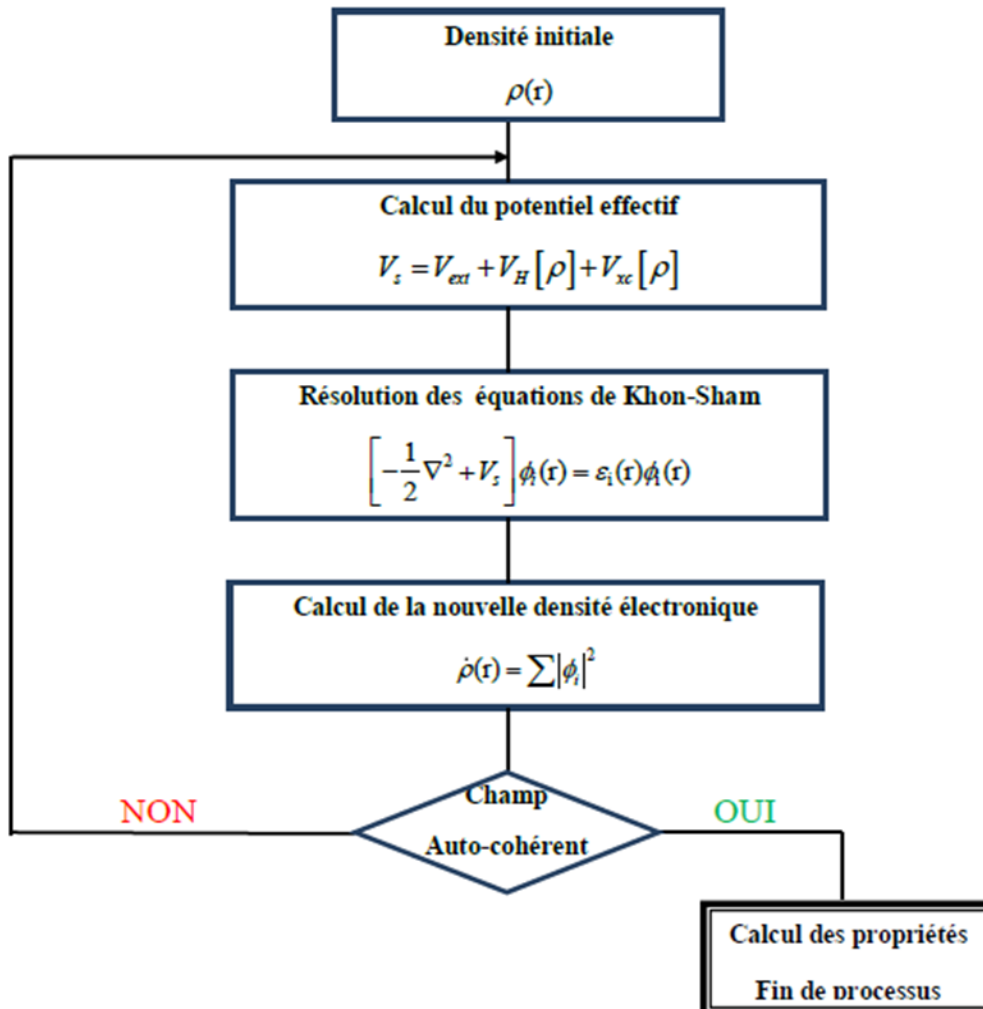


Figure 2: Représentation schématique du cycle auto cohérent dans le cadre de la DFT.

II.12- La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

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 [25], 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.13. La méthode des ondes planes augmentées (APW):

En 1937, Slater [26] 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. Pour faciliter la résolution de l'équation de Schrödinger nous considérons un cristal représenté par un réseau de sphères sans recouvrement centrées sur les différents sites atomiques. Dans cette sphère le potentiel cristallin est remplacé sa moyenne sphérique périodique $V(r)$ (approximation muffin-tin). Dans la zone interstitielle entre les sphères, le potentiel est supposé constant, égale à sa valeur moyenne (zéro muffin-tin):

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.2)) :

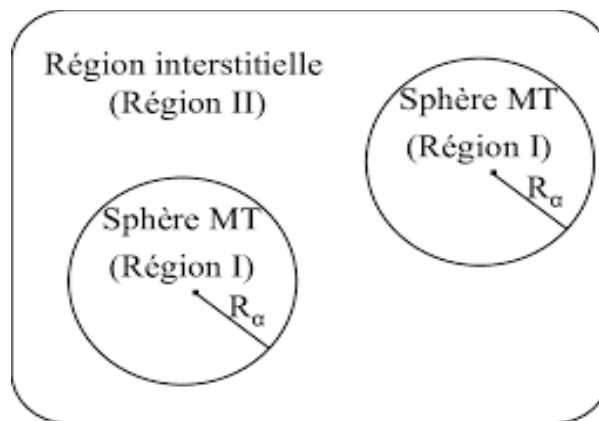


Figure 3: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitiel

II.14. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) :

Afin de résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut calculer les éléments de matrice de l'opérateur de Hamilton pour un ensemble de base donné. Bien que le choix des ondes planes comme fonctions de base soit très attrayant, décrivant les oscillations rapides de la fonction d'onde proche du noyau dans un ensemble d'ondes planes est inefficace. Il est naturel de faire la distinction entre la région de l'espace où les ondes planes décrivent bien les fonctions des ondes et les régions de l'espace autour des atomes, où les fonctions des ondes sont comme un atome. Nous notons le premier par la région interstitielle (INT) et le second par les régions de muffin tin (MT). L'approche des ondes planes augmentées (APW), initialement proposée par Slater [27, 28], utilise un ensemble de base mixte pour les régions INT et MT: dans la région interstitielle, les ondes planes sont utilisées pour représenter les fonctions d'onde, tandis qu'elles se trouvent à l'intérieur des sphères MT les fonctions d'onde sont développées en termes de solutions de l'équation de Dirac relativiste scalaire, qui est résolue pour un ensemble de paramètres d'énergie et pour la composante à symétrie sphérique du potentiel. Les fonctions de base sont identifiées par les indices d'ondes planes interstitielles.

À l'intérieur des sphères MT, les ondes planes sont remplacées par une combinaison linéaire des solutions radiales de l'équation scalaire relativiste de Dirac, de telle sorte que la fonction de base est continue à la limite de la MT-sphère. Par conséquent, les fonctions de base APW sont :

$$\phi_g^{(k)}(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k+g).r} & r \in \text{INT} \\ \sum_L a_L^{\mu g} u_{1,l}^{\mu g}(r') Y_L(r') & r \in \text{MT}_\mu \end{cases} \quad (\text{II. 37})$$

La fonction radiale $u_{1,l}^{\mu g}(r)$ est une solution de l'équation scalaire relativiste de Dirac à l'énergie $E_{1,l}^\mu$, qui peut être calculée à partir des valeurs propres et des charges partielles correspondantes.

Où nous avons noté les solutions radiales de l'équation de Dirac relativiste scalaire pour atome μ par $u_{1,l}^{\mu g}(r)$, $r' = r - \tau^\mu$ est le vecteur de position par rapport au centre τ^μ de l'atome μ , et $L = (l, m)$ est une notation compacte pour le moment cinétique. Pour garder la notation simple, nous n'écrivons pas explicitement la k-dépendance du coefficient $a_L^{\mu g}$.

Cependant, une base APW indépendante de l'énergie définie comme dans l'équation (II. 23), n'offre pas un degré liberté variationnelle suffisante. L'utilisation d'un ensemble de base APW dépendant de l'énergie est possible, mais implique une dépendance en énergie non linéaire de l'opérateur hamiltonien, ce qui accroît considérablement la complexité du problème des valeurs propres. Andersen a proposé [29] de linéariser ce problème de valeur propre non linéaire en utilisant des combinaisons linéaires des fonctions radiales $u_{1,l}^{\mu g}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{u}_{1,l}^{\mu g}(r)$ en ce qui concerne l'énergie, de telle sorte que la fonction de base et ses premières dérivées sont continues à la limite de la sphère MT. Les fonctions de base résultantes sont appelées ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et sont données par

$$\phi_g^{(k)}(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k+g).r} & r \in \text{INT} \\ \sum_L [a_L^{\mu g} u_{1,l}^{\mu g}(r') + b_L^{\mu g} \dot{u}_{1,l}^{\mu g}(r')] Y_L(r') & r \in \text{MT}_\mu \end{cases} \quad (\text{II. 38})$$

La fonction radiale $u_{1,l}^{\mu g}(r)$ est une solution de l'équation scalaire relativiste de Dirac à l'énergie $E_{1,l}^\mu$, qui peut être calculée à partir des valeurs propres et des charges partielles correspondantes.

Afin de décrire les états semi-cœur, l'ensemble de base LAPW peut être complété par des orbitales locales (OL). Contrairement aux fonctions de base LAPW définies dans Eq. (II.23) un orbital local est nul partout dans l'espace à l'exception à l'intérieur de la sphere MT de cet atome, dont il décrit les états semi-cœur. Dans la méthode FL-APW, les orbitales locales pour un moment angulaire l sont construites comme une combinaison linéaire d'une solution $u_{2,l}^\mu$ de l'équation d'onde relativiste scalaire à l'énergie $E_{2,l}^\mu$ de l'état semi-cœur et les solutions radiales $u_{1,l}$ et $\dot{u}_{1,l}$ utilisées pour décrire les états de valence. Les coefficients de cette combinaison linéaire sont déterminés de telle sorte que les fonctions de base résultantes et leur dérivée radiale soient égales à zéro à la limite muffin-étain:

$$\phi_{LO}^{(k)}(r) = \begin{cases} 0 & r \in \text{INT} \\ \sum_L [a_L^{\mu,LO} u_{1,l}^\mu(r') + b_L^{\mu,LO} \dot{u}_{1,l}^\mu(r') + c_L^{\mu,LO} u_{2,l}^\mu] Y_L(r') & r \in \text{MT}_\mu \end{cases} \quad (\text{II. 39})$$

Les solutions radiales $u_{1,l}^\mu(r)$ et leurs dérivées d'énergie $\dot{u}_{1,l}^\mu(r)$ résolvent les équations

$$\begin{aligned} [\hat{H}^{\mu, sph} - E_{1,l}] r u_{1,l}^\mu(r) &= \left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V^{\mu, sph}(r) - E_{1,l} \right] r u_{1,l}^\mu(r) = 0 \\ [\hat{H}^{\mu, sph} - E_{1,l}] r \dot{u}_{1,l}^\mu(r) &= \left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V^{\mu, sph}(r) - E_{1,l} \right] r \dot{u}_{1,l}^\mu(r) = 0 \end{aligned}$$

La dérivée de l'énergie $\dot{u}_{1,l}^\mu(r)$ et la fonction radiale $u_{1,l}^\mu(r)$ sont orthogonales et $u_{1,l}^\mu(r)$ est normalisé

$$\begin{aligned}\int r^2 u_{1,l}^\mu(r) u_{1,l}^\mu(r) dr &= 1 \\ \int r^2 u_{1,l}^\mu(r) \dot{u}_{1,l}^\mu(r) dr &= 0 \\ \int r^2 \dot{u}_{1,l}^\mu(r) \dot{u}_{1,l}^\mu(r) dr &= N_l^\mu\end{aligned}$$

L'opérateur Hamiltonien $\hat{H}^{\mu, sph}$ dans Eq. (II.25) contient le terme $-\frac{1}{2}\Delta$, qui agit en tant qu'opérateur pour l'énergie cinétique. Lorsque nous calculons des éléments de matrice, nous utilisons à la place une forme symétrisée de l'opérateur d'énergie cinétique afin d'obtenir une matrice hamiltonienne hermitienne.

$$-1/2\overset{\Rightarrow}{\Delta} \rightarrow -1/4\overset{\leftarrow}{\Delta} - 1/4\overset{\Rightarrow}{\Delta}$$

où la double flèche indique si l'opérateur de Laplace différencie les objets à sa gauche ou à sa droite. Par conséquent, la partie sphérique de la matrice hamiltonienne est donnée par

$$\begin{aligned}H_{g,g'}^{\mu, sph} &= \sum_L \int dr r^2 [a_L^{\mu, g} u_{1,l}^\mu + b_L^{\mu, g} u_{1,l}^\mu]^* \hat{H}^{\mu, sph} [a_L^{\mu, g'} u_{1,l}^\mu + b_L^{\mu, g'} u_{1,l}^\mu] \\ &= \sum_L [(a_L^{\mu, g})^* a_L^{\mu, g'} E_{1,l} + \frac{1}{2} (a_L^{\mu, g})^* b_L^{\mu, g'} + \frac{1}{2} (b_L^{\mu, g})^* a_L^{\mu, g'} + (b_L^{\mu, g})^* b_L^{\mu, g'} E_{1,l} N_l^\mu]\end{aligned}$$

La partie non sphérique du potentiel est étendue à un produit de fonctions radiales et d'harmoniques sphériques:

$$V^{\mu, NS}(r) = \sum_L V_L^\mu(r) Y_L(r)$$

Définir les éléments de la matrice

$$\begin{aligned}I_{l',l,L''}^{\mu, u, u} &= \int dr r^2 u_{1,l'}^\mu u_{1,l}^\mu(r) V_{L''}^\mu(r) \\ I_{l',l,L''}^{\mu, \dot{u}, u} &= \int dr r^2 u_{1,l'}^\mu \dot{u}_{1,l}^\mu(r) V_{L''}^\mu(r) \\ I_{l',l,L''}^{\mu, \dot{u}, u} &= \int dr r^2 \dot{u}_{1,l'}^\mu u_{1,l}^\mu(r) V_{L''}^\mu(r) \\ I_{l',l,L''}^{\mu, \dot{u}, \dot{u}} &= \int dr r^2 \dot{u}_{1,l'}^\mu \dot{u}_{1,l}^\mu(r) V_{L''}^\mu(r)\end{aligned}$$

et leurs contractions avec les coefficients de Gaunt

$$\begin{aligned}t_{L',L}^{\mu, u, u} &= \sum_{L''} I_{l',l,L''}^{\mu, u, u} G(L', L, L'') \\ t_{L',L}^{\mu, u, \dot{u}} &= \sum_{L''} I_{l',l,L''}^{\mu, u, \dot{u}} G(L', L, L'')\end{aligned}$$

$$t_{L',L}^{\mu,\dot{u},u} = \sum_{L''} I_{L',L,L''}^{\mu,\dot{u},u} G(L',L,L'')$$

$$t_{L',L}^{\mu,\dot{u},\dot{u}} = \sum_{L''} I_{L',L,L''}^{\mu,\dot{u},\dot{u}} G(L',L,L'')$$

Nous pouvons écrire la contribution non sphérique à l'hamiltonien comme suit:

$$H_{g,g'}^{\mu, sph} = \sum_{L,L'} [(a_{L'}^{\mu,g})^* t_{L',L}^{\mu,u,u} a_L^{\mu,g'} + (b_{L'}^{\mu,g})^* t_{L',L}^{\mu,\dot{u},\dot{u}} b_L^{\mu,g'} + (a_{L'}^{\mu,g})^* t_{L',L}^{\mu,u,\dot{u}} b_L^{\mu,g'} + (b_{L'}^{\mu,g})^* t_{L',L}^{\mu,\dot{u},u} a_L^{\mu,g'}]$$

II.15-La méthode APW + lo :

Un avantage évident de l'ensemble de base APW, Eq. (II.22), sur l'ensemble de base LAPW, Eq. (II.23), est que l'ensemble de base APW ne souffre pas de la rigidité due à l'imposition de la contrainte de continuité sur la première dérivée des fonctions de base LAPW. Les orbitales locales peuvent être utilisées pour substituer la liberté variationnelle manquante de la base APW. L'ensemble de base résultant est appelé APW lo . Contrairement aux orbitales locales décrites ci-dessus (et aux lettres abrégées), qui servent à décrire les états semi-centraux, les orbitales locales pour APWo (qui sont abrégées en los), sont générés à partir de la fonction d'onde radiale et de sa dérivée d'énergie, évalués aux mêmes paramètres d'énergie que les APW:

$$R_L^{lo}(r) = a_L^{lo} \mu_{1,l}(r) + b_L^{lo} \dot{\mu}_{1,l}(r)$$

Où le coefficient a_L^{lo} est fixé à 1 et b_L^{lo} est choisi tel que $R_L^{lo} = 0$ à la limite MT. La fonction de base résultante

$$\phi_{lo}^{(k)}(r) = \begin{cases} 0 & r \in \text{INT} \\ \sum_L [a_L^{lo} u_{1,l}^\mu(r') + b_L^{lo} \dot{u}_{1,l}^\mu(r')] Y_L(r') & r \in \text{MT}_\mu \end{cases} \quad (II.40)$$

Présente un pli au niveau de la limite du MT comme les APW. Ce coude contribue au terme A l'intérieur des MT-sphères, les ondes planes sont remplacées par une combinaison linéaire de la radiale

II.16-Amélioration de la méthode FP-LAPW :

L'objectif de la méthode FP-LAPW est d'acquérir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [30]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de

choisir les énergies E au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie: Par exemple, les matériaux avec des orbitales $4f$ [30] et les éléments des métaux de transition C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation:

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

II.17- Le code de calcul Wien2k :

Le code WIEN2k se compose de nombreux programmes individuels et la plupart d'entre eux ont leur propre fichier d'entrée. Bien que cela semble très fastidieux au début, il y a des entrées par défaut pour tous les programmes et plusieurs outils pour modifier les paramètres les plus importants à la volée. Dans w2web, la prochaine étape serait de vérifier la symétrie de la structure nouvellement générée et générer les fichiers d'entrée pour le Calcul SCF (initialiser @ w2web). L'utilisateur peut fournir quelques paramètres (nécessaires uniquement si l'on veut changer les valeurs par défaut, voir ci-dessous) et exécutez les étapes suivantes en mode batch ou étape par étape

- **nn**: détermine les distances entre tous les atomes jusqu'à deux fois la distance de plus proche voisin. De plus, il vérifie les sphères qui se chevauchent et émet un message d'erreur si les sphères se chevauchent. Il vérifie également si des éléments identiques ont le même environnement et les regroupe éventuellement en ensembles équivalents.
- **sgroup**: vérifie la structure et détermine le groupe spatial. Il regroupera les atomes en ensembles équivalents selon les positions de Wyckoff du groupe spatial correspondant. De plus, il vérifiera et déterminera la plus petite cellule possible (primitive) et créera le fichier de structure correspondant si nécessaire. Par exemple, si l'on entre dans la structure NaCl en tant que structure cubique primitive avec quatre atomes Na et quatre Cl, cela créera automatiquement une cellule primitive FCC avec un seul atome de Na et Cl.
- **symmetry**: recherche les opérations de symétrie du groupe d'espace ainsi que la symétrie du groupe de points de chaque atome et l'expansion LM correspondante pour la densité / potentiel
- **lstart**: Résout numériquement l'équation radiale de Dirac pour les atomes libres et crée des densités atomiques. En utilisant les valeurs propres (ou la localisation dans les sphères atomiques) de tous les états atomiques, il les regroupe en états de noyau et de valence. Il

sélectionne automatiquement les LO pour les états semi-core et écrit les paramètres d'énergie de départ E_l dans case.in1 (pendant le cycle SCF, ils sont recherchés et adaptés automatiquement pour garantir les meilleurs réglages possibles dans tous les cas).

- **kgen**: génère un k-mesh équidistant décalé ou non décalé avec une densité spécifiée par l'utilisateur dans la partie irréductible de la BZ.

Cycle SCF

Le cycle SCF consiste en WIEN2k d'un flux de travail complexe utilisant plusieurs programmes différents. Les principales étapes sont les suivantes:

- **lapw0**: calcul le potentiel Coulombien et le potentiel d'échange-correlation XC à partir de la densité.
- **lapw1**: calcul les valeurs propres de valence et semi-core et vecteurs propres à tous les points k demandés
- **lapw2**: calcul la densité électronique de valence
- **lcore**: calcul les valeurs propres du coeur et la densité du coeur
- **mixer**: additionne les densités de noyau et de valence et mélange les densité totale avec les densités des itérations précédentes. De plus, il peut mettre à jour les positions atomiques en fonction des forces calculées ainsi que les matrices de densité ou potentiels orbitaux lorsque DFT + U ou méthodes hybrides sur site sont utilisés.

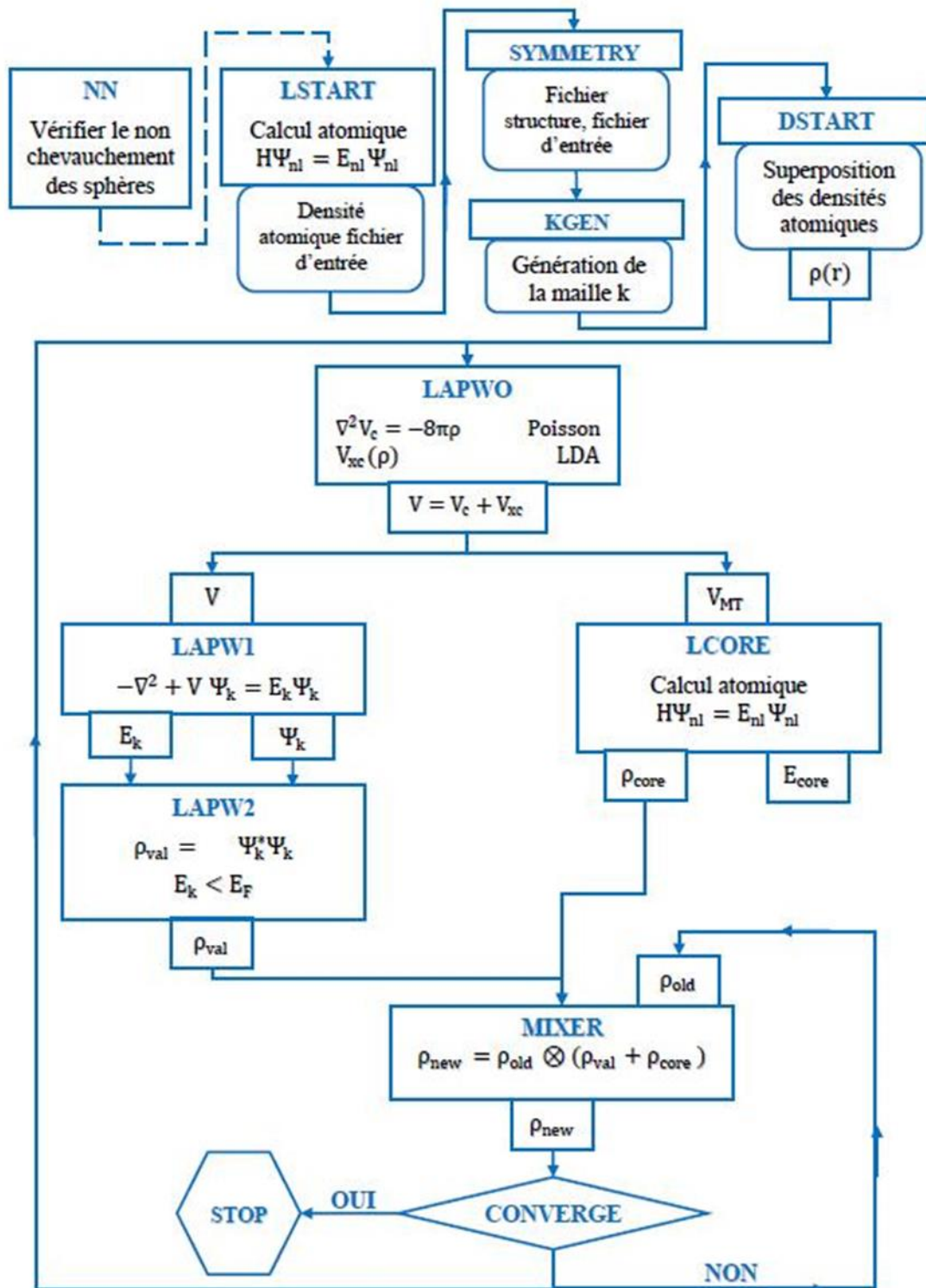
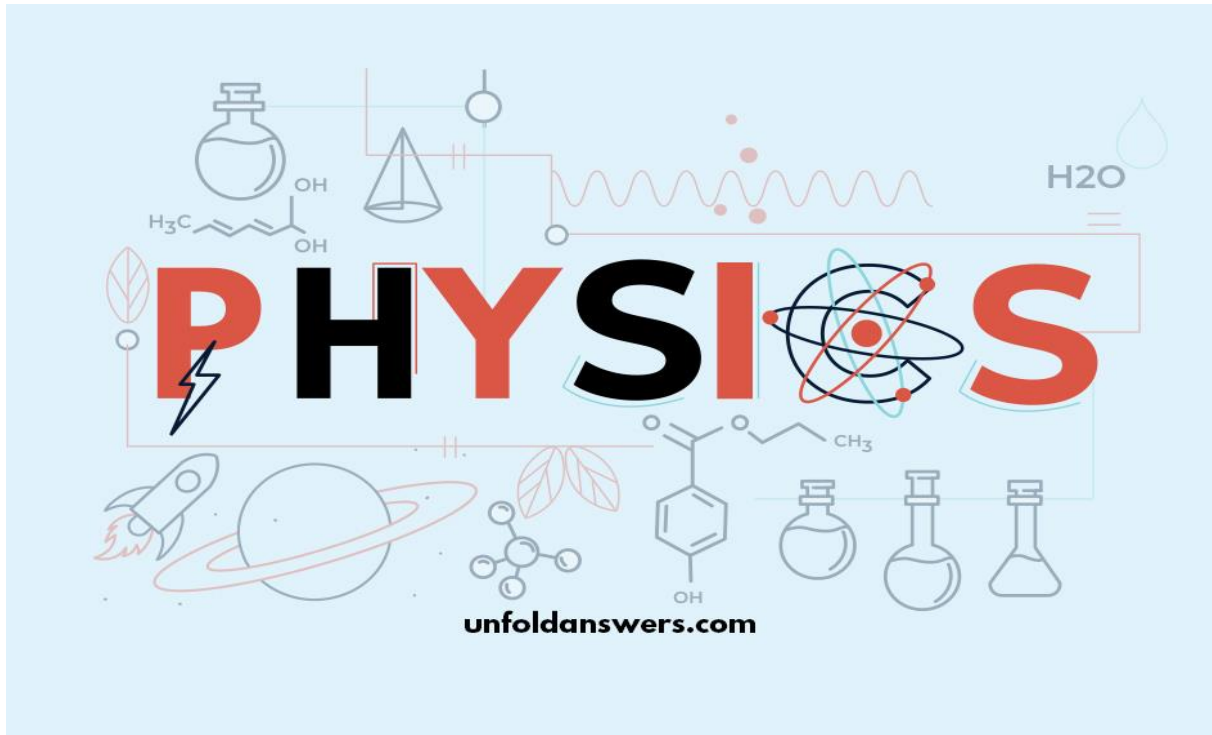


Figure 4: L'organigramme des programmes du code Wien2k.

Chapitre III : Résultat et discussion



III.1-Introduction :

La détermination des propriétés structurales est une première étape très importante pour avoir des informations sur les propriétés du matériau à étudier du point de vue microscopique, ceci avant d'accéder à d'autres propriétés physiques (électroniques, magnétiques, etc. ...). Pour avoir une prédiction sur ces propriétés on utilise les méthodes du premier principe qui sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

III.2-Détails de calcul :

Les calculs de premiers principes sont effectués avec la méthode FP-LAPW, mis en œuvre dans le code Wien2k basé sur la DFT et le potentiel d'échange et corrélation était traitée par approximation GGA-PBE sol(Perdew-Burke-Ernzerhof). Avant d'effectuer les calculs, on a besoin de choisir des paramètres pour lancer les calculs soit à travers des tests de convergences ou donnés à littérature à cet effet on a choisi une énergie de coupure égale et -6 eV pour les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de composé monoxyde de Samarium SmO dopé au (X= Mn, Fe, Co).

SmO dopé X (X=Mn, Fe, Co), à la concentration $x=0.25$ la maille primitive est constituée de 8 atomes par maille on obtient un cristal de structure cubique appartenant au groupe spatial $Fm\bar{3}m$ (N°225).

On a choisi des rayons des sphères muffin-tin pour les atomes Co, Mn et Fe de telle façon que les sphères ne se chevauchent pas. Le $R_{MT} K_{max}$ égale à 7, ce paramètre contrôle la taille de l'ensemble de base dans le calcul (K_{max} est le module du plus grand vecteur \mathbf{K} du réseau réciproque et R_{MT} est le rayon moyen des sphères muffin-tin sachant que les valeurs des rayons muffin-tin des atomes Fe, Mn et Co sont choisies respectivement égales à 2,15, 2,12 et 2,15 unités atomiques (u.a.).

L'expansion des fonctions d'onde a été fixée à $L_{max} = 10$ à l'intérieur des sphères muffin-tin, tandis que la densité de charge a été élargie par le développement de Fourier jusqu'à $G_{max} = 12$ a.u⁻¹, où G_{max} est le plus grand vecteur de l'expansion de Fourier. Un maillage de 12×12×12 points a été utilisé comme base pour l'intégration dans l'échantillonnage de la zone de Brillouin.

On a effectué l'optimisation des paramètres structuraux par la convergence de chaque calcul du cycle self-consistant répété d'itération jusqu'à ce qu'il y ait la convergence. Le critère de la convergence de l'énergie totale est 10^{-6} eV.

Chapitre III : Résultat et discussion

On a utilisé l'équation de Murnaghan [1] pour Ajuster (fitting) les courbes de l'énergie en fonction de volume pour déterminer les propriétés structurales de SmO, $\text{Sm}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$, $\text{Sm}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$ et $\text{Sm}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}$

Les constantes des réseaux sont trouvées à partir du minimum de ces courbes en utilisant la relation suivante :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right) \quad (\text{III.1})$$

On a trouvé le module de compressibilité (B) par expression suivante :

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

Nous avons calculé la première dérivée de module de compressibilité (B') à partir de la relation suivante :

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

III.3-L'énergie de formation :

L'énergie de formation c'est l'énergie nécessaire à fournir aux atomes libres pour former (assembler) le matériau. C'est une mesure de l'intensité de la force qui se lie à l'ensemble des atomes qui sont en corrélation avec la stabilité structurale de l'état fondamental.

L'énergie de formation d'un cristal (E_F) est définie comme étant la différence entre l'énergie du cristal, et la somme des énergies des éléments constituant ce cristal, dans leurs états standards (un corps est dit à l'état standard lorsqu'il est pur, non mélangé et dans son état physique le plus stable).

Si l'énergie de formation est négatif donc le composé peut former et être stable thermodynamiquement.

Le composé SmO existe expérimentalement, et l'énergie de formation de $\text{Sm}_{1-x}\text{X}_x\text{O}$ donné par la relation suivante :

$$E_F = E_{\text{tot}} (\text{Sm}_{0.75} \text{X}_{0.25} \text{O}) - [E (\text{Sm}) + E(\text{X}) + E(\text{O})] \quad (\text{III.4})$$

Où :

E_{TOT} , $E(\text{Sm})$, $E(\text{X})$ et $E(\text{O})$ sont les énergies totales du composé $\text{Sm}_{0.75} \text{X}_{0.25} \text{O}$ et des atomes Sm, X et O

Nous remarquons au tableau que les trois composés ayant une énergie de formation négatives, donc nous constatons que nos composés sont stable thermodynamiquement.

Chapitre III : Résultat et discussion

Composés	L'énergie de formation E_F
SmO	-0.5235 Ry
Sm_{0.75}Mn_{0.25}O	-0.512 Ry
Sm_{0.75}Fe_{0.25}O	-0.5016 Ry
Sm_{0.75}Co_{0.25}O	-0.495 Ry

Tableau.12: Energie de formation de composé Sm_{0.75} X_{0.25} O (X=Mn, Fe, Co)

III.3.1-Les structures cristallines des composé Sm_{0.75} X_{0.25}O (X= Mn , Fe et Co) :

Dans cette structure, la maille conventionnelle est cubique face centré avec un espace de Groupe Fm N°225 qui contient huit atomes, l'atome de:

- **Sm** occupe les positions (0 ; 1/2 ; 1/2) (1/2 ; 0 ; 1/2) (1/2 ; 1/2 ; 0) ;
- L'atome **X= Fe, Mn et Co** (0 ; 0 ; 0) ;
- l'atome **O** (0 ; 1/2 ; 0) (0 ; 0 ; 1/2) (1/2 ; 0 ; 0)

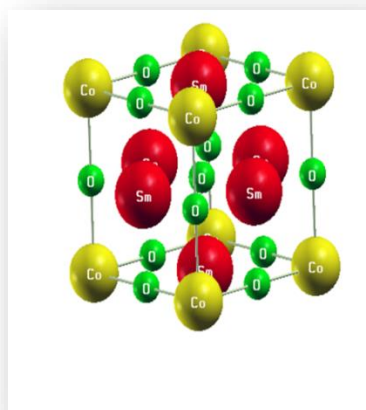
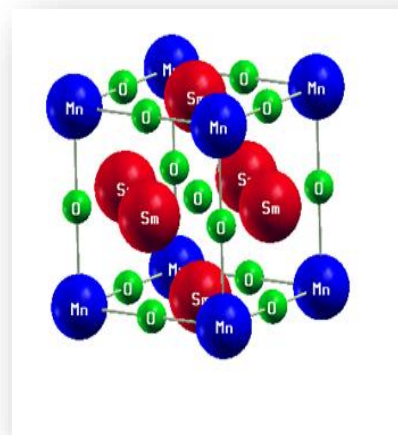
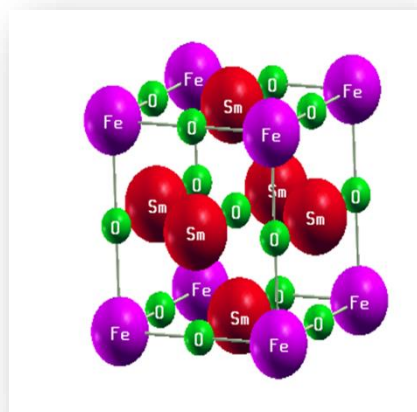


Figure 5: structure cristallines des composé : SmO, Sm_{0.75} Fe_{0.25} O , Sm_{0.75} Mn_{0.25} O et Sm_{0.75} Co_{0.25} O

Chapitre III : Résultat et discussion

III.3.2. Paramètres structuraux :

On a tracé la variation de l'énergie en fonction de volume pour les quatre structures afin de déterminer les paramètres structuraux avec l'ajustage par l'équation d'état EOS du Murnaghan[5]. Ces courbes sont affichées sur la figure III.2

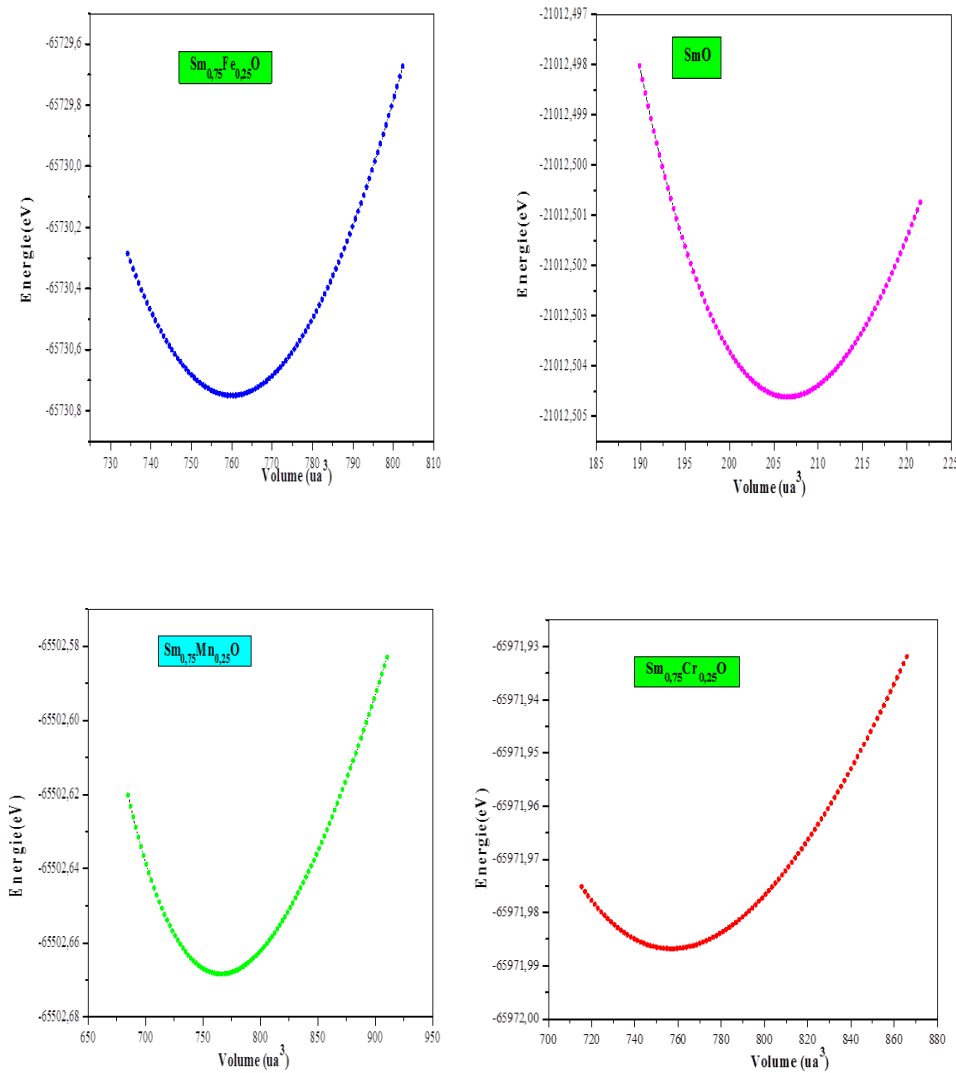


Figure 6: Les variations des énergies totales en fonction des volumes des composés , SmO ,

$\text{Sm}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$, $\text{Sm}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$ et $\text{Sm}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}$

Pour déterminer les différentes propriétés de l'état fondamental, il est nécessaire de procéder à l'optimisation de l'énergie totale pour le système étudié. La procédure commune utilisée pour déterminer ces propriétés consiste à effectuer un calcul « Self-consistant » de l'énergie totale pour les différentes valeurs de volume de la maille élémentaire (a_0).

Chapitre III : Résultat et discussion

Par la suite, on détermine les paramètres structuraux à l'équilibre comme la constante du réseau d'équilibre (a_0), le module de compressibilité (B) et sa première dérivée par rapport à la pression (B') et le minimum de l'énergie totale (E_0) de SmO et $\text{Sm}_{1-x}\text{X}(\text{Mn,Fe,Co})_x\text{O}$.

Les différents paramètres structuraux sont présentés au tableau III.2 tels que les constantes des réseaux (a), les modules de compressibilités (B) et leurs premiers dérivés (B') de SmO et $\text{Sm}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ à la concentration $x=0.25$, ainsi que d'autres calculs théorique [2,3] et expérimentale [4]

Tableau 11: Les paramètres structuraux tels que les constantes des réseaux (a), les modules de compressibilités (B) et leurs premières dérivées (B') des composés SmO , $\text{Sm}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$, $\text{Sm}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$ et $\text{Sm}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}$

	E_{form}	a	B	B'	E_{min}
SmO	-0.523Ry	4.9655 4.96 ^a 5.026 ^b	120.82	5.056	-21012.504614
$\text{Sm}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$	-0.512Ry	4.8415	130.066	5.24	-65502.668398
$\text{Sm}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$	-0.5016Ry	4.8284	127.23	4.82	-65730.75486
$\text{Sm}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}$	-0.495Ry	4.8222	134.23	4.99	756.90254

^aref [5]

^bref [6]

III.4-Propriétés électroniques :

Les propriétés électroniques du solide (structure de bande et densité d'état) dépendent essentiellement de la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction, ainsi que de la valeur du gap.

III.4.1-Structure de bande :

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergies possibles en fonction du vecteur d'onde caractérisant les électrons d'un solide de façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises [5] dans certains intervalles, séparées par des "bandes" d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes.

Chapitre III : Résultat et discussion

Les Figures III.4 III.5 et III.6 présentent les structures de bande d'énergie des composés $\text{Sm}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ ($\text{X} = \text{Mn}, \text{Fe}$ et Co) calculées en utilisant l'approximation GGA-PBEsol selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

Le centre de la zone de Brillouin est noté Γ , on trace la structure de bande des ces composés pour les deux directions spin up (bleu) et spin down (rouge) dans l'intervalle $[-10, 10\text{eV}]$ de telle façon que E_F situé au milieu de la bande interdite $E_F = 0$. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction pour les composés $\text{Sm}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ ($\text{X} = \text{Mn}, \text{Fe}$ et Co)

On remarque que le minimum de la bande conduction et le maximum de la bande de valence des composés $\text{Sm}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$ $\text{Sm}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$ située au niveau de Fermi de la première zone de Brillouin, présente un chevauchement ; c.à.d. une transition des électrons entre la bande de valence et la bande de conduction à la température 0K précisément au point Γ , cette transition d'électron prouve que les composés étudiés sont des métaux. Tandis que les structures de bande des spins majoritaires (up) des composés $\text{Sm}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}$ présentent des chevauchements donc c'est un métal, par contre les spins minoritaires (down) présentent de petites valeurs de gaps juste pour le composé SmO dopé Co donc c'est un semi-conducteur ce qui confirme généralement le caractère demi-métallique pour $\text{Sm}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}$, on signale un gap demi métallique égale 0.0135eV (c'est le petit écart entre le maximum (minimum) de la bande de conduction (valence) et le niveau de Fermi, respectivement) et un écart demi métallique ferromagnétique égale 0.305eV .

On remarque un pseudo gap dans la bande de valence pour le composé $\text{Sm}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$ pour les spins minoritaires. Nous constatons qu'il y a une possibilité de déclencher le caractère demi-métallique dans ce composé soit à travers d'une autre approximation ou on diminue la concentration de dopage de Fe.

Chapitre III : Résultat et discussion

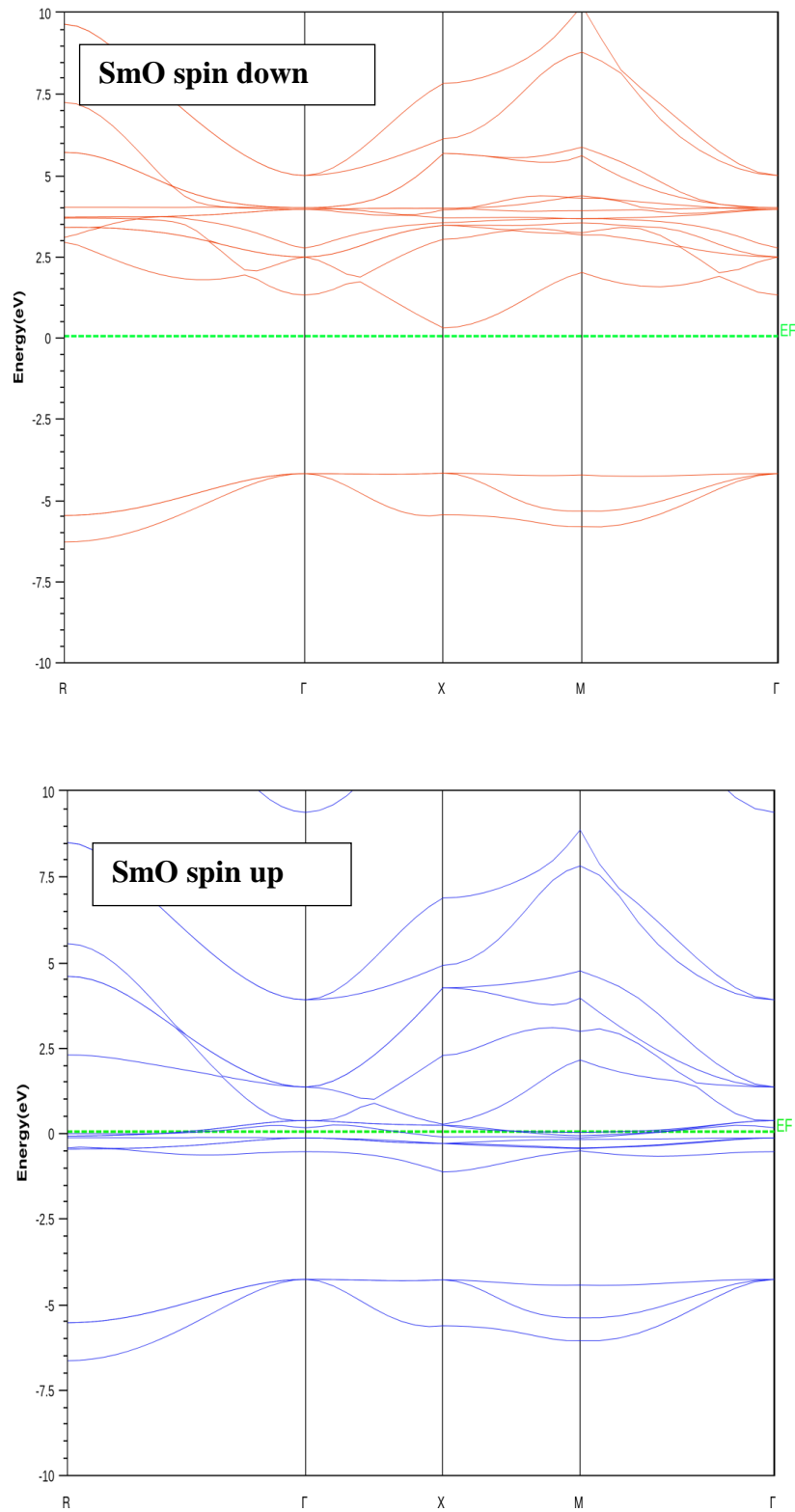


Figure 7: Structures de bandes électroniques de composé SmO

Chapitre III : Résultat et discussion

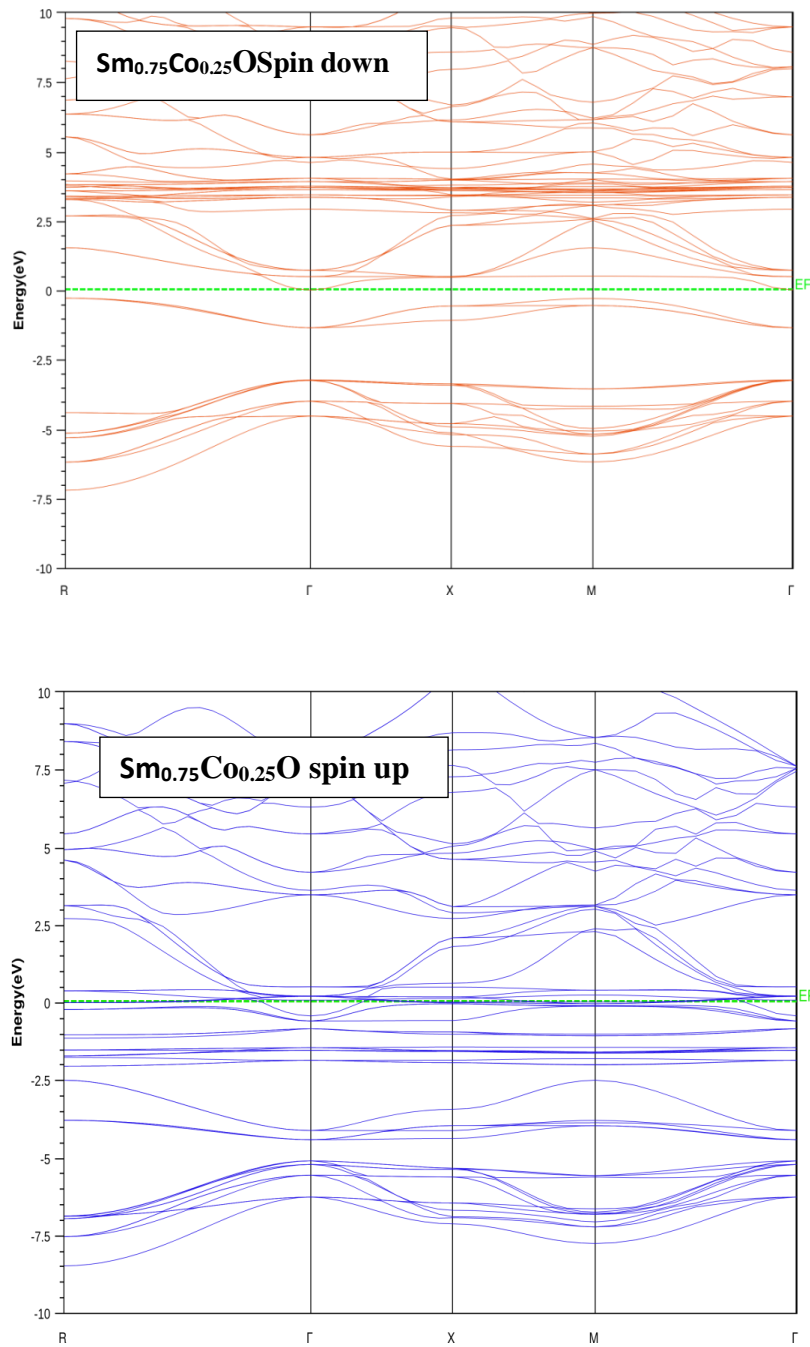
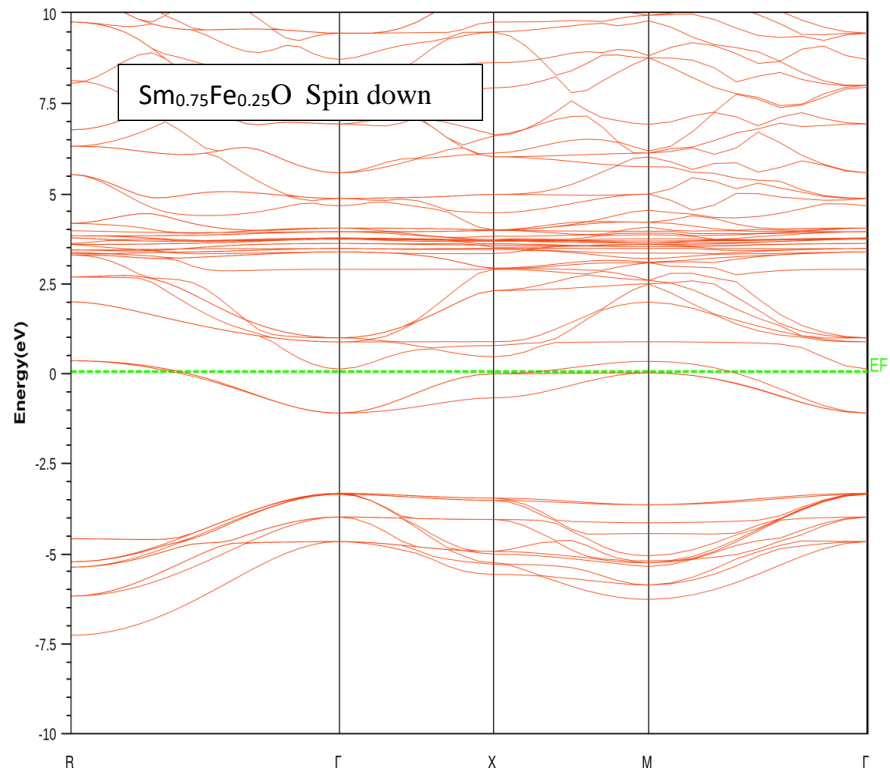


Figure 8: Structures de bandes électroniques de composé $\text{Sm}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}$

Chapitre III : Résultat et discussion



Chapitre III : Résultat et discussion

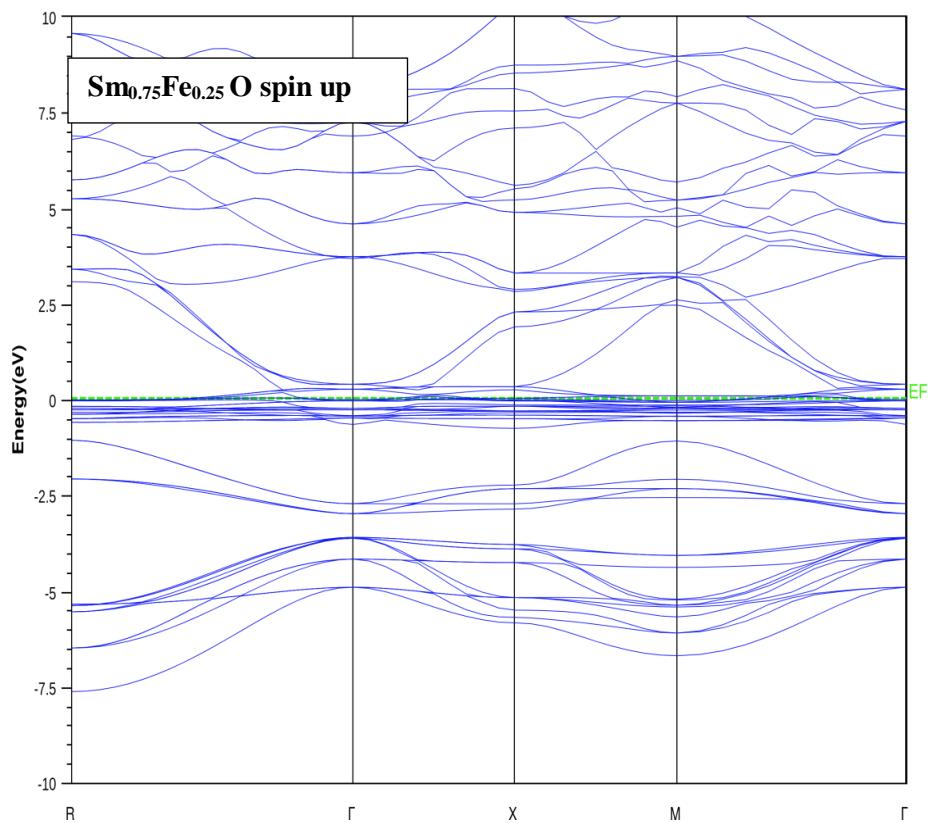
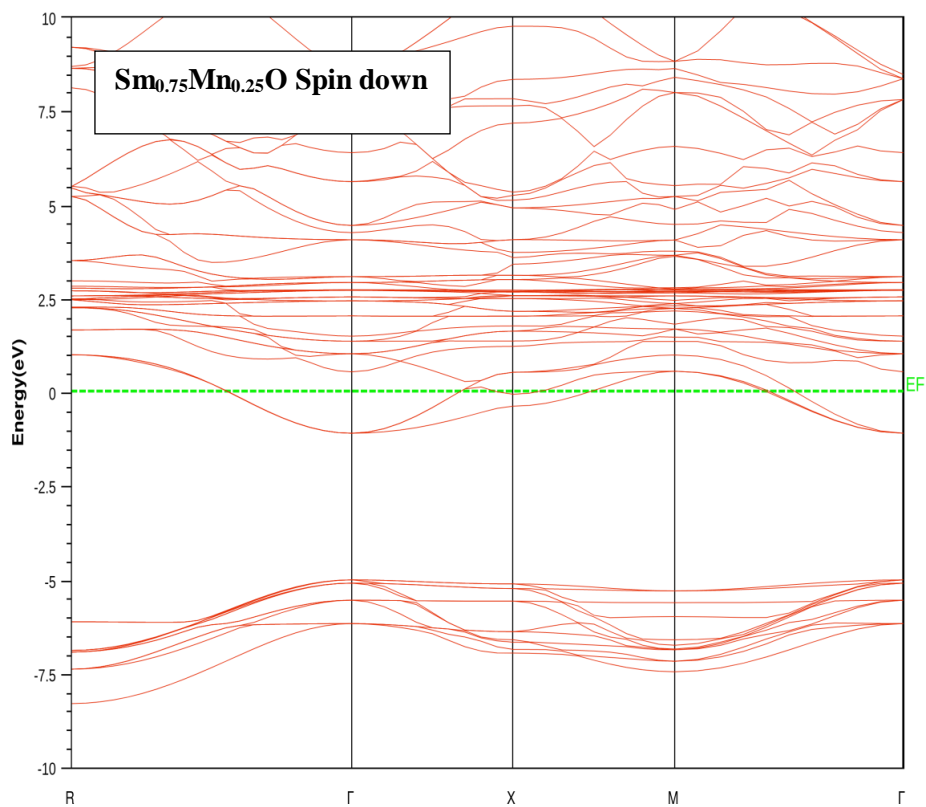


Figure 9: Structures de bandes électroniques de composé $\text{Sm}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$



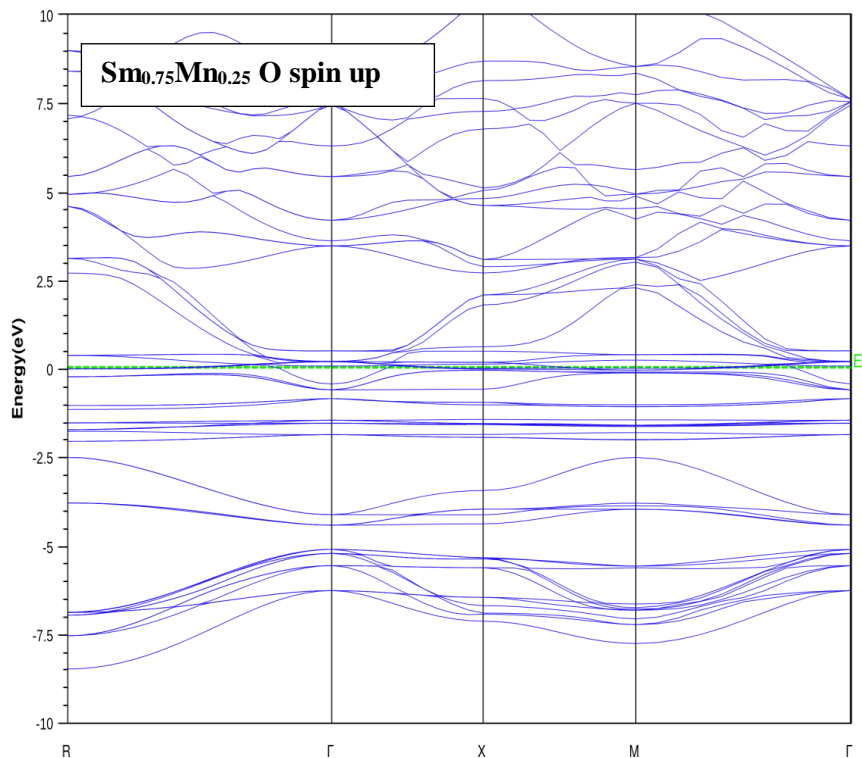


Figure 10: : Structures de bandes électroniques de composé $\text{Sm}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$

III.4.3-Densité d'états électroniques (DOS) :

Pour expliquer l'origine du caractère demi-métallique dans les composés $\text{Sm}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}$ Nous avons étudié la topologie des densités d'états (DOS) autour de niveau de Fermi (E_F) .

Les figures (III.-7-8-9) représentent la densité d'état total et partielle des atomes de composés $\text{Sm}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ ($\text{X} = \text{Mn}, \text{Fe}$ et Co) calculée par GGA PBE sol.

Afin d'étudier les propriétés magnétiques il est nécessaire de calculer la densité d'états électronique (DOS). Un moment magnétique apparaît lorsque la densité de spin up ou down est majoritaire par rapport à l'autre.

D'après les figures III.7 III.8 et III.9, il est clair aussi que l'atome de transition Mn, Fe, Co influe sur le DOS total de composés.

L'atome de transition cobalt a une grande contribution dans la bande de valence et représente une antisymétrie par rapport aux bandes minoritaires et majoritaires par contre l'atome de Smaruim contribue fortement dans la bande de conduction ceci est visible grâce à l'intervalle $[-10; 10]$, ainsi on voit clairement la même chose pour les atomes X (Mn, Fe).

Chapitre III : Résultat et discussion

Pour les spins Up et Down on peut caractériser trois zone pour le composé **Sm_{0.75}Co_{0.25}O**

- **Zone (1) :** [-10 , -3] eV : on remarque la contribution de l'atome d'oxygène en spin majoritaire

Zone (2) [-1, 1] eV : on remarque la contribution de l'atome de cobalt en spin majoritaire

Zone (3) [1, 5] eV : on remarque la contribution de l'atome samarium en spin minoritaire

Pour les spins Up et Down on peut caractériser trois zone pour le composé **Sm_{0.75}Fe_{0.25}O** :

- **Zone (1)** [-10 , -3]eV on remarque la contribution de l'atome d'oxygène en spin up

Zone (2) [-3, 3] eV : on remarque la contribution de l'atome de fer en spin up

Zone (3) [3, 10] eV: on remarque la contribution de l'atome de Sm en spin down

Pour les spins Up et Down on peut caractériser trois zone pour le composé **Sm_{0.75}Mn_{0.25}O** :

- **Zone(1) :** [-10,-5]eV : on remarque la contribution de l'atome d'oxygène en spin majoritaire

Zone (2) [-5,-2.5] eV : on remarque la contribution de l'atome de Manganèse en spin majoritaire

Zone (3) [-2.5 ,7.5] eV : on remarque la contribution de l'atome samarium en spin minoritaire ,ainsi une hybridation forte entre les états (f) et (d) de l'atome Sm et Mn

Chapitre III : Résultat et discussion

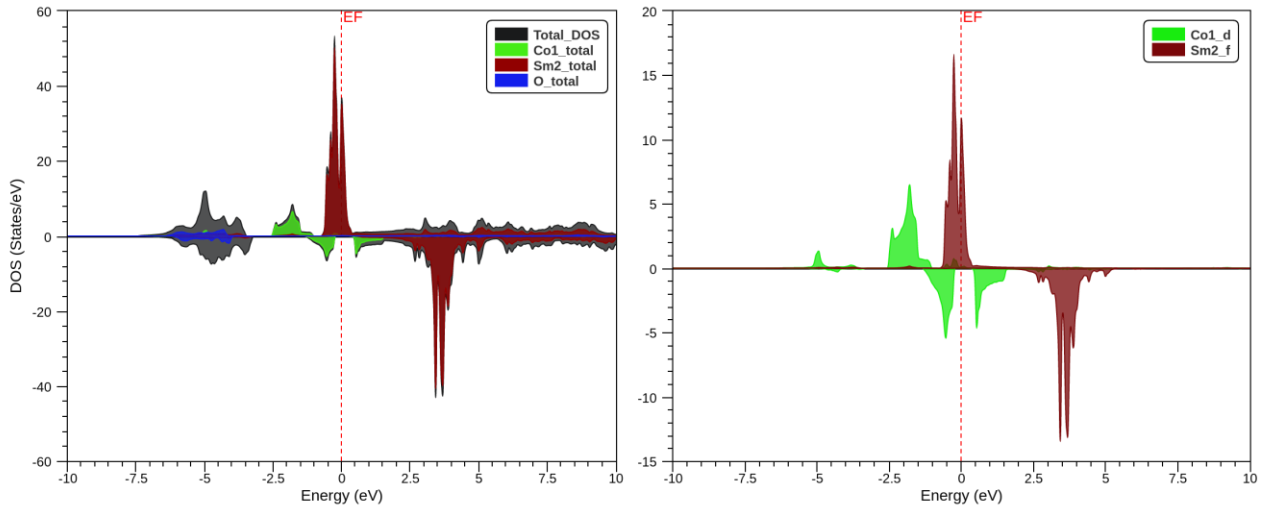


Figure 11: Les DOS des spins up et spins down d' $\text{Sm}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}$

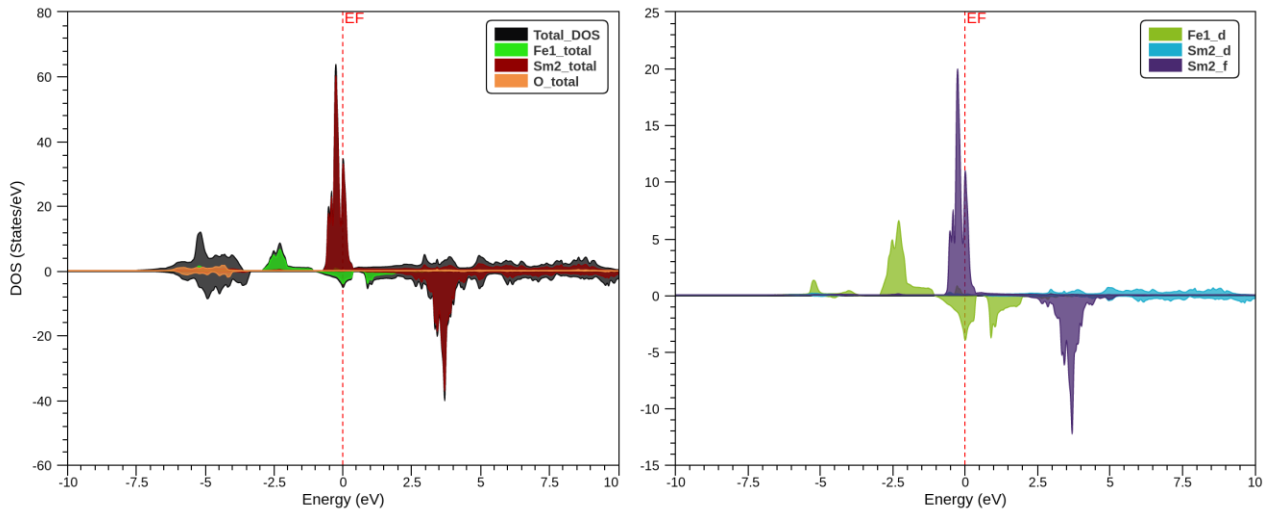


Figure 12: Les DOS des spins up et spins down d' $\text{Sm}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$

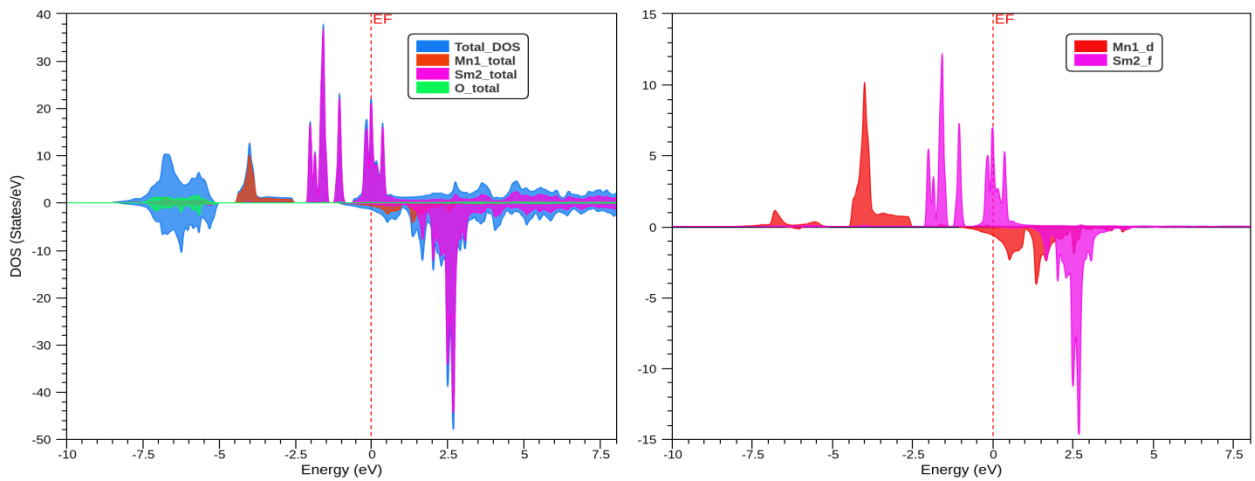


Figure 13: : Les DOS des spins up et spins down d' $\text{Sm}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$

Chapitre III : Résultat et discussion

III.5-Propriétés magnétiques :

Dans une première étape et pour comprendre les propriétés électroniques et magnétiques du composé $\text{Sm X}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co})$, les calculs de la structure électronique sont réalisés. Nous notons que les présents calculs ont été effectués en utilisant l'approche GGA PBE sol

III.5.1-Moment Magnétique :

Le moment magnétique de spin est défini par la différence entre le nombre d'occupation total des orbitales de spins majoritaires et nombre d'occupation total des orbitales de spins minoritaires, respectivement.

Tableau 12: Les moments magnétiques total et interstitiels des atomes Mn, Fe, Co, Sm et O qui constitue les composés $\text{Sm}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ (X= Mn, Fe et Co)

	G_{HM}	G_H MF	M_{tot}	M_{Sm}	M_{Mn}	M_{Fe}	M_{Co}	M_O	M_{Inter}
SmO	0.29	4.4 677	5.885 2	5.599 9				-0.095	0.38
Sm_{0.75}Mn_{0.25}O			21.37 39	5.391 4	4.2173			0.108	0.873
Sm_{0.75}Fe_{0.25}O			20.16 32	5.414		3.07 3		-0.12	0.995
Sm_{0.75}Co_{0.25}O	0.0136	0.3 05	19.00	5.419			1.99	-0.19	0.946

On note que le moment magnétique total est entre 5 et 21 μ_B pour les composés $\text{Sm}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ X=(Mn, Fe et Co). Le moment magnétique de l'atome Sm est 5.59 μ_B , le moment magnétique de l'atome X (X= Mn, Fe et Co) est inférieure par rapport aux moments magnétiques totaux. On constate toujours du tableau III.3 que la contribution de l'atome Sm est beaucoup plus grande que celle de l'atome X (X= Mn, Fe et Co) au niveau de Fermi, le moment magnétique totale de composé $\text{Sm}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$ est élevé alors le magnétisme s'appartient de l'atome de Mn, ainsi le moment magnétique de l'atome O est négligeable, Finalement On constate que le caractère des composés $\text{Sm}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ (X= Mn, Fe et Co) est magnétique.

III.5.2- Les interactions d'échanges

Nous avons utilisé les résultats des structures de bandes électroniques pour calculer les couplages d'échanges entre d'impureté magnétique de manganèse (Mn) et les bandes de valence et de conduction tels que les constantes d'échanges $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$. Le paramètre $N_{0\alpha}$

Chapitre III : Résultat et discussion

décrit l'interaction d'échange s-d entre les états 3d de d'impureté magnétique de Mn et les états (s) de la bande de conduction, tandis que le paramètre $N_0\beta$ décrit l'interaction d'échange p-d entre les états 3d de (Mn) et les états (p) de la bande de valence. Ces deux paramètres d'échanges importants pour le composé d' $\text{Sm}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ ($\text{X}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$). Ils sont déterminés à partir de la théorie du champ moyen par les expressions suivantes [5,6] :

$$N_0\alpha = \frac{\Delta E_c}{x\langle S \rangle} \quad (\text{III.5})$$

$$N_0\beta = \frac{\Delta E_v}{x\langle S \rangle} \quad (\text{III.6})$$

Avec $\Delta EC = E_{c\downarrow} - E_{c\uparrow}$ est la séparation (le splitting de spin) entre les bords des Bandes de conduction des spins minoritaires et majoritaires et les $\Delta EV = E_{v\downarrow} - E_{v\uparrow}$ Est la séparation entre les bords des bandes de valence de spin minoritaires et majoritaires ou point de haut symétrie. Le $\langle S \rangle$ est demi-moment magnétique total par l'atome de Mn [6] et le x c'est la concentration de l'atome Mn.

D'autre part, nous avons décrit le caractère d'attraction dans le matériau en déterminant deux paramètres importants de splitting d'échange (P-d) tels que $\Delta x = \Delta EV = E_{v\downarrow} - E_{v\uparrow}$ et $\Delta EC = E_{c\downarrow} - E_{c\uparrow}$. Les résultats des constantes d'échanges $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ et les splitting d'échange Δx^v et Δx^c sont présentés dans le tableau III.4

Tableau 13: Les splitting d'échange Δvx et Δcx les constantes d'échanges $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ des composés d' $\text{Sm}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ ($\text{X}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$)

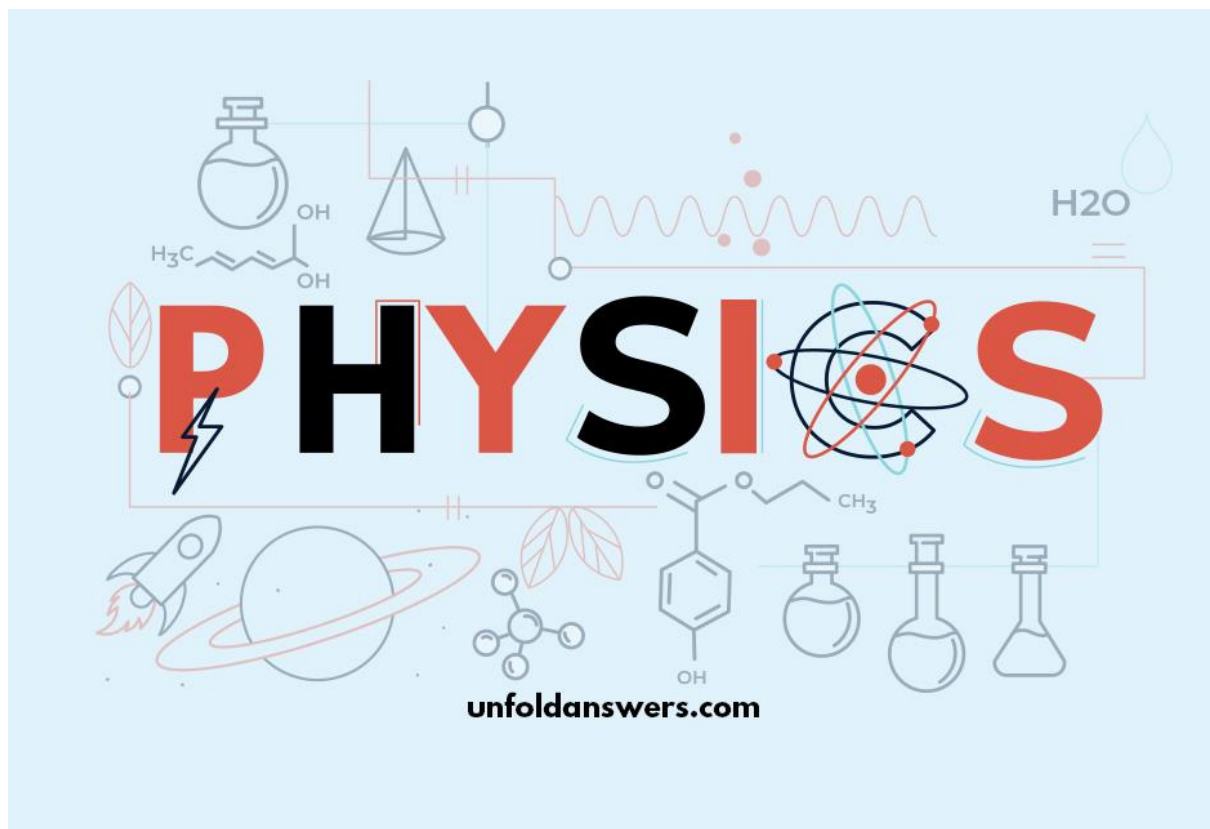
Les atomes de transitions	$\Delta EC = E_{c\downarrow} - E_{c\uparrow}$	$\Delta EV = E_{v\downarrow} - E_{v\uparrow}$	$N_0\alpha$	$N_0\beta$
Mn	-1.15864	-4.56152	-2.2069	-8.293
Fe	0.10010	-1.09081	0.2617	-2.87
Co	0.01302	-1.11699	0.026	-2.234

Nous constatons que le splitting ΔE_v est un splitting en spin de BV entre les états de caractère p de spin down et de spin up correspondant à un échange apparent ferromagnétique et le

Chapitre III : Résultat et discussion

spitting entre BV de spin dn et l'état localisé de spin up correspond un échange frottement antiferromagnétique.

Conclusion



Conclusion

Conclusion

Nos calculs, ils ont effectués 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 PBE sol)

Ce travail consistait à étudier les propriétés structurales telles que le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivé ainsi que l'énergie totale d'équilibre, et les propriétés électroniques (la structure de bandes, la densité d'états), et les propriétés magnétiques (le moment magnétique et les interaction d'échanges) des composés $\text{Sm}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ ($\text{X} = \text{Mn}, \text{Fe}$ et Co).

Nous avons trouvé que le paramètre de réseau pour les composés $\text{Sm}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ ($\text{X} = \text{Mn}, \text{Fe}$ et Co), diminue lorsque les électrons des états 3d de l'atome inséré augmente et qui accompagné avec une augmentation du module de compressibilité (B).

Concernant les structures de bandes d'énergie calculées dans le cadre de l'approximation GGAPBE sol, nous avons constaté que $\text{Sm}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ ($\text{X} = \text{Mn}, \text{Fe}$ et Co) présentent dans différents caractères :

- les composés $\text{Sm}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$ et $\text{Sm}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$ présentent des chevauchements entre les bandes valences et les bandes de conduction à la température 0K, cette transition d'électron prouve que les composés étudiés sont des métaux.
- Les structures électroniques de composé $\text{Sm}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}$ montrent un comportement demi-métallique ferromagnétique d'après leur spin majoritaire de caractère métallique et leur spin minoritaire de caractère semi-conducteur ce qui conduisant un comportement demi-métallique

Nous avons calculons les moments magnétiques locaux de chaque atome ainsi que le moment magnétique total pour chaque composé, nous remarquons que la contribution de l'atome Sm est majeure que celle de l'atome X ($\text{X} = \text{Mn}, \text{Fe}$ et Co) au niveau de Fermi, tandis que moment magnétique total de l'atome Manganèse est $21.37 \mu_B$ donc le magnétisme s'appartient de cette atome.

On remarque que la constante d'échange $N_0\beta$ est négative, alors que la constante d'échange $N_0\alpha$ est positive pour toutes les concentrations. Ceci révèle que les états de caractère p de spin down et de spin up correspondant à un échange apparent ferromagnétique et le spitting entre BV de spin dn et l'état localisé de spin up correspond un échange frottement antiferromagnétique.

Conclusion

Cette étude pourrait être un prélude pour une investigation plus complète, qui concernerait future applications des composés $\text{Sm}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{O}$ ($\text{X} = \text{Mn}, \text{Fe et Co}$) dans le domaine de la Spintronique .

المخلص:

تأثير الشوائب على الخصائص الفيزيائية لـ SmO

تكمن أهمية هذه الدراسة في تعميق دراسة الخصائص التركيبية والإلكترونية والمغناطيسية لأكسيد السماريوم المشبع بعناصر الانتقال Mn، Fe، Co في إطار **DFT**. تم إجراء الحسابات باستخدام حسابات المبدأ الأول و عولجت النظرية الوظيفية للكثافة وإمكانية التبادل والارتباط بالتقريب **GGA-PBEsol**. نلاحظ تناقص ثابت الشبكة للمركب **Sm_{0.75}X_{0.25}O** عند المرور من Mn ثم Co إلى Fe بينما يزداد معامل الانضغاط. حيث ان تثبت حالات الدوران أن المركبات **Sm_{0.75}Mn_{0.25}O** و **Sm_{0.75}Fe_{0.25}O** تظهر طابعًا معدني بينما يُظهر **Sm_{0.75}Co_{0.25}O** طابعًا نصف معدنيًا لذلك نستنتج أنه يمكن إدخال **Sm_{0.75}X_{0.25}O** في مجال تطبيقات سبين إلكترونيك

Effet des impuretés sur les propriétés physique de SmO

Résumer :

L'intérêt cette étude est d'approfondir l'étude des propriétés structurales, électroniques et Magnétiques d'Oxyde de Samarium dopé aux éléments de transition Mn, Fe, Co. Les calculs ont été effectués en utilisant les calculs de premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité et le potentiel d'échange et corrélation était traité par approximation **GGA-PBEsol**. Le constant de réseau pour les composés **Sm_{0.75}X_{0.25}O** (**X= Mn, Fe et Co**) diminue lors du passage par **Mn → Fe → Co** tandis que le module de compressibilité augmente. Les états des spins prouvent que les composées **Sm_{0.75}Mn_{0.25}O**, et **Sm_{0.75}Fe_{0.25}O** présentent un caractère métallique tandis que **Sm_{0.75}Co_{0.25}O** présente un caractère demi- métallique. Nous concluons donc ces **Sm_{0.75}X_{0.25}O** peuvent être inclus dans le domaine des applications spintronique

Mot clé : DFT, semi-conducteur, structures de bandes, densité d'états(DOS), Wien2K.

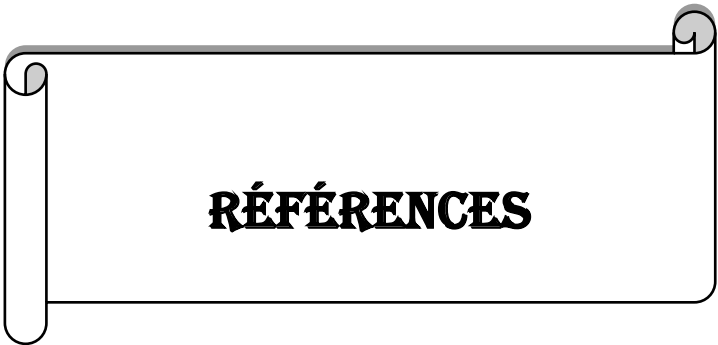
Effect of impurities on the physical properties of SmO

Abstract:

The interest of this study is to deepen the study of the structural, electronic and magnetic properties of Samarium Oxide doped with the transition elements Mn , Fe , Co within the framework of the DFT The calculations were carried out using the calculations of first principle of the theory of the functional of the density and the potential of exchange and correlation was treated by approximation GGA-PBEsol. The lattice constant for compounds $\text{Sm}_{0.75} \text{X}_{0.25} \text{O}$ (X= Mn, Fe and Co) decreases when passing through Mn \rightarrow Fe \rightarrow Co while the modulus of atoms while the bulk modulus increases. The spin states prove that the compounds $\text{Sm}_{0.75} \text{Co}_{0.25} \text{O}$ exhibit a half-metallic character while $\text{Sm}_{0.75} \text{Fe}_{0.25} \text{O}$ and $\text{Sm}_{0.75} \text{Mn}_{0.25} \text{O}$ exhibits a metallic character

We therefore conclude that $\text{Sm}_{0.75} \text{X}_{0.25} \text{O}$ can be included in the field of spintronics applications

Key words : DFT, semiconductor, band structures, density of states (DOS), Wien2K.



Références Bibliographie

- [1] Jonathan Wood, « *The top ten advances in materials science* », *Materials Today*, vol. 11, n^{os} 1-2 19 décembre 2007, p. 40-45
- [2] Des ondes de spin pour l'électronique, Dossier Pour la Science n°79, avril-juin 2013
- [3] Editorial du journal nature (2017)
- [4] Concepcion Cascales, Patrick Maestro, Pierre-Charles Porcher, Regino Saez Puche, (consulté le 16 mars 2015)
- [5] C. Zhanheng, "Global Rare Earth Resources and Scenarios of Future Rare Earth Industry", *Journal of rare earth*, vol. 29, n° 1, janvier 2011.
- [6] PHYSICAL REVIEW B 95, 125111 (2017)
- [7] BY F. H. EL LINGER^ AND w. H. ZACHARIASEN' RECE~VED JULY 10, 1953
- [8] K. Y. Ahn and M. W. Shafer, *J. Appl. Phys.* 41, 1260 (1970)
- [9] *Journal of physics: condensed matter*, 14(11), 2717.
- [10] Segall, M. D., Lindan, P. J., Probert, M. A., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Clark, S. J., & Payne, M. C. (2002). First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of physics: condensed matter*, 14(11), 2717.
- [11] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- [12] BY H. A. EICK,~ N. C. BAENZIGER AND I., EYRINC, RECEIVED MAY 14, 1956
- [13] Stöcker, H., Jundt, F., & Guillaume, G. (2017). *Toute la physique: cours*. Dunod
- [1] Jonathan Wood, « *The top ten advances in materials science* », *Materials Today*, vol. 11, n^{os} 1-2, 19 décembre 2007, p. 40-45 ([lire en ligne](#) [\[archive\]](#)).
- [2] [Les 100 dates les plus importantes en science des matériaux](#) [\[archive\]](#)
- [3] [Site officiel d'éco-emballages](#) [\[archive\]](#).
- [4] *Carton* n° 9, janvier-février 2012, p. 41–44 .
- [5] [Semiconductors on NSM](#) [\[archive\]](#), [Institut physico-technique Ioffe](#) (archives).

Références Bibliographiques

- [6] [Interactive Product Simulations on Your PC!: Semiconductor Equipment and Processes \[archive\]](#), sur *e-try.com*.
- [7] Francois Francis Bus, *L'époque où les puces font leurs lois : histoire des semi-conducteurs vécue de chez Texas Instruments*, Books on demand 2020 .
- [8] Sylvain Kahn et Laure Birckel, « [Les terres rares en cartes et dans la presse : un marché stratégique](#) », février 2012 (mis à jour en janvier 2016).
- [9] Greg Tallents, *X-Ray lasers GL/L11809 [archive]*, University of York, Physics
- [10] Alain Lévêque et Patrick Maestro, *Techniques de l'ingénieur, Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique, Terres rares*, réf. J6630, 1993.
- [11] Charles E. Lambert, « Lanthanide Series of Metals », dans *Encyclopedia of Toxicology (Second Edition)*, Elsevier, 1^{er} janvier 2005, 2^e éd. (ISBN 978-0-12-369400-3), p. 691–694, extrait / 1^{re} page]
- [12] <https://sagascience.com>
- [13] Entrée « [sous-oxyde](#) » [archive] [html], sur *Dictionnaires de français (en ligne)*, Larousse (consulté le 14 mai 2016)
- [14] « [Magnésium et laser solaire pour produire de l'hydrogène](#) » [archive], sur *energiein.e-monsite.com* (consulté le 2 décembre 2015)
- [14] Carbo-réduction d'oxydes métalliques par voie solaire concentrée pour la production de carburant solide », [PROMES-CNRS](#), 27 mai 2015 C. PIJOLAT SPIN / ENSMSE, 158 cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne
- [15] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Dopage_\(semi-conducteur\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Dopage_(semi-conducteur))
- [16] PHYSICAL REVIEW B 95, 125111 (2017) .
- [17] N. Taguchi. Japanese Patent, [S45-38200], 1962.
- [18] <https://sagascience.com/mendeleiev/samarium>
- [19] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Oxygène> .
- [20] <https://www.lenntech.fr/periodique/elements/co.htm>
- [21] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Manganèse>
- [22] https://www.doctissimo.fr/html/nutrition/vitamines_mineraux/fer.htm
- [1] https://fr.wikipedia.org/wiki/Physique_de_la_matière_condensée
- [2] <https://www.cairn.info/la-longue-histoire-de-la-matiere--9782130589051-page-17.htm>

Références Bibliographie

- [3] <http://dspace.univ-msila.dz>
- [4] <https://teleensm.ummtto.dz>
- [5] https://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9orie_de_la_fonctionnelle_de_la_densité
- [6] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87457 (1927)
- [7] W. Kohn L. J. Sham, Phys. Rev. 136, B1133 (1965)
- [8] https://uel.unisciel.fr/chimie/strucmic/strucmic_ch06/co/apprendre_01_3.html
- [9] <https://www.inc.cnrs.fr/fr/cnrsinfo/born-oppenheimer-ne-releve-plus-de-lapproximation>
- [10] <https://lcpmr.cnrs.fr/sites/default/files/LC371-2019-part7.pdf>
- [11] https://fr.wikipedia.org/wiki/Approximation_de_Born-Oppenheimer
- [12] https://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9thode_de_Hartree%E2%80%93Fock
- [13] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [14] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971)
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [16] J. C. Slater. Wave functions in a Periodic Potential. Phys. Rev., 51:846, 1937.
- [17] http://www.physique-quantique.wikibis.com/methode_de_hartree-fock.php
- [18] http://www.physique-quantique.wikibis.com/theorie_de_la_fonctionnelle_de_la_densite.php
- [19] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A 1133 (1965).
- [20] P. M. Marcus. Int. J. Quant. Chem. Symp. 1, (1967) 567.
- [21] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 34, 13244, (1992)
- [22] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865, (1996).
- [23] Y. Zhang et W. Yang, Phys. Rev. Lett. 80, 890, (1998)
- [24] E. Betranhandy, Proposition et études ab initio des stabilités relatives de nouveaux matériaux par géométrie structural Modélisation des propriétés physico-chimiques, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France, 2005.
- [25] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46 (1992) 5849.
- [26] J. C. Slater, Phys. Rev, 51, 846 (1937).
- [27] P. Blaha, D. J. Singh, P. I. Sorantin and K. Schwarz, Phys. Rev. B 46 (1992) 1321.
- [28] S. Blügel and G. Bihlmayer. Full-Potential Linearized Augmented Plane wave
- [29] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46 (1992) 5849.
- [30] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42 (1990) 8858.
- [31] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43 (1991) 1441.

Références Bibliographie

- [32]] P. Blaha, K.Schwarz, P.Sorantin, and S.B. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59,399(1990)
- [1] Hohenberg, P, Kohn, W. Phys. Rev. 136, B864–871 (1964)
- [2] Santana, J.A., Krogel, J.T, Kent, P.R.C, Reboredo, F.A: J. Chem. Phys. 144, 174707 (2016)
- [3] Cinthia, A.J, Piranha, G.S., Rajeswarapalanichamy, R, Iyakutti, K. J. Phys. Chem. Solids 79, 23–42 (2015)
- [4] Liu, L.G, Bassett, W.A. J. Geophys. Res. 77, 4934-4937 (1972)
- [5]https://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9orie_des_bandes
- [6] [Sanvito, S, Ordejon, P, Hill, N.A.: Phys. Rev. B 63, 165206 \(2001\)](#)
- [5] UCHIDA, KAMINAGA, FUKUMURA, AND HASEGAWA, PHYSICAL REVIEW B 95, 125111 (2017)
- [6]. H. ELLINGER AND W. H. ZACHARIA